

# **SOLUCIÓN ANALÍTICA PARA OBTENER EL VOLUMEN ÓPTIMO DE UNA SERIE DE REACTORES DE AGITACIÓN CONTINUA DONDE SE EFECTÚA UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN**

## **ANALYTICAL SOLUTION TO OBTAIN THE OPTIMAL VOLUME OF A SERIES OF CONTINUOUS STIRRED TANK REACTORS SUSTAINING A FIRST ORDER REACTION**

**Ignacio Elizalde<sup>1,2</sup>, Román Ramírez<sup>1</sup>, Jorge Ancheyta<sup>1</sup>**

(1) Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), UPALM, Zacatenco, México, D.F. 07738 - México

(2) Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México D.F. 07730 - México  
(e-mail: ielizaldem@gmail.com)

*Recibido: 12/11/2012 - Evaluado: 22/01/2013 - Aceptado: 19/02/2013*

### **RESUMEN**

Se ha desarrollado un procedimiento analítico para determinar el tamaño óptimo de CSTRs que operan de forma isotérmica e isobárica en serie donde se efectúa una reacción de primer orden a densidad constante. El procedimiento requiere de la concentración del reactivo a la entrada del primer reactor y a la salida del último reactor; también se requiere de la continuidad de la función de la rapidez de reacción con la conversión ya que ésta cambia de un reactor a otro. El método de optimización involucra el cálculo de concentraciones intermedias en lugar de su estimación como lo requiere el procedimiento gráfico previamente reportado. Asimismo el procedimiento reportado en esta contribución es válido para cualquier número de reactores. Bajo las restricciones impuestas el método predice que todos los reactores deben tener el mismo tamaño para minimizar el volumen total del sistema.

### **ABSTRACT**

An analytical procedure for determining the optimum size of CSTR in series operating under isothermal and isobaric conditions sustaining first order reaction at constant density has been developed. The procedure requires the concentration of reactant at the entrance of the first reactor and at the outlet of the last reactor; it is also required the continuity of reaction rate as function of conversion, due to the later changes from one reactor to another. The optimization method involves the calculation of intermediate concentrations instead of their estimation, as it is done by graphical solution reported previously. Also, the procedure reported in this contribution is valid for any reactor number. Under these circumstances the method predicts that all reactors must have the same size in order to minimize the total volume of the system.

Palabras clave: solución analítica; serie de CSTRs; minimización del volumen de reactores; reacción de primer orden

Keywords: Analytical solution; CSTR in series; reactor volume minimization; first order reaction

## INTRODUCCIÓN

La descripción detallada de reactores químicos reales consiste en la selección apropiada de un modelo matemático que represente el fenómeno químico que ocurre en el reactor y por supuesto los procesos de transporte involucrados si existen varias fases, por ejemplo en los reactores heterogéneos. Para reacciones comerciales bien definidas varios parámetros cinéticos y de transporte están establecidos junto con el modelo del reactor, por ejemplo para reacción de oxidación de SO<sub>2</sub> y la producción de amoníaco (Hong *et al.*, 1997; Dashi *et al.*, 2006). Estas reacciones son sólo ocasionalmente sujetas de estudio para mostrar ventajas marginales de algún refinamiento de la solución del modelo o la inclusión de algún parámetro termodinámico o de transporte de reciente obtención, así como de alguna modificación del proceso.

A pesar de los avances en modelado de reactores reales, éstos no se han utilizado en la práctica cotidiana del Ingeniero Químico, ya que en muchos casos el número de parámetros es grande y su determinación es tan compleja que se termina por desechar el modelo detallado y se usa uno compatible con el nivel de experimentación al cual se tiene acceso, que en la mayoría de ocasiones sólo son las condiciones de operación y la cinética aparente. Más aún los modelos completos sólo son guías para explicar ciertas desviaciones del modelo ideal. Incluso muchos reactores reales tienen gran cantidad de aditamentos que hacen que su desempeño sea parecido al de un sistema ideal y por ende su complejidad matemática se reduce drásticamente a la par que se permite el estudio de la influencia de variables primarias de operación sobre la distribución de productos.

Por otro lado, existen reacciones de importancia comercial como el hidrot ratamiento de fracciones de petróleo y de aceites crudos (Marafi *et al.*, 2010) así como de biocombustibles (por ejemplo Vujicic *et al.*, 2010) cuyo estudio requiere aún de mucho empirismo debido a la complejidad de estas mezclas y por lo tanto de las reacciones y los procesos de transporte involucrados. En estos casos es preferible la selección de un modelo del sistema de reacción relativamente simple, es decir cinética de ley de potencias, densidad constante y modelo de reactor ideal como flujo en pistón o tanque agitado continuo (Mederos *et al.*, 2009). Este sistema se usa para estudios preliminares e incluso de alcance comercial dentro de un intervalo reducido de las variables de operación. Por otro lado, los reactores heterogéneos empleados para el modelado de sistemas complejos no siempre son fáciles de resolver, es especial en lo que se refiere a los procesos de transferencia de materia entre el fluido y la partícula. En ocasiones dichos procesos de transferencia se simulan con arreglos de reactores ideales (Mederos *et al.*, 2009). De los párrafos anteriores puede inferirse que el empleo apropiado de los modelos de reactores ideales para simular reactores reales es tema de actualidad.

Es práctica común reportar en la literatura el uso de modelos de reactores ya empleados para reacciones particulares únicamente cambiando las condiciones de operación y rara vez se lleva a cabo un estudio fundamental de modelos o arreglos de reactores (Mederos *et al.*, 2009).

Un tema de interés en modelado de reactores es el de la minimización del volumen total de un sistema de reactores en serie. Levenspiel (1999), ha estudiado la minimización del volumen total de una serie de reactores continuos de tanque agitado (CSTRs) donde se efectúa una reacción de primer orden a densidad constante. Se ha sugerido la solución gráfica para dos y tres tanques en serie. De estos resultados se deduce que el volumen mínimo del sistema de dos reactores ocurre cuando éstos son de igual tamaño. El uso del método gráfico para más de dos reactores presenta algunas inconveniencias debido que al graficar las áreas que corresponden a cada reactor la lectura de las conversiones intermedias es inexacta. Un método analítico para resolver este problema es necesario y es tal el objetivo del presente trabajo.

En esta contribución se reporta un método analítico que generaliza el método para hallar el volumen mínimo de  $n$ -CSTRs donde se efectúa una reacción cuya cinética es de primer orden a densidad constante sin necesidad de recurrir al método gráfico. El caso de cinéticas de otro tipo requiere de la solución numérica y por lo tanto no se abordará en este estudio.

## DESARROLLO DEL MÉTODO

Se realizaron las siguientes suposiciones:

- La densidad de la mezcla de reacción permanece sin cambio.
- La reacción es de primer orden, unimolecular e irreversible.
- No ocurre reacción entre reactores sino exclusivamente en ellos.
- La serie de reactores opera de forma isotérmica e isobárica.
- Los reactores se comportan idealmente como CSTRs.

La ecuación de diseño para el reactor  $i$ -ésimo en un arreglo de CSTRs en serie está dada por:

$$\tau_i = \frac{C_{A_{i-1}} - C_{A_i}}{(-r_A)_i} \quad (1)$$

Donde  $C_{A_{i-1}}$  se refiere a la concentración del reactante a la entrada del CSTR,  $C_{A_i}$  es la concentración de salida de dicho reactor,  $\tau_i$  es su respectivo espacio-tiempo. Conocida la concentración de entrada y salida de  $A$  al sistema la minimización del volumen total de los reactores conectados en serie puede realizarse encontrando las concentraciones intermedias óptimas para este propósito.

Se asume que la cinética tiene la forma siguiente:

$$(-r_A)_i = k C_{A_i} \quad (2)$$

Donde el coeficiente de rapidez de reacción es el mismo en todos los reactores por la condición de isothermicidad del sistema de reacción.

## DOS CSTRs EN SERIE

Para un sistema que consiste de dos CSTRs en serie las ecuaciones de diseño se tiene el siguiente resultado (Green, 2007). Para el primer reactor:

$$\tau_1 k = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{C_{A_1}} \quad (3)$$

Y para el segundo reactor,

$$\tau_2 k = \frac{C_{A_1} - C_{A_2}}{C_{A_2}} \quad (4)$$

Donde en ambos casos se ha agrupado el espacio-tiempo con el coeficiente de rapidez de reacción.

El espacio-tiempo total de los dos reactores está dado por:

$$\tau_t k = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{C_{A_1}} + \frac{C_{A_1} - C_{A_2}}{C_{A_2}} \quad (5)$$

Donde

$$\tau_t = \tau_1 + \tau_2 \quad (6)$$

Tomando la primera derivada con respecto a la concentración intermedia del reactivo  $A$  ( $C_{A1}$ ):

$$k \frac{d\tau_t}{dC_{A1}} = \frac{-C_{A1} - C_{A0} + C_{A1}}{C_{A1}^2} + \frac{1}{C_{A2}} = -\frac{C_{A0}}{C_{A1}^2} + \frac{1}{C_{A2}} \quad (7)$$

Para minimizar el volumen total de los reactores se impone la condición  $d\tau_t / dC_{A1} = 0$ . De esta manera, igualando la Ec. (7) a cero y resolviendo para  $C_{A1}$  se tiene:

$$C_{A1}^* = \sqrt{C_{A0} C_{A2}} \quad (8)$$

Donde el superíndice (\*) significa el valor óptimo de la concentración intermedia de  $A$  que produce el mínimo del volumen del reactor. Por lo tanto el espacio-tiempo óptimo de cada reactor puede calcularse de la siguiente manera:

$$\tau_1 k = \frac{C_{A0} - C_{A1}^*}{C_{A1}^*} \quad (9)$$

$$\tau_2 k = \frac{C_{A1}^* - C_{A2}}{C_{A2}} \quad (10)$$

Multiplicando la Ec. (10) por  $C_{A1}^*$  se obtiene:

$$\tau_2 = \frac{C_{A1}^* - C_{A2}}{C_{A2}} \frac{C_{A1}^*}{C_{A1}^*} = \frac{(C_{A1}^*)^2 - C_{A2} C_{A1}^*}{C_{A2} C_{A1}^*} \quad (11)$$

Usando la Ec. (8) para simplificar la Ec. (11) se obtiene el siguiente resultado:

$$\tau_2 k = \frac{C_{A0} - C_{A1}^*}{C_{A1}^*} \quad (12)$$

El lado derecho de la Ec. (12) es el mismo que el de la Ec. (9). A partir de este resultado se concluye que ambos reactores deben tener el mismo volumen. Tomando la segunda derivada de la Ec. (7) y evaluando en el valor óptimo de la concentración intermedia:

$$\left. \frac{d^2(\tau_t k)}{dC_{A1}^2} \right|_{C_{A1}=C_{A1}^*} = \frac{2C_{A0}}{(C_{A1}^*)^3} \quad (13)$$

De la Ec. (13) se deduce que para algún valor de la conversión intermedia  $C_{A1}$  ( $C_{A1} > 0$ ) la segunda derivada debe ser positiva y por lo tanto se verifica que la conversión óptima calculada a partir de la Ec. (7) permite minimizar el volumen total del sistema de dos reactores en serie según los criterios presentados por Marsden y Tromba (2011).

### TRES CSTRs EN SERIE

El espacio-tiempo total para tres reactores conectados en donde se efectúa la reacción de primer orden a densidad constante puede calcularse de la siguiente manera:

$$\tau_t k = \sum_{i=1}^3 \tau_i k = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A1}} + \frac{C_{A1} - C_{A2}}{C_{A2}} + \frac{C_{A2} - C_{A3}}{C_{A3}} \quad (14)$$

Tomando la derivada parcial con respecto a las concentraciones intermedias de A:

$$\frac{\partial}{\partial C_{A1}} \tau_t k = -\frac{C_{A0}}{C_{A1}^2} + \frac{1}{C_{A2}} \quad (15)$$

$$\frac{\partial}{\partial C_{A2}} \tau_t k = -\frac{C_{A1}}{C_{A2}^2} + \frac{1}{C_{A3}} \quad (16)$$

Igualando a cero las Ecs. (15) y (16) y resolviendo para las concentraciones intermedias óptimas:

$$C_{A1}^* = \sqrt{C_{A0} C_{A2}} \quad (17)$$

$$C_{A2}^* = \sqrt{C_{A1} C_{A3}} \quad (18)$$

Reemplazando los resultados de las Ecs. (17) y (18) en las ecuaciones de diseño de los tres reactores con la finalidad de calcular el espacio-tiempo individual se obtienen los siguientes resultados:

$$\tau_1 k = \frac{C_{A0} - C_{A1}^*}{C_{A1}^*} \quad (19)$$

$$\tau_2 k = \frac{C_{A1}^* - C_{A2}^*}{C_{A2}^*} \frac{C_{A1}^*}{C_{A1}^*} = \frac{C_{A0} - C_{A1}^*}{C_{A1}^*} \quad (20)$$

$$\tau_3 k = \frac{C_{A2}^* - C_{A3}}{C_{A3}} \frac{C_{A2}^*}{C_{A2}^*} = \frac{C_{A1}^* - C_{A2}^*}{C_{A2}^*} \quad (21)$$

A partir de estos resultados se observa que las tres expresiones del lado derecho son idénticas, es decir, el volumen de los tres tanques es igual. Con la finalidad de probar que estos resultados conducen a un mínimo en el volumen total del sistema de reactores, se calcula la matriz hessiana. Primeramente se obtienen las segundas derivadas parciales iteradas con respecto a  $C_{A1}$  y  $C_{A2}$ :

$$\frac{\partial^2}{\partial C_{A1}^2} (\tau_t k) = \frac{2C_{A0}}{C_{A1}^3} \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial C_{A2}^2} (\tau_t k) = \frac{2C_{A1}}{C_{A2}^3} \quad (23)$$

Mientras que la derivada parcial mixta está dada por la Ec. (24):

$$\frac{\partial^2}{\partial C_{A2} \partial C_{A1}} (\tau_t k) = -\frac{1}{C_{A2}^2} \quad (24)$$

Por lo tanto la matriz hessiana evaluada en las concentraciones óptimas halladas arriba se escribe de la siguiente manera:

$$H_{2 \times 2} = \begin{pmatrix} \frac{2C_{A0}}{(C_{A1}^*)^3} & -\frac{1}{(C_{A2}^*)^2} \\ -\frac{1}{(C_{A2}^*)^2} & \frac{2C_{A1}^*}{(C_{A2}^*)^3} \end{pmatrix} \quad (25)$$

Usando la Ec. (17) y después de algunos arreglos algebraicos, el determinante de la hessiana ( $H_{2 \times 2}$ ) se transforma en:

$$|H_{2 \times 2}| = \frac{3}{(C_{A2}^*)^4} \quad (26)$$

Donde el primer elemento de la matriz hessiana (su determinante) está dado por:

$$h_{11} = \frac{2}{C_{A1}^* C_{A2}^*} \quad (27)$$

Debido a que las concentraciones intermedias óptimas ( $C_{A1}^*, C_{A2}^*$ ) son ambas positivas también lo son las Ecs. (26) y (27) así que el punto crítico define un mínimo en el volumen total (de los tres CSTRs).

### GENERALIZACIÓN DEL PROCEDIMIENTO PARA $n$ -CSTRs EN SERIE

El espacio-tiempo total de  $n$  reactores continuos de tanque agitado donde se lleva a cabo la reacción de primer orden a densidad constante se calcula con la siguiente expresión:

$$\tau_t k = \sum_{i=1}^n \tau_i k = \sum_{i=1}^n \frac{C_{A_{i-1}} - C_{A_i}}{C_{A_i}} \quad (28)$$

Tomando las derivadas parciales con respecto a la  $i$ -ésima concentración intermedia de A:

$$\frac{\partial}{\partial C_{A_i}} (\tau_t k) = 0 + \dots + 0 + \frac{-C_{A_{i-1}}}{C_{A_i}^2} + \frac{1}{C_{A_{i+1}}} + 0 + \dots + 0 \quad (29)$$

Para  $i=1,2,3,\dots,n-1$  donde  $n$  es el número de tanques.

La Ec. (29) se iguala a cero y se resuelve para las concentraciones intermedias:

$$C_{A_i}^* = \sqrt{C_{A_{i-1}} C_{A_{i+1}}} \quad (30)$$

Sustituyendo este resultado en cada ecuación de diseño de reactor, el espacio tiempo del reactor  $i$ -ésimo es por lo tanto:

$$\tau_i k = \frac{C_{A_{i-1}}^* - C_{A_i}^*}{C_{A_i}^*} \quad (31)$$

Siguiendo el procedimiento empleado en las Ecs. (19)-(21) se obtiene el resultado siguiente:

$$\tau_i k = \frac{C_{Ai-1}^* - C_{Ai}^*}{C_{Ai}^*} \frac{C_{Ai-1}^*}{C_{Ai-1}^*} = \frac{(C_{Ai-1}^*)^2 - C_{Ai}^* C_{Ai-1}^*}{C_{Ai}^* C_{Ai-1}^*} \quad (32)$$

Lo cual se reduce a:

$$\tau_i k = \frac{C_{Ai-2}^* - C_{Ai-1}^*}{C_{Ai-1}^*} \quad (33)$$

Puesto que el lado derecho de la Ec. (32) corresponde a  $\tau_{i-1} k$  entonces:

$$\tau_{i-1} k = \frac{C_{Ai-2}^* - C_{Ai-1}^*}{C_{Ai-1}^*} \frac{C_{Ai-2}^*}{C_{Ai-2}^*} = \frac{C_{Ai-3}^* - C_{Ai-2}^*}{C_{Ai-2}^*} \quad (34)$$

Mientras que el lado derecho de la Ec. (34) corresponde a  $\tau_{i-2} k$ . Siguiendo este procedimiento puede concluirse que:

$$\tau_i k = \tau_{i-1} k = \dots = \tau_1 k \quad (35)$$

Esto es, todos los tanques deben tener el mismo tamaño para que el volumen del sistema sea óptimo. Con la finalidad de dar una prueba concluyente de que último resultado conduce a un mínimo se calculan las segundas derivadas parciales iteradas:

$$\frac{\partial^2}{\partial C_{Ai}^2} (\tau_i k) = \frac{2C_{Ai-1}^*}{C_{Ai}^3} \quad (36)$$

Para las derivadas mixtas se tiene:

$$\frac{\partial^2}{\partial C_{Ai} C_{Ai+1}} (\tau_i k) = -\frac{1}{C_{Ai+1}^2} \quad (37)$$

Para  $i=1,2,3,\dots,n-1$

La correspondiente matriz hessiana ( $H_{(n-1) \times (n-1)}$ ) está definida por la Ec. (38).

La matriz dada en la Ec. (38) está definida positivamente de acuerdo con (Gilbert, 1991) quien argumenta que:

“Una matriz simétrica está definida positivamente sí y sólo sí todos sus menores principales (las submatrices  $k$  formadas de los primeros  $k$ -ésimo renglones y columnas) son todos positivos”.

Con la finalidad de probar que la matriz hessiana evaluada en las concentraciones intermedias óptimas de  $A$  está definida positivamente, la hessiana (Ec. 38) se transforma a una matriz triangular superior mediante la supresión de los elementos por debajo de la diagonal principal por medio de eliminación Gaussiana. Como resultado de la transformación se obtiene la diagonal principal y la subdiagonal que está por encima de la principal.

$$\begin{pmatrix}
 \frac{2C_{A0}}{C_{A1}^3} & \frac{-1}{C_{A2}^2} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 \frac{-1}{C_{A2}^2} & \frac{2C_{A1}}{C_{A2}^3} & \frac{-1}{C_{A3}^2} & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 0 & \frac{-1}{C_{A3}^2} & \frac{2C_{A2}}{C_{A3}^3} & \frac{-1}{C_{A4}^2} & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & 0 \\
 0 & \dots & 0 & \frac{-1}{C_{Ai}^2} & \frac{2C_{Ai-1}}{C_{Ai}^3} & \frac{-1}{C_{Ai+1}^2} & 0 & \dots & 0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \frac{-1}{C_{An-3}^2} & \frac{2C_{An-3}}{C_{An-3}^3} & \frac{-1}{C_{An-2}^2} & 0 \\
 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 & \frac{-1}{C_{An-2}^2} & \frac{2C_{An-2}}{C_{An-2}^3} & \frac{-1}{C_{An-1}^2} \\
 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{C_{An-1}^2} & \frac{2C_{An-1}}{C_{An-1}^3}
 \end{pmatrix} \quad (38)$$

En la Ec. (38)  $i$  es el  $i$ -ésimo renglón de la matriz hessiana.

Los elementos de la diagonal principal ( $D$ ) de la Ec. (38) son:

$$D = \left[ \frac{2}{C_{A1}^* C_{A2}^*}, \frac{3}{2C_{A2}^* C_{A3}^*}, \frac{4}{3C_{A3}^* C_{A4}^*}, \dots, \frac{i+1}{iC_{Ai}^* C_{Ai+1}^*}, \dots, \frac{n-2}{(n-3)C_{An-3}^* C_{An-2}^*}, \frac{n-1}{(n-2)C_{An-2}^* C_{An-1}^*}, \frac{n}{(n-1)C_{An-1}^* C_{An}^*} \right] \quad (39)$$

Mientras que la subdiagonal por encima de la diagonal principal está dada por:

$$\left[ \frac{-1}{(C_{A2}^*)^2}, \frac{-1}{(C_{A3}^*)^2}, \frac{-1}{(C_{A4}^*)^2}, \dots, \frac{-1}{(C_{Ai+1}^*)^2}, \dots, \frac{-1}{(C_{An-2}^*)^2}, \frac{-1}{(C_{An-1}^*)^2} \right] \quad (40)$$

Entonces el determinante de la hessiana de la matriz puede calcularse fácilmente a partir de la Ec. (39):

$$|H_{n-1 \times n-1}| = \frac{n}{C_{A1}^* C_{An}^* \prod_{j=2}^{n-1} (C_{Aj}^*)^2} \quad (41)$$

Cada determinante de los menores principales puede calcularse usando la Ec. (41) como puede verificarse para los casos de  $n=2$  y  $3$  de donde pueden obtenerse las Ecs. (13) y (26), respectivamente

Se observa claramente en la Ec. (41) que el determinante de cada menor así como el determinante del primer elemento son positivos, asegurando que el mínimo de la Ec. (28) cuyos valores óptimos de concentraciones intermedias están dadas por la Ec. (30). El resultado anterior es válido si se considera que en el paso de un reactor al siguiente no hay cambio en la concentración o dicho de otra manera la concentración disminuye de forma continua con el espacio-tiempo el cual se incrementa continuamente debido a la disposición de reactores.



El desarrollo matemático aquí presentado sobre reactores químicos ideales si bien es sencillo y se aplica a casos ideales, permite extender trabajos anteriores (Levenspiel, 1999) y visualizar aún más el desempeño de sistemas de reactores en serie que podrían aplicarse como aproximación para modelar sistemas de reacción más complejos como por ejemplo para modelar la transferencia de materia fluido-partícula en reacciones catalíticas heterogéneas.

## CONCLUSIÓN

Se desarrolló un método para minimizar el volumen total de un sistema de CSTRs en serie donde se efectúa una reacción de primer orden a densidad constante. Se supuso que la rapidez de reacción varía de forma continua con la conversión y que el sistema opera de forma isotérmica e isobárica. Se formuló la función objetivo que consistió en minimizar el volumen total de los reactores. Se empleó el criterio del valor positivo de cada uno de los principales submenores de la matriz hessiana para probar que la solución encontrada garantiza el mínimo. Se encontró que el volumen total es mínimo para cualquier número de CSTRs en serie siempre que los volúmenes individuales sean iguales entre sí.

## AGRADECIMENTOS

I. Elizalde agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT México) y al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo económico brindado durante el desarrollo de este trabajo.

## REFERENCIAS

1. Dashi, A., Khorsand, K., Marvast, M.A. & Kakavand, M. (2006). Modeling and simulation of ammonia synthesis reactor. *Petrol. Coal*, 48 (2), 15-23.
2. Gilbert, G.T. (1991). Positive definite matrices and Sylvester's criterion. *Amer. Math. Month.*, 98, 44-46.
3. Green, W Jr. (2007), Course materials for 10.37 Chemical and Biological Reaction Engineering, MIT OpenCourseWare (<http://ocw.mit.edu>), Massachusetts Institute of Technology. Downloaded on October, 24, 2012.
4. Hong, R., Li, X., Li, H. & Yuan, W. (1997). Modeling and simulation of SO<sub>2</sub> oxidation in a fixed reactor with periodic flow reversal. *Catal. Today*, 38, 47-58.
5. Levenspiel, O. (1999). Design for single reactions, In *Chemical Reaction Engineering*. 3<sup>rd</sup> edit. John Wiley & Sons, USA.
6. Marafi, A., Stanislaus, A. & Furimsky, E. (2010). Kinetics and modeling of petroleum residues hydroprocessing. *Catal. Rev.*, 52 (2) 204-324.
7. Marsden, J.E. & Tromba, A. (2011). Vector Calculus. 6th Edit. WH Freeman, USA, 676 pages.
8. Mederos, F.S., Elizalde, I. & Ancheyta, J. (2009). Steady-state and dynamic reactor models for hydrotreating of oil fractions: A review. *Catal. Rev.*, 51 (4) 485-607.
9. Vujicic, Dj., Comic, D., Zarubica, A., Micic, R. & Boskovic, G. (2010). Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel*, 89, 2054-2061.

