

Analysis of periodic operation of acetic anhydride hydrolysis in a continuous stirred tank reactor by a first-harmonic balance

Rolando Zenteno-Catemaxca^{1*}, Roel Hernandez-Rodríguez², Miguel A. Morales-Cabrera¹, Eliseo Hernandez-Martínez^{1**}

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Ver., 91000 México

²División de Ciencias Básicas en Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CD. México., 09340 México

e-mail: *rzentenocatemaxca@gmail.com; *elisehernandez@uv.mx

Abstract: The periodic operation in a CSTR for the hydrolysis of acetic anhydride was studied by a first-harmonic balance approach. Two temperature conditions were evaluated for the system (low and high temperature) and the performance was examined for different periodic signals (i.e., feed concentration, feed temperature and jacket temperature) over a range of frequencies and amplitudes. The first-harmonic balance approach simplified the differential equations model to a set of nonlinear algebraic equations and the nonlinearities, like reaction kinetic, were approximate considering the first bases of the Fourier series. The results showed that the first-harmonic balance estimated the response of the time-average variables (i.e., concentration and reactor temperature) for the periodic operation of the CSTR, and it was possible determine the optimal conditions to improve performance of the acetic anhydride hydrolysis.

Key words: Periodic operation, first harmonic balance, numeric simulation, chemical reactors

1. INTRODUCCIÓN

La operación periódica (OP) se ha estudiado durante las últimas décadas, como una alternativa para la mejora del desempeño de diferentes procesos químicos, como reactores químicos, biorreactores, procesos de adsorción entre otros (Zhai et al., 2017; Hernández et al., 2011; Ajbar, 2011; Mutavdžin et al., 2013; Petkovska, 2010; Ayude et al., 2007; Álvarez et al., 2012). La OP consiste en que un sistema estable es perturbado periódicamente mediante la modulación de una o más variables de entrada (e.g., concentración de alimentación, flujo de entrada, temperatura de entrada) con el objetivo de obtener un mejor desempeño promedio en el tiempo (i.e, rendimiento, conversión, concentración), por el efecto de las no linealidades presentes en los procesos. Se han propuesto diversas metodologías para el estudio de la OP tales como el análisis de estados estables relajados o de estados estables cuasi-estacionarios (Silveston, 1998; Bailey, 1973), análisis de criterio- π (Sterman y Ydstie, 1990), así como análisis de respuesta de frecuencia no lineal (NFR) (Petkovska, 2010; Nikolic et al., 2016; Nikolic et al., 2020; Brzic y Petkovska, 2019), los cuales han permitido la evaluación analítica o numérica de diferentes sistemas. Sin embargo, estas metodologías se han limitado a cierto rango de frecuencias o amplitudes, o bien, se trata de técnicas complejas para casos de estudio relativamente simples. Por otro lado, también se abordado el estudio de la OP mediante simulaciones numéricas del modelo del proceso, sin embargo, estas pueden exigir altos tiempos de cómputo para obtener resultados aceptables, sobre todo a bajas frecuencias. En la última década, Petkovska et al., ha propuesto el análisis de la operación periódica de procesos químicos y físicos usando series de Volterra, incorporando conceptos de análisis de frecuencia no lineal y funciones de respuesta de alto orden

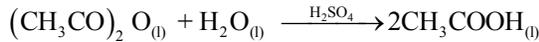
(Petkovska, 2010; Nikolic et al., 2016; Nikolic et al., 2020; Brzic y Petkovska, 2019). Sus resultados indican que la función de respuesta no lineal de segundo orden permite aproximar el desempeño promedio del proceso. No obstante, este enfoque basado sobre series de Volterra puede conducir a significativos errores de aproximación debido a los efectos no lineales que son aproximados mediante series de Taylor.

Por otro lado, considerando que el sistema es perturbado periódicamente, la aproximación de los términos no lineales se puede mejorar si se aproximan mediante las primeras bases de series de Fourier, y asumiendo que las respuestas de salida del proceso siguen funciones periódicas, entonces el modelo se puede reducir a un sistema de ecuaciones algebraicas. Esta propuesta se le conoce como balance de primeros armónicos (BPA). La aplicación del BPA para el estudio de la operación periódica de procesos reactivos ha sido poco reportada, y se ha limitado a procesos simples (Hernandez-Martínez et al., 2011; Álvarez-Ramírez et al., 2012). En este trabajo, presentamos la aplicación del BPA a la hidrólisis de anhídrido acético en un CSTR no isotérmico que exhibe multiplicidad de estados estacionarios. Se consideraron como variables perturbadas la concentración de anhídrido acético de entrada (C_{Ae}), la temperatura de entrada al reactor (T_e) y la temperatura de la camisa de enfriamiento/calentamiento (T_j) y se analizó el rendimiento del proceso mediante la concentración promedio de la salida del reactor (C_A). Los resultados muestran que el BPA permite determinar las condiciones donde el rendimiento del proceso se favorece bajo condiciones de operación periódica.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 Sistema de reacción y modelo del proceso

Como caso de estudio se consideró la reacción de hidrólisis homogénea de anhídrido acético, catalizada por ácido sulfúrico:



La expresión cinética para la hidrólisis catalizada por ácido está dada por (1) (Haldar y Rao, 1991):

$$r_A = \left(1.85 \times 10^{10} C_S \exp \left[\frac{-11243.9}{T} \right] \right) C_A \quad (1)$$

El balance de materia y energía del CSTR es descrito por (2.a) y (2.b), tal que

$$\frac{dC_A}{dt} = \theta (C_{Ae} - C) - r_A \quad (2.a)$$

$$\frac{dT}{dt} = \theta (T_e - T) + \delta r_A - \sigma (T - T_j) \quad (2.b)$$

Los parámetros cinéticos y del modelo para simular el sistema se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros del modelo (Jayakumar et al., 2011).

Parámetro	Valor
C_{Ae}	5M
T_e	20 °C
T_j	20 – 60 °C
θ	0.0015s ⁻¹
σ	0.0021s ⁻¹
δ	15.77Jmol ⁻¹

2.2 Balance de primeros armónicos (BPA)

Para el desarrollo del método de BPA se considera la concentración de alimentación (C_{Ae}) como variable perturbada, tal que

$$C_{Ae}(t) = \langle C_{Ae} \rangle + \sin(\omega t) \quad (3)$$

en el estado estacionario, las respuestas de salida del sistema $C_A(t)$ y $T(t)$ también son periódicas y no lineales. Una importante suposición para implementar el balance de primeros armónicos es que es que al menos, los efectos cualitativos de las no linealidades del sistema, pueden ser representados en término de la dinámica de los primeros armónicos. De esta forma, se propone una solución aproximada para la dinámica de la concentración y la temperatura a la salida del reactor:

$$C_A(t) \approx \langle C_A \rangle + B_C \sin(\omega t + \Phi_C) \quad (3.a)$$

$$T(t) \approx \langle T \rangle + B_T \sin(\omega t + \Phi_T) \quad (3.b)$$

donde $\langle C_A \rangle$ y $\langle T \rangle$ son los valores promedios en el tiempo, B_C y B_T son las amplitudes, y Φ_C y Φ_T son los retrasos de fase. Para

simplificar los desarrollos, introducimos la siguiente notación para las funciones no lineales de (2.a) y (2.b):

$$\psi_1(C, T) = r_A \quad (4.a)$$

$$\psi_2(C, T) = \delta r_A - \sigma (T - T_j) \quad (4.b)$$

Las expresiones obtenidas en (4.a) y (4.b) pueden sustituirse en (2.a) y (2.b) para obtener:

$$\omega B_C \cos(\omega t + \Phi_C) = \theta [\langle C_{Ae} \rangle + A \sin(\omega t) - \langle C_A \rangle - B_C \sin(\omega t + \Phi_C)] - \psi_1 \quad (5.a)$$

$$\omega B_T \cos(\omega t + \Phi_T) = \theta [T_e - \langle T \rangle - B_T \sin(\omega t + \Phi_T)] + \psi_2 \quad (5.b)$$

La aplicación del BPA requiere de la linealidad de la dinámica. De este modo, las no linealidades (4.a) y (4.b) son aproximadas mediante las bases de Fourier. Para simplificar introducimos las siguientes igualdades:

$$\tau_C = \omega t + \Phi_C, \quad \tau_T = \omega t + \Phi_T$$

y se toman en cuenta las bases de Fourier para dos variables del primer armónico $\{1, \sin(\tau_C), \cos(\tau_C), \sin(\tau_T), \cos(\tau_T)\}$. Mediante la aproximación de series de Fourier para dos variables, en término de las bases de Fourier, las no linealidades se pueden expresar como:

$$\psi_i \approx \alpha_i + \beta_{C,i} \sin(\tau_C) + \gamma_{C,i} \cos(\tau_C) + \beta_{T,i} \sin(\tau_T) + \gamma_{T,i} \cos(\tau_T) \quad (6)$$

donde los coeficientes $\{\alpha_i, \beta_{C,i}, \gamma_{C,i}, \beta_{T,i}, \gamma_{T,i}, i=1,2\}$ dependen de los valores promedios en el tiempo $\langle C_A \rangle$ y $\langle T \rangle$ y las amplitudes B_C y B_T . Estos coeficientes, están dados por:

$$\begin{aligned} \alpha_i &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi_i(\langle C_A \rangle + B_C \sin(\tau_C), \langle T \rangle + B_T \sin(\tau_T)) d\tau_C d\tau_T}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\tau_C d\tau_T} \\ \beta_{C,i} &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi_i(\langle C_A \rangle + B_C \sin(\tau_C), \langle T \rangle + B_T \sin(\tau_T)) \sin(\tau_C) d\tau_C d\tau_T}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2(\tau_C) d\tau_C d\tau_T} \\ \gamma_{C,i} &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi_i(\langle C_A \rangle + B_C \sin(\tau_C), \langle T \rangle + B_T \sin(\tau_T)) \cos(\tau_C) d\tau_C d\tau_T}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(\tau_C) d\tau_C d\tau_T} \\ \beta_{T,i} &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi_i(\langle C_A \rangle + B_C \sin(\tau_C), \langle T \rangle + B_T \sin(\tau_T)) \sin(\tau_T) d\tau_C d\tau_T}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2(\tau_T) d\tau_C d\tau_T} \\ \gamma_{T,i} &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi_i(\langle C_A \rangle + B_C \sin(\tau_C), \langle T \rangle + B_T \sin(\tau_T)) \cos(\tau_T) d\tau_C d\tau_T}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(\tau_T) d\tau_C d\tau_T} \end{aligned} \quad (7)$$

Así, las aproximaciones obtenidas de (6), son incorporadas al sistema descrito (5.a) y (5.b) para obtener las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \omega B_C \cos(\omega t + \Phi_C) &= \\ \theta [\langle C_{Ae} \rangle + A \sin(\omega t) - \langle C_A \rangle - B_C \sin(\omega t + \Phi_C)] & \\ - \alpha_1 - \beta_{C,1} \sin(\omega t + \Phi_C) - \gamma_{C,1} \cos(\omega t + \Phi_C) & \\ - \beta_{T,1} \sin(\omega t + \Phi_T) - \gamma_{T,1} \cos(\omega t + \Phi_T) & \end{aligned} \quad (8.a)$$

$$\begin{aligned} \omega B_T \cos(\omega t + \Phi_T) &= \theta [T_e - \langle T \rangle - B_T \sin(\omega t + \Phi_T)] \\ + \alpha_2 + \beta_{C,2} \sin(\omega t + \Phi_C) + \gamma_{C,2} \cos(\omega t + \Phi_C) \\ + \beta_{T,2} \sin(\omega t + \Phi_T) + \gamma_{T,2} \cos(\omega t + \Phi_T) \end{aligned} \quad (8.b)$$

Para obtener expresiones en términos de las bases de Fourier, de los primeros armónicos $\{1, \sin(\omega t), \cos(\omega t)\}$, se utilizan las siguientes identidades trigonométricas:

$$\sin(\omega t + \Phi) = \sin(\omega t) \cos(\Phi) + \cos(\omega t) \sin(\Phi)$$

$$\cos(\omega t + \Phi) = \cos(\omega t) \cos(\Phi) - \sin(\omega t) \sin(\Phi)$$

Luego del desarrollo algebraico de (8.a) y (8.b), se obtienen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} 0 &= \theta [\langle C_{Ae} \rangle - \langle C_A \rangle] - \alpha_1 \\ + \cos(\omega t) &\left[-\omega B_C \cos(\Phi_C) - \theta B_C \sin(\Phi_C) - \beta_{C,1} \sin(\Phi_C) \right] \\ + \sin(\omega t) &\left[\omega B_C \sin(\Phi_C) - \theta B_C \cos(\Phi_C) - \beta_{C,1} \cos(\Phi_C) \right] \\ &+ \gamma_{C,1} \sin(\Phi_C) - \beta_{T,1} \cos(\Phi_T) + \gamma_{T,1} \sin(\Phi_T) + A\theta \end{aligned} \quad (9.a)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \theta [T_e - \langle T \rangle] + \alpha_2 \\ + \cos(\omega t) &\left[-\omega B_T \cos(\Phi_T) - \theta B_T \sin(\Phi_T) - \beta_{C,2} \sin(\Phi_C) \right] \\ + \sin(\omega t) &\left[\omega B_T \sin(\Phi_T) - \theta B_T \cos(\Phi_T) + \beta_{C,2} \cos(\Phi_C) \right] \\ &- \gamma_{C,2} \sin(\Phi_C) + \beta_{T,2} \cos(\Phi_T) - \gamma_{T,2} \sin(\Phi_T) \end{aligned} \quad (9.b)$$

Finalmente, el BPA se logra (9.a) y (9.b), cuando los coeficientes de las bases de Fourier de los primeros armónicos son igualados a cero. Así, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones algebraicas no lineales:

$$\begin{aligned} 0 &= \theta [\langle C_{Ae} \rangle - \langle C_A \rangle] - \alpha_1 \\ 0 &= -\omega B_C \cos(\Phi_C) - \theta B_C \sin(\Phi_C) - \beta_{C,1} \sin(\Phi_C) - \gamma_{C,1} \cos(\Phi_C) \\ &- \beta_{T,1} \sin(\Phi_T) - \gamma_{T,1} \cos(\Phi_T) \\ 0 &= \omega B_C \sin(\Phi_C) - \theta B_C \cos(\Phi_C) - \beta_{C,1} \cos(\Phi_C) + \gamma_{C,1} \sin(\Phi_C) \\ &- \beta_{T,1} \cos(\Phi_T) + \gamma_{T,1} \sin(\Phi_T) + A\theta \end{aligned} \quad (10.a)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \theta [T_e - \langle T \rangle] + \alpha_2 \\ 0 &= -\omega B_T \cos(\Phi_T) - \theta B_T \sin(\Phi_T) - \beta_{C,2} \sin(\Phi_C) + \gamma_{C,2} \cos(\Phi_C) \\ &+ \beta_{T,2} \sin(\Phi_T) + \gamma_{T,2} \cos(\Phi_T) \\ 0 &= \omega B_T \sin(\Phi_T) - \theta B_T \cos(\Phi_T) + \beta_{C,2} \cos(\Phi_C) - \gamma_{C,2} \sin(\Phi_C) \\ &+ \beta_{T,2} \cos(\Phi_T) - \gamma_{T,2} \sin(\Phi_T) \end{aligned} \quad (10.b)$$

Para un sistema que es forzado periódicamente, alrededor de un valor de concentración media, $\langle C_{A,e} \rangle$ y dada una frecuencia ω y una amplitud A , el sistema (10.a-b) debe resolverse simultáneamente con (7), lo que permite obtener los parámetros que caracterizan la respuesta de frecuencia no

lineal del sistema (3.a-b) a la salida del reactor (i.e., $\langle C_A \rangle$, $\langle T \rangle$, B_C , B_T , Φ_C , Φ_T). El sistema de ecuaciones algebraicas no lineales fue resuelto numéricamente mediante un algoritmo en Matlab® por el método de Newton-Raphson. Así mismo, se programó una subrutina para dar solución a los coeficientes en (7) mediante integración numérica del trapecio para dos variables. De forma análoga, se desarrolló el BPA para cuando la T_e y la T_j se forzaron periódicamente. Para seleccionar un intervalo adecuado de las variables a modular periódicamente, se realizó un análisis del calor removido y el calor generado para evaluar la posibilidad de operaciones de riesgo por la presencia de múltiples estados estacionarios.

2.3 Análisis de calor generado y removido

De la simulación directa (SD) tras resolver numéricamente (2.a) y (2.b), se procedió a realizar un análisis sobre el calor removido (Q_r) y el calor generado (Q_g), para identificar las regiones donde el sistema presenta múltiples estados estacionarios (EE). La Fig. 1, presenta los resultados del análisis de calor bajo las condiciones de la Tabla 1.

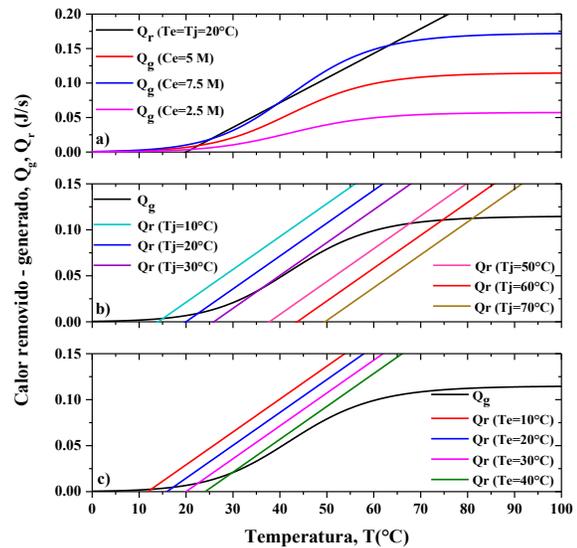


Fig. 1. Análisis del calor removido vs calor generado para la modulación periódica de: a) C_{Ae} , b) T_e y c) T_j .

En la Fig. 1.a se observa que a $T_e=T_j=20^\circ\text{C}$ y $C_{Ae}=7.5\text{M}$, el sistema está expuesto a tres EE: dos a temperaturas extremas (alta y baja) y un EE a temperatura intermedia. Para evitar inestabilidades en la operación del reactor, la modulación de C_{Ae} , deberá presentar amplitudes tal que $A < \langle C_{Ae} \rangle = 5\text{M}$, ya que, de lo contrario se presentaría el caso de no alimentar reactivo al sistema. Se propuso una amplitud máxima de $A=2\text{M}$ para la modulación periódica de C_{Ae} alrededor de un valor medio de $\langle C_{Ae} \rangle = 5\text{M}$, lo que permite evitar la operación con múltiples EE simultáneos, que pongan en riesgo la operación del proceso cuando se module periódicamente. Así mismo, cuando se evaluó los efectos que tiene modificar la T_j (Fig. 1.b), el sistema alcanzó un único EE por cada T_j propuesta. Se aprecia que para $T_j=[10,30]^\circ\text{C}$, se presentan estados estacionarios a

baja temperatura ($T < 40$ °C). Y cuando el sistema se opera a $T_j = [50, 70]$ °C se alcanza temperaturas en el reactor, $T > 65$ °C. Debido a esta situación, se propone evaluar a T_j alrededor de dos valores promedio $\langle T_j \rangle = 20$ °C y $\langle T_j \rangle = 60$ °C, con amplitudes máximas de hasta $A = 10$ °C, así se pueden analizar los dos EE, a baja temperatura (EE_F) y a alta temperatura (EE_C). Finalmente, cuando la T_e fue forzada, se apreció un efecto similar al obtenido por las modificaciones en la T_j . En este caso, se mantuvo $\langle T_e \rangle = 20$ °C con una amplitud máxima de $A = 10$ °C. Los resultados del desempeño del proceso, obtenido mediante la OP del CSTR, fueron comparados con el desempeño que se obtuvo cuando el sistema no es manipulado periódicamente.

2.4 Porcentaje de cambio

Para cuantificar la mejora del desempeño alcanzado mediante la OP, se estimó el porcentaje de cambio de la concentración comparados con los resultados obtenidos en el EE sin manipulación periódica ($C_{A,EE}$). El porcentaje de cambio se define como

$$\% \Delta C_A = \left(\frac{\langle C_A \rangle - C_{A,EE}}{C_{A,EE}} \right) \times 100 \quad (11)$$

Dado que $\langle C_A \rangle$ es la concentración promedio en el tiempo del reactivo obtenida mediante la OP, se desea obtener magnitudes menor que $C_{A,EE}$, para obtener un mejor desempeño promedio del proceso, tal que, $\% \Delta C_A < 0$. En caso contrario, el sistema no presenta un cambio positivo en la conversión del reactivo frente a la operación sin perturbación. De esta forma, para diferentes variables, y distintos valores de A y ω , el desempeño del reactor CSTR puede evaluarse para obtener un rango óptimo de operación que mejore la conversión del reactivo.

3. RESULTADOS

3.1 Simulación sin modulación periódica

Para una operación del CSTR no forzada periódicamente con una $\langle T_j \rangle = 20$ °C, se alcanzó un único estado estacionario a baja temperatura, para el cual, $C_{A,EE} = 4.598$ M con $T_{EE} = 22.58$ °C. Por otro lado, cuando se evaluó $\langle T_j \rangle = 60$ °C, el estado estacionario a temperatura alta presentó valores de $C_{A,EE} = 0.1863$ M con $T_{EE} = 74.66$ °C. Estos resultados son considerados para determinar el porcentaje de cambio cuando se implementó la OP.

3.2 Análisis de la operación periódica mediante BPA

El BPA se implementó para obtener los parámetros característicos de la respuesta de frecuencia no lineal de la $C_A(t)$ y la $T(t)$ del CSTR. Los resultados se muestran en el rango de frecuencias $\omega = [10^{-3}, 10^{-2}]$ rad/s, que es donde se

pueden obtener cambios sobre el desempeño promedio del proceso. En la Fig. 2, se comparan las tres variables manipuladas periódicamente, obteniendo, en todos los casos que el $\% \Delta C_A$ es mayor cuando la frecuencia se disminuye ($\omega < 10^{-2}$) y se incrementa la amplitud ($A > 5$ °C y $A = 2$ M, para perturbaciones de T_e y C_{Ae} , respectivamente). Por ello, para la mayor A , las respuestas de $\langle C_A \rangle$ frente a las variables manipuladas se analizaron en la Fig. 3a. Para perturbaciones de C_{Ae} se alcanzó $\% \Delta C_A < 0.05$ %, mientras que cuando se forzaron periódicamente las temperaturas (Fig. 2.a y Fig. 2.b), se alcanzaron $\% \Delta C_A = -1.58$ % y $\% \Delta C_A = -4.24$ % cuando se forzó la T_e y la T_j , respectivamente a la $\omega < 10^{-3}$.

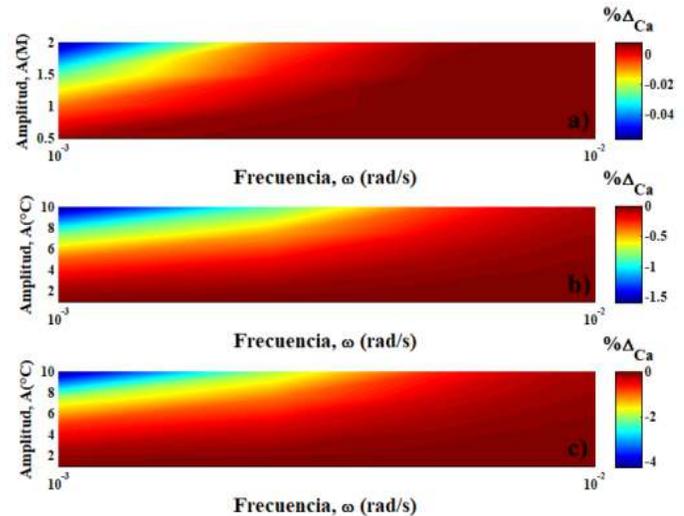


Fig. 2. Porcentaje de cambio de la concentración de anhídrido acético bajo diferentes A y ω , para la modulación periódica de: a) C_{Ae} , b) T_e y c) T_j .

Estos resultados se asocian con las características de la señal periódica forzada, donde las temperaturas moduladas, pueden alcanzar $\pm A$ (10 °C) alrededor de la $\langle T_e \rangle = 20$ °C o $\langle T_j \rangle = 20$ °C. Así, debido a la presencia de las funciones no lineales (4.a-b), donde la ecuación de Arrhenius describe la dependencia de la temperatura de la velocidad aparente de reacción y dado la característica exotérmica de la reacción, una variación en la T_e o la T_j , repercute sobre la velocidad de reacción y sobre la no linealidad del sistema, lo que incrementa la temperatura del reactor y se favorece la conversión. Entonces, en una zona de baja temperatura, la OP manipulando las temperaturas (T_e y T_j) permitirán obtener una mayor conversión de anhídrido acético, frente a una operación sin forzamiento periódico.

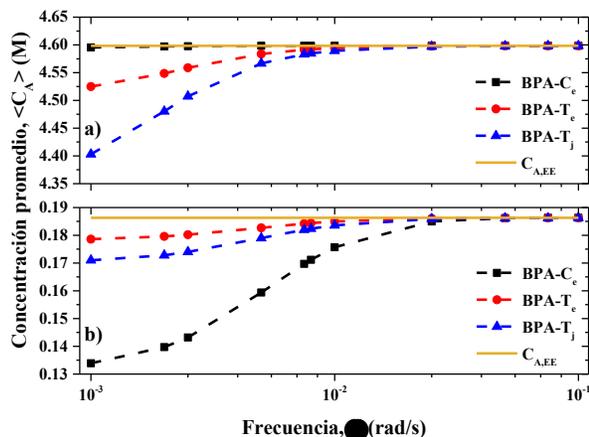


Fig. 3. Comparación de los resultados mediante BPA y la SN para la mayor A para la región del: a) estado estacionario a baja temperatura y b) estado estacionario a alta temperatura.

En la Tabla 2 se muestran los resultados óptimos cuando se forzaron las variables propuestas para ambos EE, lo que permitió evaluar la función de respuesta de la $C_A(t)$ y la $T(t)$, descrita por (2. a-b). Cuando se forzó periódicamente la T_j , para el EE_F se alcanzó la concentración más baja de anhídrido acético, con una $\langle C_A \rangle = 4.4030M$, con $\langle T \rangle = 23.84^\circ C$. Además, debe señalarse que un mayor consumo de reactivo, también está asociado con la presencia de mayores amplitudes en la temperatura del reactor B_T , lo cual se debe a la reacción exotérmica que tiene lugar.

Tabla 2. Resumen del desempeño máximo para EE_F y EE_C

EE	Variable	$\langle C_A \rangle$ (M)	B_C (M)	$\langle T \rangle$ ($^\circ C$)	B_T ($^\circ C$)
EE_F	C_{Ae}	4.5954	1.520	22.60	1.19
	T_e	4.5249	0.251	23.05	5.74
	T_j	4.4030	0.439	23.84	8.88
EE_C	C_{Ae}	0.1339	-0.082	74.99	13.00
	T_e	0.1786	-0.069	74.70	4.42
	T_j	0.1710	-0.093	74.75	6.36

Por otro lado, la OP se implementó para la zona de alta temperatura, con $\langle T_e \rangle = 20^\circ C$ y $\langle T_j \rangle = 60^\circ C$. La aplicación del BPA indica que un mayor $\% \Delta C_A$ se alcanza cuanto mayor es la A y con $\omega = 10^{-3}$ rad/s mientras que para $\omega > 0.002$ el desempeño no se mejora (Fig. 3b). Como se muestra en la Tabla 2, para el EE_C se alcanzó variaciones de -28.12, -4.13 y -8.21%, cuando se manipuló C_{Ae} , T_e , y T_j , respectivamente a sus A más altas.

En la Fig. 4 se observa que la aproximación del BPA permite obtener una buena aproximación del proceso de reacción

operado periódicamente en el intervalo de 15 a $35^\circ C$. Además, se puede observar que el desempeño del proceso se mejora, obteniendo una mayor conversión promedio, frente a la obtenida sin la operación periódica. Cabe resaltar que la concentración promedio de la OP calculada mediante la simulación directa alcanzó $\langle C_A \rangle = 4.431M$, obteniendo un error relativo del 0.63 % comparado con el obtenido con la BPA.

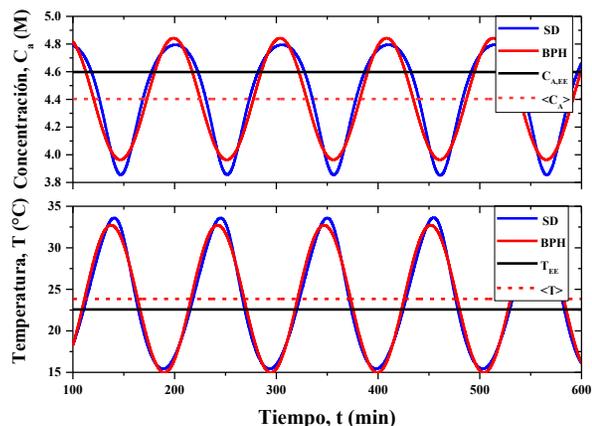


Fig. 4. Comparación de la respuesta del CSTR mediante BPA y la SN para el mayor porcentaje de cambio: a) $C_A(t)$ y b) $T(t)$.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Hernandez-Martinez et al., (2011), Álvarez-Ramírez et al., (2012) y los obtenidos en este trabajo, el BPA permite obtener una caracterización rápida, sencilla y consistente de las respuestas de un sistema químico perturbado periódicamente, por lo que su aplicación a procesos de mayor relevancia aún es de interés. En ese sentido, diferentes procesos o bioprocesos pueden abordarse de forma análoga mediante su modelo matemático y el análisis de primeros armónicos, donde los efectos no lineales (e.g., cinéticas de crecimiento, relaciones de equilibrio, funciones de inhibición) pueden aproximarse mediante las primeras bases de Fourier, permitiendo la evaluación del rendimiento o desempeño de los procesos frente a diferentes variables manipuladas periódicamente.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se implementó la metodología de BPA para la caracterización rápida de la respuesta de frecuencia no lineal de un reactor CSTR. La metodología propuesta es simple, comprensible y permite su aplicación a múltiples sistemas con características no lineales, las cuales pueden aproximarse mediante series de Fourier para un mejor tratamiento algebraico que permita un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que puede resolverse numéricamente. Los resultados del BPA indica que el proceso estudiado puede mejorarse bajo una OP obteniendo variaciones de la concentración de -4,24% y -28.12% para los EE_F y EE_C , respectivamente.

REFERENCIAS

- Ajbar, A. (2011). On the improvement of performance of bioreactors through periodic forcing. *Computers and Chemical Engineering*, 35, 1164-1170.
- Álvarez, J., Meraz, M., Valdes, F.J., and Álvarez, J. (2012). First-harmonic balance analysis for fast evaluation of periodic operation of chemical processes. *Chemical Engineering Science*, 74, 256-265.
- Ayude, M.A., Martínez, O.M. and Cassanello, M.C. (2007). Modulation of liquid holdup along a trickle bed reactor with periodic operation. *Chemical Engineering Science*, 62, 6002-6014.
- Bailey, J.E. (1973). Periodic operation of chemical reactors. *Chem. Eng. Commun.*, 1, 111-125.
- Brzic, D. and Petkovska, M (2019). Nonlinear frequency response analysis as tool for identification of adsorption kinetics: Case study-pore-surface diffusion control. *Mathematical problems in engineering*, 2019.
- Silveston, P.L. (1998). Composition modulation of catalytic reactors. Gordon & Breach, Amsterdam, The Netherlands.
- Haldar, R. and Rao, D.P. (1991). Experimental studies on limit cycle behavior of the sulphuric acid catalysed hydrolysis of acetic anhydride in a CSTR. *Chemical Engineering Science*, 46, 1197.
- Hernández, E., Granados, A. Meraz, M. and Álvarez, J. (2011). Analysis of periodic operation of bioreactors from a first-harmonic balance approach. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, 1169-1176.
- Jayakumar, N.S., Agrawal, A., Hashim, M.A. and Sahu, J.N. (2011). Experimental and theoretical investigation of parametric sensitivity and dynamics of a continuous stirred tank reactor for acid catalyzed hydrolysis of acetic anhydride. *Computers and Chemical Engineering*, 35, 1195.
- Mutavdžin, I., Seidel, A., and Petkovska, M. (2013). Estimation of competitive adsorption isotherms based on nonlinear frequency response experiments using equimolar mixtures-numerical analysis for racemic mixtures. *Chemical Engineering Science*, 89, 21-30.
- Nikolic, D. and Petkovska, M. (2016). Evaluation of performance of periodically operated reactors for single input modulations of general waveforms. *Chemical Ingenieur Technik*, 88(11), 1715-1722.
- Nikolic, D., Seidel, A. and Petkovska, M. (2020). Nonlinear frequency response analysis of forced periodic operations with simultaneous modulation of two general waveform inputs with applications on adiabatic CSTR with square-wave modulations. *Chemical Engineering Science*, 226(11).
- Petkovska, M., Nikolic, D., Markovic, A., and Seidel, A. (2010). Fast evaluation of periodic operation of a heterogeneous reactor based on nonlinear frequency response analysis. *Chemical Engineering Science*, 65, 3632-3637.
- Petkovska, M., Nikolic, D., Markovic, A., and Seidel, A. (2010). Fast evaluation of periodic operation of a heterogeneous reactor based on nonlinear frequency response analysis. *Chemical Engineering Science*, 65, 3632-3637.
- Sterman, L.E., and Ydstie, B.E. (1990). The steady-state process with periodic perturbations. *Chemical Engineering Science*, 45, 721-736
- Zhai, C., Sun, W. and Palazoglu, A. (2017). Analysis of periodically forced bioreactors using nonlinear transfer functions. *Journal of Process Control*, 58, 90-105.