

T
660.2832

N77

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA AMAZONIA PERUANA

NO SALE A
DOMICILIO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

"MODELADO Y SIMULACION DE REACTOR QUIMICO CON
CONVECCION FORZADA"

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO

PRESENTADO POR LOS BACHILLERES:

JOSÉ NOLORBE MORENO

JULIO ARTURO VÁSQUEZ VEGA

IQUITOS - PERÚ



: 318

2011

DONADO POR:
José Nolorbe Moreno
y otro
low: 11 de 07 de 2012



ACTA DE SUSTENTACIÓN

En la ciudad de Iquitos, a las 11.15 am del vigésimo segundo día del mes de septiembre del año dos mil once, en el Auditorio de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de la Amazonía Peruana, se dio inicio al acto de Sustentación Pública de la tesis titulada: **“MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR QUÍMICO CON CONVECCIÓN FORZADA”**, presentada por los bachilleres: **JOSÉ NOLORBE MORENO y JULIO ARTURO VÁSQUEZ VEGA**, para optar el **TÍTULO PROFESIONAL de INGENIERO QUÍMICO** que otorga la Universidad, de acuerdo a la Ley 23733 y el Estatuto General de la Universidad Nacional de la Amazonía Peruana.

El Jurado Calificador nombrado por la Dirección de Escuela de Formación Profesional, está integrado por los siguientes catedráticos:

ING. JUAN ARTURO DÍAZ RENGIFO, Dr.	Presidente
ING. HUGO ÉMERSON FLORES BERNUY, Mgr.	Miembro
ING. CARLOS ENRIQUE ARAUJO DÁVILA	Miembro


Luego de haber escuchado con mucha atención la exposición y formuladas las preguntas respectivas las que fueron respondidas en forma satisfactoria, el Jurado Calificador -previa deliberación- llegó a las siguientes conclusiones:

- 1° El Informe ha sido: aprobado Por: unanimidad
Con calificación de: muy buena
- 2° Observaciones: Hoja adjunta

Siendo las 12.25 pm Se dio por terminado el acto, felicitando al sustentante por su exposición.


ING. JUAN ARTURO DÍAZ RENGIFO, Dr.
Presidente


ING. HUGO ÉMERSON FLORES BERNUY, Mgr.
Miembro


ING. CARLOS ENRIQUE ARAUJO DÁVILA
Miembro

AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser guía y mostrarnos el camino de
la justicia y la verdad.

A nuestros padres por el gran esfuerzo desplegado
a lo largo de nuestros estudios.

A los docentes de mi querida Facultad por los consejos y
orientaciones que nos sirvieron para fortalecer nuestros
conocimientos, tanto en el campo profesional, familiar y
laboral, así como el desarrollo de nuestra tesis.

A nuestros compañeros y amigos de la Universidad
por su gran apoyo.

INDICE GENERAL

I.	INTRODUCCION	01
II.	ANTECEDENTES	03
III.	MARCO TEORICO	06
IV.	OBJETIVOS	08
V.	JUSTIFICACION	09
VI.	CONCLUSIONES	141
VII.	RECOMENDACIONES	142
VIII.	BIBLIOGRAFIA	143

CAPITULO I

SIMULACIÓN DE PROCESOS QUIMICOS

1.1	Introducción.....	10
1.2	Análisis y simulación de Procesos.....	11
1.3	Simulación de Procesos	14
1.3.1	Elementos de la Simulación de Procesos.....	16
1.3.2	Técnicas de Simulación de Procesos	17
1.4	Simulación de Procesos Químicos	18
1.5	Reactor de Tanque Continuo Agitado.....	20
1.6	Consideraciones previas para el Modelado	21
1.7	Simulación Dinámica y Estacionaria de Reactores tipo Tanque Agitado	22

CAPITULO II

ECUACIONES DE ESTADO Y MODELOS DE ACTIVIDAD PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

2.1	Fundamento Teórico	24
2.11	Aspectos Generales del Modelado Termodinámico.....	25
2.2	Ecuaciones de Estado.....	25
2.3	Ecuaciones Cubicas de Estado.....	27
2.4	Ventajas de las Ecuaciones Cubicas de Estado.....	28
2.5	Desventajas las Ecuaciones Cubicas de Estado.....	28
2.6	Desarrollo de las Ecuaciones Cubicas de Estado.....	29
2.7	Modelos de Actividad	37
2.8	Concepto de Composición Local.....	38
2.9	Selección de Modelos Termodinámicos	38
2.10	Modelo Termodinámico para un Simulador de Reactor con Agitación Forzada... 46	

CAPITULO III

MODELO TERMODINAMICO PARA UN SIMULADOR DE REACTORES CON CONVECCION FORZADA.

3.0	Introducción.....	51
3.1	Ecuación de Estado de Patel y Teja.....	54
3.2	Regla de Mezclado de Wong y Sandler.....	60
3.3	Extensión de la Regla de Mezclado de Wong y Sandler a la Ecuación de Estado de Patel Y Teja	63
3.4	Modelo de Bureš para las Capacidades Caloríficas Molares de los Gases	65

CAPITULO IV

METODOS NUMERICOS PARA RESOLVER SISTEMAS DE ECUACIONES DIFERENCIALES.

4.1	Introducción.....	71
4.2	Método de Euler.....	74
4.3	Método de Taylor de Orden Superior	75
4.4	Métodos de Runge – Kutta.....	75
4.5	Método Multipaso.....	78
4.6	Técnicas Adaptables en Análisis Numérico.....	79

CAPITULO V

METODOS NUMERICOS PARA RESOLVER ECUACIONES DE UNA SOLA VARIABLE.

5.1	Introducción.....	81
5.2	Método de Punto Fijo	81
5.3	Método de Newton Raphson	82
5.4	Método de la Secante	87
5.5	Método de Posición Falsa	88
5.6	Método de la Bisección	91
5.7	Solución de Ecuaciones de una sola Variable en un Simulador de Reactor de Tanque con Convección Forzada.....	94
5.8	Algoritmos de Brent y de Dekker.....	95

CAPITULO VI

MODELO GENERAL PARA LA SIMULACIÓN DE REACTORES QUÍMICOS CON CONVECCIÓN FORZADA

6.1	Conceptos Generales.....	98
6.2	Modelación Matemática de un Reactor Químico	106
6.3	Modelo Matemático del CSTR.....	108
6.4	Balance de Masa.....	109
6.5	Balance de Energía.....	111
6.6	Utilización del Programa CHEMCAD 6.2.....	113
6.7	Resumen de las Variables del Modelo	114
6.8	Planteamiento del Problema.....	115
6.9	Algoritmo de Solución Desarrollado.....	116
6.10	Ventanas Graficas de la Simulación.....	118

I. INTRODUCCIÓN

La optimización y el control de sistemas de procesos químicos requieren un modelo que describa el comportamiento del proceso. Para elaborar estos modelos se puede partir de las leyes fundamentales para hallar un sistema de ecuaciones que describa el comportamiento del sistema o emplear una aproximación lineal del sistema que lo describa en las cercanías de los puntos normales de operación. Los primeros pueden ser difíciles de desarrollar si no se entiende a la perfección el proceso que se quiere modelar, adicionalmente el modelo resultante puede llegar a ser complejo y puede tener varios parámetros cuyo valor se desconoce. Los segundos, en cambio, pueden ser desarrollados fácilmente, aunque su descripción del sistema puede ser insuficiente para los objetivos de diseño o de control buscado. Para corregir estas deficiencias se emplea el método de modelación local, que puede proporcionar un modelo simple del sistema y representar adecuadamente el complejo comportamiento del sistema real.

Para simular operaciones unitarias se utilizan inicialmente modelos macroscópicos que solo relacionan condiciones de operación del equipo, los cuales tienen la enorme dificultad de no brindar ninguna información de sus dimensiones físicas, por lo cual sirven en la actualidad únicamente para el diseño conceptual. Los modelos de parámetro distribuido o de gradiente múltiple se basan en leyes de conservación y emplean balances de materia y energía en volúmenes de control diferenciales dentro del equipo.

Los balances son ecuaciones diferenciales parciales que involucran las dimensiones físicas de las unidades de proceso en forma de límites de integración y por ello este tipo de modelos se emplea para el diseño detallado de equipos. Un caso particular de los modelos de parámetro distribuido son los de gradiente máximo en los cuales solo hay una dimensión diferencial que corresponde a la dirección del flujo. Este tipo de modelos sirve para diseñar intercambiadores de calor de tubos

concéntricos y equipos para la transferencia de masa de contacto continuo.

Una de las ventajas que posee la simulación dinámica, es que puede servir para implantar y evaluar estrategias de control de procesos. Por este motivo, las primeras empresas en incorporar la simulación dinámica como una herramienta cotidiana fueron las industrias de gas y petróleo, en las cuales controlar y mantener el proceso productivo dentro de pequeños rangos asegura un flujo continuo de producto deseado. Además su aplicación se fue expandiendo a otras industrias (farmacéuticas y otras), donde se elaboran productos químicos, donde normalmente se encuentran sistemas reactivos altamente exotérmicos en procesos por lotes, dado que en estos sistemas el comportamiento térmico tiene una fuerte influencia en la selectividad de la reacción deseada y en la seguridad del proceso.

II. ANTECEDENTES

Aunque la construcción de modelos se inició desde el renacimiento, el uso actual de la palabra Simulación data del año 1940, cuando los científicos Von Neuman y Stanislaw Ulam que trabajaban en el proyecto manhattan, hicieron referencia a la simulación montecarlo, en el Laboratorio Nacional de los Alamos de California, durante la segunda guerra mundial, resolvieron problemas de reacciones nucleares cuya solución experimental sería muy costosa y el análisis matemático demasiado compleja. Con la utilización de la computadora en los experimentos de simulación, surgieron numerosas aplicaciones y con ello, una mayor cantidad de problemas teóricos y prácticos.

La modelación de equipos y fenómenos es de suma importancia en la Ingeniería Química aún desde sus principios, aunque en algunos casos los modelos pueden ser complicados y por ello varios autores sostienen que en las ciencias es necesario apartarse de la complejidad del mundo real y en su lugar hay que colocar una situación más o menos idealizada que sea más sencilla para el análisis, después de esto puede refinarse el modelado tanto como se quiera.

De esta manera, la modelación se constituye en una abstracción del mundo que asume la certidumbre de algunas suposiciones y con base en ellas obtiene un resultado simplificado que representa en mayor o menor medida al objeto de estudio.

Finalmente se optó por acoger los modelos simples debido al gran avance generado por los trabajos de Prandlt en cuanto a la capa límite hidrodinámica (1904), basados en suposiciones lineales que permitían una resolución rápida sin emplear métodos matemáticos complejos. El trabajo de Prandlt permitió que a través de analogías, Lewis formulara sus trabajos de capa límite térmica (1916) y que Whitman desarrollara el modelo de capa límite de concentración (1923).

Todos los trabajos siguientes en la materia se basaron en estas teorías e introdujeron en la ingeniería química un método común de modelación

aceptado hasta este momento que consiste en emplear números adimensionales, coeficientes de transferencia, constantes, tipos de flujo y correlaciones empíricas que relacionan dichos términos, lo cual ha permitido diseñar intercambiadores de calor, columnas de absorción, torres empacadas, entre otros.

En lo que se refiere a los reactores continuos, existen dos modelos ideales: el de flujo tapón, empleado para el diseño de reactores PFR (Plug Flow Reactor), y el de flujo mezclado, empleado para diseñar reactores CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor). La necesidad de saber a qué tipo de flujo se acomoda un reactor real tenía dos soluciones posibles: Evaluar el campo de velocidades o construir una simple distribución de tiempos de residencia mediante un pulso de un trazador. En la actualidad se emplea este último método con excelentes resultados. Por otra parte, para la modelación de la cinética de las reacciones, se empleó inicialmente el método LHHW (Langmuir, Hinshelwood, Hougen y Watson), que era extremadamente complicado aún para reacciones elementales y que contaba con numerosos parámetros, por lo cual fue desarrollado la ingeniería química de las reacciones, método aceptado actualmente, que es más sencillo y general y solo precisa una constante cinética para las reacciones elementales.

Según **DIAZ DE LOS RIOS, Manuel, (1998)**; Los primeros estudios de simulación se realizaron a mediados del siglo XX, empleando computadoras análogas; los procesos simulados en aquella época iban desde la destilación por lotes y reactores químicos hasta corrientes de alimentación en intercambiadores de calor. La programación y configuración de las computadoras análogas eran labores que demandaban numerosas horas de trabajo y adicionalmente estos equipos demandaban un constante mantenimiento. Las limitaciones computacionales que presentaban estas computadoras redujo la cantidad de ecuaciones diferenciales que podían resolverse, por ejemplo para la simulación de columnas de destilación, que pueden poseer más

de cien ecuaciones diferenciales ordinarias, se requerían centros de cómputo de gran tamaño, porque en estos equipos para lograr duplicar la capacidad de procesamiento es necesario duplicar su tamaño, y por tanto el costo de la simulación era descomunal; a pesar de esto la gran mayoría de las empresas petroquímicas de la época invirtieron grandes sumas de dinero en equipos y personal especializado para realizar simulaciones de procesos, puesto que las ganancias debido a las mejoras en diseño y control justificaban los altos costos de la inversión.

En nuestro país, la simulación de procesos era vista como una herramienta que debía ser enseñada y puesta en práctica solo en los últimos años de universidad. En la actualidad se plantea la idea de que los simuladores deben convertirse en una ayuda pedagógica desde los primeros años de la educación profesional en ingeniería química, permitiendo que los estudiantes aprendan la teoría no únicamente de forma inductiva, sino también de forma deductiva, al experimentar con el simulador. Por esta razón, mientras en los cursos de diseño de procesos se aprovechan verdaderamente las ventajas computacionales con que se cuenta hoy en día, utilizando simuladores de procesos, en la mayoría de los cursos aún se usan métodos empleados hace más de 60 años basados en algoritmos y normas heurísticas.

En nuestra región existen trabajos a nivel de tesis en la Facultad de Ingeniería Química como son:

CORNEJO, Miguel, (2006), Realiza el trabajo: Optimización de parámetros de operación de equipos, sistemas de generación y transporte de energía en la Refinería Iquitos.

LLERENA GONZALES, Tony (2009): Realiza trabajo sobre simulación, en la Universidad Nacional de la Amazonía Peruana, presentando como trabajo de Tesis: Modelado y Simulación de la Planta Piloto de Alcohol de la Facultad de Ingeniería Química.

III. MARCO TEÓRICO

La optimización y el control de sistemas de proceso comúnmente requieren un modelo que describa apropiadamente el comportamiento del proceso. Para elaborar estos modelos se puede partir de las leyes fundamentales para hallar un sistema de ecuaciones que describa el comportamiento del sistema o emplear una aproximación lineal del sistema que lo describa en las cercanías de los puntos normales de operación. Los primeros pueden ser difíciles de desarrollar si no se entiende a la perfección el proceso que se quiere modelar, adicionalmente el modelo resultante puede llegar a ser altamente complejo y puede tener varios parámetros cuyo valor se desconoce.

Para simular operaciones unitarias se utilizaron inicialmente modelos macroscópicos que solo relacionaban las condiciones de operación del equipo, los cuales tenían la enorme dificultad de no brindar ninguna información de sus dimensiones físicas, por lo cual sirven en la actualidad únicamente para el diseño conceptual. Los modelos de parámetro distribuido o de gradiente múltiple se basan en leyes de conservación y emplean balances de materia y energía en volúmenes de control diferenciales dentro del equipo.

A continuación, presentamos algunas definiciones empleadas durante el desarrollo del presente trabajo:

Reacción Química: Se conoce como reacción química a aquella operación unitaria que tiene por objeto distribuir de forma distinta los átomos de ciertas moléculas (compuestos reaccionantes o reactantes) para formar otras nuevas (productos). El lugar físico donde se llevan a cabo las reacciones químicas se denominan REACTOR QUÍMICO.

Convección- La convección es el mecanismo transferencia de calor a través de un fluido con movimiento masivo de éste. En la convección existe movimiento del fluido a nivel macroscópico mientras que en la conducción existe movimiento a nivel microscópico, atómico o molecular,

pero no a nivel macroscópico, entendiendo como nivel macroscópico movimiento de volúmenes relativamente grandes del fluido.

La convección se clasifica en natural y forzada. En la convección forzada se obliga al fluido a fluir mediante medios externos, como un ventilador o una bomba. En la convección natural el movimiento del fluido es debido a causas naturales, como el efecto de flotación, el cual se manifiesta con la subida del fluido caliente y el descenso del fluido frío.

Simulación: Es una técnica numérica para conducir experimentos en una computadora digital. Estos experimentos comprenden ciertos tipos de relaciones matemáticas y lógicas, las cuales son necesarias para describir el comportamiento y la estructura de sistemas complejos del mundo real a través de largos periodos de tiempo.

Simulador Chemcad: No es solo una herramienta computacional, es un nuevo concepto en simulación de procesos que representa un significativo aporte para la enseñanza en Ingeniería de Procesos y en aplicaciones industriales. Sus innumerables opciones de cálculos de modelos termodinámicos y de operaciones unitarias, lo hacen altamente beneficioso para trabajos de investigación. En la industria es ya reconocida su utilidad para simular procesos reales con claros beneficios económicos.

IV. OBJETIVOS

GENERAL

- Realizar el Modelado y Simulación de Reactor Químico con convección forzada, mediante un sistema operativo computarizado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar el simulador comercial CHEMCAD-Versión 6.2. (programa de simulación de procesos químicos), en el modelado y simulación de reactores químicos con convección forzada.
- Demostrar la importancia de los modelos termodinámicos en el proceso de simulación de procesos químicos.
- Demostrar la importancia de los métodos numéricos en sistemas de procesos químicos simulados.

V. JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo de tesis se justifica, porque en la actualidad nuestra facultad, recién está ingresando a un campo muy importante en la ingeniería química, que es la simulación de procesos, herramienta básica que permite predecir los resultados, para posteriormente ser aplicados en planta; pero en base a los datos obtenidos aplicando programas de simulación.

El aporte de este trabajo, utilizando un simulador comercial como es el CHEMCAD, utilizado en los procesos de la industria química, permitirá a los futuros egresados incrementar sus conocimientos en simulación de procesos, asimismo ser competitivos en el exigente campo laboral industrial existente.

El presente trabajo, también permitirá promover en los docentes y estudiantes, el uso de herramientas virtuales con tecnología moderna, para la elaboración y aplicación de software en las diferentes ramas de la ingeniería.

CAPITULO I

SIMULACIÓN DE PROCESOS QUIMICOS

1.1. *Introducción.*

En la industria de procesos hay dos áreas principales en las que el ingeniero químico presta sus servicios profesionales: la operación de plantas existentes y el diseño de plantas nuevas o modificadas.

Ambas tareas, la operación y el diseño se ven facilitadas con la elaboración de modelos que representan los procesos reales y que usan desde las mismas plantas en operación, pasando por plantas piloto y equipo de banco, llegando hasta las abstracciones de los modelos matemáticos y la solución (simulación) de los mismos.

Aunque los ingenieros químicos simulan procesos químicos desde hace ya muchos años, el término de simulación tiene una connotación especial cuando se utiliza con relación a las computadoras. El diseño y la simulación con ayuda de las computadoras le dan al ingeniero la capacidad de evaluar más alternativas, en forma más detallada que lo que era posible mediante los cálculos manuales. Aun así, los ingenieros todavía deben tomar las decisiones básicas de procesos; aún tiene que especificar las variables independientes del proceso, pero se ahorra los tediosos cálculos. Por lo tanto puede dedicar más tiempo a las suposiciones más importantes del modelo y a los efectos económicos de las decisiones sobre el proceso.

Cualquier tipo de modelo que se utilice en la representación de un proceso en la industria química constará de varios módulos o equipos en donde se efectúen cambios físicos y/o químicos en las sustancias que intervienen en el proceso, estando estos equipos interconectados y afectando la operación de uno a la operación de los demás. El análisis o el diseño de estos equipos que se realizaba anteriormente con nomogramas y reglas de cálculo se hace ahora con el uso de las computadoras, por lo cual el modelamiento matemático de cada unidad de proceso se hace indispensable; al resolver con algún algoritmo los modelos matemáticos surgen los programas de computación; los primeros que aparecieron eran del tipo específico, creados

para estudiar un equipo determinado con los componentes químicos de ese proceso particular; después vino la generalización de los programas que se podrían utilizar en equipos similares y con componentes químicos diversos; el siguiente paso fue la integración de esos programas más generalizados que, combinados con programas más específicos para los reactores químicos, dieron lugar a los simuladores de procesos. La tendencia actual es el desarrollo de programas de uso general para la solución (simulación) de los modelos, usando el lenguaje que el diseñista crea conveniente

El estudio de un sistema o sus partes mediante manipulación de su representación matemática o de su modelo físico.

El análisis de procesos comprende un examen global del proceso, de otros procesos posibles, así como de sus aspectos económicos. Se hace resaltar el aspecto económico porque al efectuar una selección de distintos esquemas posibles, los costes constituyen un elemento tan importante que nunca se puede ignorar: si se ha de realizar una amplia selección, es preciso conocer los costos de cada proyecto y compararlo con los demás.

De esta forma, se pueden estimar los beneficios de cada una de las alternativas con fines comparativos. La estimación de costes para distintos sistemas resulta vital, no solamente porque el ensayo de un nuevo sistema resulta muy costoso, sino porque generalmente son numerosos los sistemas competitivos que se debe tener en consideración.

1.2. Análisis y Simulación de Procesos.

Existen ciertas características de los procesos industriales que las diferencia de otro tipo de industrias, debido esencialmente a que hay una compleja estructura de muchas etapas, cada una de las cuales consta a su vez de numerosos componentes. Las ecuaciones que describen las relaciones entre las variables importantes oscilan desde unas muy sencillas hasta otras muy complicadas.

Teniendo en cuenta que interviene un elevado flujo de materiales con un valor económico relativamente alto, se comprende que pequeñas modificaciones en las características de diseño y operación pueden tener una importante repercusión económica.

Finalmente, las características de los subcomponentes del proceso todavía no son, en general, lo suficientemente bien conocidas como para permitir al ingeniero basarse exclusivamente en la teoría para proceder al diseño y control.

Los ingenieros de las industrias de proceso se ocupan básicamente de dos tipos de trabajo:

- Operación de plantas ya existentes.
- Diseño de nuevas plantas o modificación de las ya existentes.

Respecto a la operación de plantas, las tareas se centran en el **control** y la **optimización**. Para poder desarrollar estas tareas, el ingeniero debe ser capaz de desarrollar un análisis sofisticado del proceso. Para ello, será preciso programar los sistemas de cálculo de modo que puedan combinar las relaciones que describen las partes individuales de la instalación, evaluar los parámetros básicos de estas relaciones, y por último, dar un contenido más cuantitativo a los aspectos cualitativos de los criterios de que se dispone.

Respecto al **diseño**, los datos de la planta "*real*" no son conocidos de antemano, y por este motivo, el ingeniero debe utilizar su propio criterio.

Por otra parte, cuando se pretende modificar una planta ya existente, o diseñar una similar a la ya existente, el ingeniero dispone de una importante experiencia (propia o de la empresa) en la que apoyar los estudios que conducirán a la modificación deseada (normalmente asociada con un aumento de la producción, una mejora de la calidad del producto o modificaciones indispensables para alcanzar los requerimientos de la

normativa medioambiental o de seguridad), y con ella incrementar los beneficios económicos del proceso.

De todo lo expuesto, se concluye que la construcción de modelos matemáticos, teóricos o semiteóricos, constituye frecuentemente una necesidad preliminar.

Tanto el diseño como la operación se pueden facilitar mediante la simulación del proceso o de sus partes. Las ventajas que representa podrían resumirse en:

Experimentación económica

Es posible estudiar procesos existentes de una forma más rápida, económica y completa que en una planta real. La simulación puede aumentar o reducir el tiempo real de forma análoga a como lo haría una cámara cinematográfica que acelera las imágenes. De este modo se puede observar más fácilmente la operación del sistema.

Extrapolación

Con un modelo matemático adecuado se pueden ensayar intervalos extremos de las condiciones de operación, que pueden ser impracticables o imposibles de realizar en una planta real.

Estudio de conmutabilidad y evaluación de otros planes de actuación Se pueden introducir nuevos factores o elementos de un sistema y suprimir otros antiguos al examinar el sistema con el fin de ver si estas modificaciones son compatibles. La simulación permite comparar distintos diseños y procesos que todavía no están en operación y ensayar hipótesis sobre sistemas o procesos antes de llevarlos a la práctica.

Repetición de experimentos

La simulación permite estudiar el efecto de la modificación de las variables y parámetros con resultados reproducibles. En el modelo matemático se puede introducir o retirar a voluntad un error, lo cual no es posible en la planta real.

Cálculos de Control

La simulación constituye una importante ayuda material para el estudio de los sistemas de control con lazos abiertos y cerrados.

Ensayos de sensibilidad

Se pueden ensayar la sensibilidad de los parámetros de costes y los parámetros básicos del sistema; por ejemplo, un incremento de un 10% en la velocidad de alimentación podrá tener, según los casos, un efecto mínimo o un efecto muy importante sobre el funcionamiento de la instalación.

Estudio de la estabilidad del sistema

Se puede examinar la estabilidad de sistemas y subsistemas frente a diferentes perturbaciones.

1.3. Simulador de Procesos

El diseño de una planta de procesos incluye no sólo la resolución de las ecuaciones de los balances de materia y energía para todas las unidades de proceso, sino también el dimensionado de los equipos, así como sus restricciones de **diseño, optimización y control de costos**.

Un paquete informático que pueda llevar a cabo todas estas tareas para un proceso dado es conocido como **Paquete de Diseño de Procesos Asistido por Computadora**, en el que los cálculos para una unidad de proceso

individual son tratados como bloques o como conjuntos de ecuaciones que constituyen el diagrama de flujos (*flowsheet* o *flowchart*) global del proceso.

La simulación de cada uno de los elementos que constituyen el proceso es una tarea relativamente sencilla en la que a partir de todas las consideraciones de diseño, junto con las económicas, se puede llegar a describir el funcionamiento del equipo. Sin embargo, un proceso consta habitualmente de un buen número de estos equipos, para los cuales las corrientes de entrada y salida están interrelacionadas constituyendo un problema de resolución mucho más compleja. Además, la mayor parte de los procesos contienen corrientes de reflujo y lazos de control, de modo que la resolución de todas estas interconexiones supone la aparición de **cálculos iterativos**. Este es el motivo por el que su solución requiere de métodos numéricos que garanticen la convergencia de los cálculos. Para llevar a cabo estos cálculos, es necesario además y prioritariamente, disponer de datos de propiedades físicas, químicas y termodinámicas de todos los materiales y productos involucrados en el proceso.

Por último es necesario que exista un programa que interrelacione todos estos elementos:

Propiedades físicas, termodinámicas, cálculos de diseño de los equipos, y que además interrelacione toda la información concerniente a los **flujos** establecidos entre ellos.

Aunque los programas de procesos fueron desarrollados como una herramienta de diseño, muchos de los programas funcionan en modo de cálculo. En estas condiciones se trata de establecer los resultados que se obtendrían con los parámetros de diseño hasta obtener condiciones similares a las que se espera para el proceso concreto.

1.3.1. Elementos de la Simulación de Procesos

El modo más habitual de profundizar en el análisis y simulación de procesos de un modo sistemático, consiste en representar pictóricamente todas y cada una de las unidades que se encuentran en el proceso, interconectadas mediante flechas que representan los distintos flujos de materia, energía y/o información. De este modo, un proceso que involucre la presencia de un reactor y dos columnas de destilación, podría representarse mediante un diagrama como el siguiente:

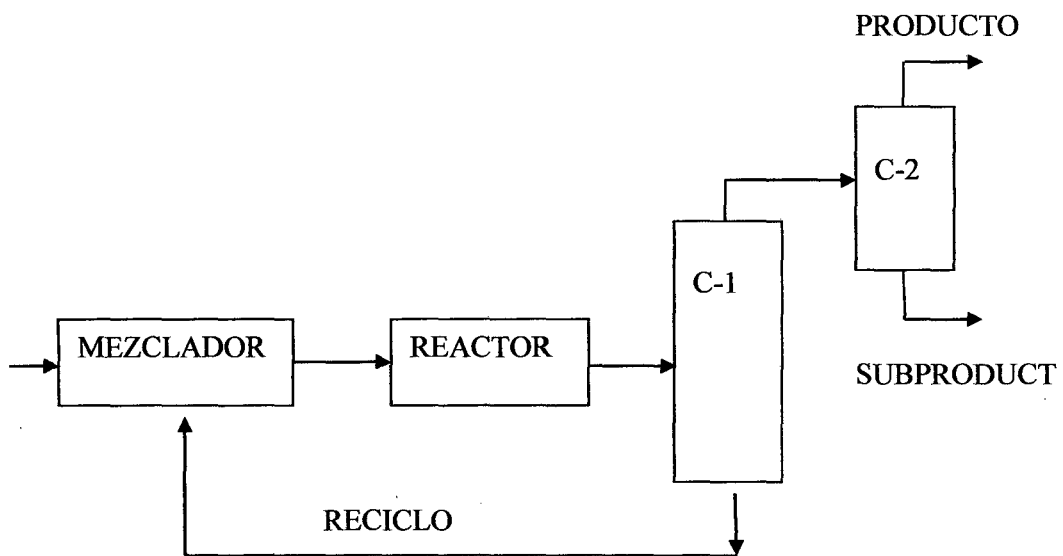


Fig N° 1.1. Elementos de la simulación

En esta representación iconográfica, cada una de las distintas unidades del proceso se representa por medio de “cajas negras” unidas por flechas que representan los flujos de material. Una alimentación entra en una unidad de mezclado (*Mixer*) donde se combina con los reactivos y/o productos provenientes del reflujo. Ambas corrientes ahora conformando una única alimentan al reactor. A la salida de éste, una corriente representa a la mezcla de productos de reacción junto con los reactivos no reaccionados. Ésta alimenta a una primera columna (Columna 1) de donde se obtiene una corriente ligera que a su vez alimenta a una segunda columna (Columna 2) y una corriente pesada que constituye la corriente de reflujo del proceso. Por

su parte, la corriente de cabeza de la Columna 1 se transforma en dos corrientes tras pasar por la Columna 2. La de cabeza constituye la corriente de producto, mientras que la de cola constituye la corriente de subproducto del proceso.

Las “corrientes” de energía se han omitido en este ejemplo, pero es claro que debería incluirse un flujo de energía que entra en el reactor o que sale de él (dependiendo de si la reacción se lleva a cabo en régimen isotérmico, adiabático o ni isotérmico ni adiabático, teniendo presente además si ésta es exotérmica o endotérmica). Del mismo modo, sería necesario representar la existencia de condensadores y calderines en las dos columnas de destilación, que tendrán sus propias cargas energéticas.

Por último, los flujos de información no representados en este esquema, deberían recoger la presencia de elementos de control (p.ej. válvulas), así como los lazos de control correspondientes, que constituirán un elemento indispensable en el caso de que la simulación del proceso represente el estado no estacionario.

1.3.2. Técnicas de Simulación de Procesos

Puesto que un diagrama de flujo de un proceso consiste en un conjunto de unidades de proceso con interconexiones, la representación matemática del sistema incluye lo siguiente:

A. Ecuaciones de interconexión

Estas son básicamente los balances de materia y energía del proceso.

B. Ecuaciones de modelo

En general se trata de las ecuaciones que describen matemáticamente el comportamiento de una unidad de proceso. El modelo puede ser por ejemplo, un mezclador, un reactor, cambiador de calor, columna de destilación, etc.

1.4. Simulación de Procesos Químicos

Adentrarnos en el área de la simulación de procesos en Ingeniería Química nos impone recurrir someramente a la historia de la simulación, su definición y las áreas que abarca. En los primeros pasos, la simulación de procesos se basaba principalmente en circuitos analógicos, utilizando los fenómenos de analogía.

En efecto, la teoría de sistemas nos muestra que diversos principios físicos tienen asociados modelos matemáticos equivalentes o isomórficos. Por ejemplo, ciertos circuitos eléctricos, circuitos hidráulicos, procesos de transferencia tanto de materia como energía y cantidad de movimiento, son descritos por el mismo conjunto de ecuaciones diferenciales. Consecuentemente, podría resultar conveniente analizar (simular analógicamente) el comportamiento de un sistema (proceso químico) observando la evolución de las variables "equivalentes" en un circuito eléctrico (cuyo modelo es equivalente isomorfo al proceso estudiado), ya que son fácilmente medibles.

Los simuladores de procesos se han vuelto herramientas básicas en los programas universitarios de ingeniería química a nivel mundial. Los proyectos de grado relacionados con diseño de plantas y equipos por lo general involucran la utilización de un simulador comercial o de un simulador académico, tales como: ASPENPLUS, ChemCAD, ChemShare, HYSYS y Proll; además los textos de diseño de procesos normalmente incluyen ejercicios preparados para ejecutarse en uno o varios simuladores en particular. En el pasado la simulación de procesos era vista como una herramienta que debía ser enseñada y puesta en práctica solo en los últimos años de universidad. En la actualidad se plantea la idea de que los simuladores deben convertirse en una ayuda pedagógica desde los primeros años de la educación profesional en ingeniería química, permitiendo que los estudiantes aprendan la teoría no únicamente de forma inductiva, sino también de forma deductiva, al experimentar con el simulador. Por esta razón, mientras en los cursos de diseño de procesos se aprovechan

verdaderamente las ventajas computacionales con que se cuenta hoy en día, utilizando simuladores de procesos, en la mayoría de los cursos aún se usan métodos empleados hace más de 60 años basados en algoritmos y normas heurísticas.

Posteriormente, a partir del uso masivo de la computadora digital, y de la revolución que implica la informática en todos los campos de la ingeniería, se evoluciona lentamente de la simulación analógica a la digital, habiendo prácticamente desaparecido la primera en muchas aplicaciones.

Entre los modelos disponibles en ingeniería química para simular procesos que incluyen reacciones químicas, se encuentran los reactores CSTR que es un modelo algebraico estándar que ha estado en los paquetes de simulación desde hace varios años y el modelo del PFR que se ha empezado a incluir recientemente, el cual resulta de dividir el volumen del reactor en pequeños segmentos y el procedimiento consiste en encontrar una solución secuencial para cada elemento del volumen. En este modelo no solo se incluyen los balances de energía, sino que también se calcula por defecto la caída de presión en el reactor.

Los usuarios de los simuladores de procesos buscan en ellos las siguientes características:

- Una interfaz que le permita comunicarse con el simulador.
- Un lenguaje de modelación que represente al sistema en todos sus detalles.
- Un algoritmo que permita solucionar de forma satisfactoria los modelos que se planteen.
- La posibilidad de especificar la precisión deseada.
- Otros factores que los usuarios tienen en cuenta al momento de decidirse por una herramienta de simulación en particular son: interfaz interactiva y fácil de usar y la presencia de una base de datos con sustancias.

1.5. Reactor de Tanque Continuo Agitado

El reactor de tanque agitado continuo (CSTR) consta de un tanque con una agitación casi perfecta, en el que hay un flujo continuo de materia reaccionante y desde el cual sale continuamente el material que ha reaccionado (material producido). La condición de agitación no es tan difícil de alcanzar siempre y cuando la fase líquida no sea demasiada viscosa.

Se puede considerar que la mezcla es buena o casi perfecta, si el tiempo de circulación de un elemento reactante dentro del tanque es alrededor de una centésima del tiempo promedio que le toma al mismo elemento para entrar y salir del reactor.

En el reactor continuamente agitado, ocurre la reacción exotérmica $A \rightarrow B$. Para remover el calor de la reacción, el reactor es rodeado por una cámara camisa de refrigeración a través del cual fluye un líquido refrigerante. Para efectos de estudio, se hacen las siguientes suposiciones:

- ✓ Las pérdidas de calor circundantes son despreciables.
- ✓ Las propiedades termodinámicas, densidades, y las capacidades caloríficas de los reactantes y los productos son ambos iguales y constantes.
- ✓ Mezcla (agitación) perfecta en el reactor, por tanto la concentración, presión y temperatura son iguales en cualquier punto del tanque.
- ✓ Temperaturas Uniformes en ambas cámaras (camisa de enfriamiento y/o calentamiento).
- ✓ Volúmenes Constantes V , V_c .

Por lo general, los reactores continuos de tanque agitado (CSTR) se operan cerca de ó en puntos de equilibrio inestables, que corresponden a una producción óptima del proceso. Aun cuando, el punto de equilibrio sea estable a lazo abierto, este puede ser muy sensible a cambios de carga. (cambios en las condiciones de alimentación). Debido a que los CSTR son comúnmente la parte central de un proceso químico completo, el control de

la operación del CSTR ha sido uno de los problemas más importantes en la industria química.

La regulación de temperatura es la operación de control más sencilla de los CSTR. La mayoría de controladores de temperatura en la industria química son controladores PI clásicos. Existen muchas razones para esto, incluyendo sus antecedentes de operación probada, el hecho que se entiende bien el funcionamiento por parte de los técnicos, operadores industriales y personal de mantenimiento. Además, en muchas aplicaciones, el hecho que un controlador PI diseñado adecuadamente y bien sintonizado logre o exceda los objetivos de control.

1.6. Consideraciones previas para el modelado

Para remover el calor de la reacción, el reactor es rodeado por una cámara a través del cual fluye un líquido refrigerante. Debemos tener las siguientes consideraciones:

- ✓ Las pérdidas de calor circundantes son despreciables.
- ✓ Las propiedades termodinámicas, densidades, y las capacidades caloríficas de los reactantes y los productos son ambos iguales y constantes.
- ✓ Mezcla perfecta en el Reactor.
- ✓ Temperaturas Uniformes en ambas Cámaras.
- ✓ Volúmenes Constantes V , V_c .

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones definamos las variables y los parámetros para nuestro proceso.

- ✓ Flujo del Producto
- ✓ Flujo del Líquido Refrigerante
- ✓ Concentración del Producto Sobrante
- ✓ Temperatura en el Reactor
- ✓ Temperatura del Líquido Refrigerante



- ✓ Concentración del producto A en la entrada del Reactor
- ✓ Temperatura de Entrada del producto
- ✓ Temperatura del Líquido Refrigerante a la Entrada

1.7. Simulación dinámica y estacionaria de reactores tipo tanque agitado.

Es posible encontrar en la literatura una gran cantidad de simulaciones hechas con reactores tipo tanque agitado, aunque dichas simulaciones se centran únicamente en casos particulares y pocas veces se reportan trabajos originales sobre simuladores que lleven a cabo cualquier simulación en general.

Los simuladores se basan en la solución de modelos para el transporte de masa y energía, aunque avances recientes incluyen distribuciones de tiempos de residencia para reactores continuos. Los sistemas de ecuaciones algebraicas y diferenciales ordinarias que surgen son resueltos mediante métodos numéricos; por ejemplo, el simulador Model Maker de la empresa Cherwell Scientific Publishing Ltd emplea un método de Runge Kutta de paso variable como opción predeterminada y la construcción del modelo se hace con diagramas de bloques en los cuales se diferencian los diversos tipos de variables y ecuaciones y las relaciones entre ellas, según sean diferenciales o algebraicas. Este simulador separa, además, las variables en condicionales e incondicionales, las últimas se calculan en todo momento, mientras que las primeras aparecen o desaparecen del modelo a partir de cierto momento permitiendo que el reactor simulado pase de continuo a semicontinuo y de allí a discontinuo.

Éste y otros simuladores son especialmente útiles para realizar análisis de sensibilidad paramétrica, con los cuales se conocen los valores de las variables por debajo o por encima de los cuales resulta imposible garantizar la operación estable del reactor. Por ejemplo, el simulador SPEEDUP, creado por Perkins y Sargent en 1982, fue empleado por Rashid y Bogle para simular una reacción de isomerización irreversible, de primer orden, exotérmica, en fase líquida.

Ellos supusieron densidad y capacidades caloríficas constantes, convirtieron la concentración y la temperatura en variables adimensionales y alinearon el sistema resultante en cercanías de los puntos de control y mediante la variación de parámetros como la temperatura en el interior del reactor, el flujo de agua de enfriamiento, el flujo de alimentación y el coeficiente de transferencia de calor, concluyeron que para efectos prácticos, si bien es cierto que entre mayor sea la temperatura, mayor es la conversión, es recomendable operar el reactor en condiciones inferiores a las óptimas con el fin de facilitar las labores de control, dado que las condiciones extremas dificultan el ajuste de las variables controladas a sus puntos normales de operación por medio de las variables manipuladas.

Además de la determinación de límites de seguridad, los simuladores también pueden brindar los valores óptimos de las variables de proceso dentro del reactor, en la alimentación, la corriente de salida y en el sistema de enfriamiento que conllevan a la obtención de un efecto deseado, el cual es, generalmente, maximizar la conversión de un reactivo o maximizar la selectividad de una reacción.

CAPITULO II

ECUACIONES DE ESTADO Y MODELOS DE ACTIVIDAD PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

2.1. Fundamento teórico

El conocimiento de los estados de equilibrio, relevante para cualquier proceso de separación, se basa no sólo en resultados experimentales sino también en modelos matemáticos confiables que permitan interpolar entre datos experimentales existentes y predecir comportamientos de equilibrio en regiones donde no existen tales mediciones. Aún más ambiciosa es la búsqueda de modelos que permitan predecir equilibrios entre fases de sistemas para los que no existen mediciones experimentales, utilizando información existente del equilibrio de otros sistemas.

Las condiciones de presión y temperatura, composición de los componentes de la mezcla y clases moleculares a las que pertenecen dichos componentes, afectan marcadamente el equilibrio entre fases.

El conocimiento del estado termodinámico es, entonces, un punto fundamental de esta ciencia y por tal motivo se han realizado numerosos esfuerzos por desarrollar ecuaciones y modelos que describan con precisión las propiedades de las sustancias o de las mezclas.

En la actualidad, el cálculo de las propiedades termodinámicas y de los equilibrios de fase se ha orientado por dos grandes vías: las ecuaciones de estado y los modelos de actividad. Dentro de las ecuaciones de estado se destacan las ecuaciones viriales, las basadas en modelos moleculares y las ecuaciones de van der Waals (vdW), que pueden ser cúbico-empíricas o no cúbicas (se entiende por ecuaciones de vdW aquellas cuyo factor de compresibilidad es la suma de las contribuciones atractivas más las repulsivas: $Z = Z_{rep} + Z_{atr}$). Las ecuaciones de estado son polinomios con parámetros que pueden resolverse para alguna variable termodinámica específica.

Por otra parte, los modelos de actividad se dividen en modelos estadísticos de ajuste, como las ecuaciones de Margules y van Laar o la expansión de Redlich/Kister, y en modelos de composición local, como la ecuación de Wilson, NRTL (Non Random Two-Liquid), UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) y UNIFAC. Estos métodos se basan en la energía de Gibbs en exceso y su relación con el coeficiente de actividad de las sustancias presentes en fase líquida.

2.1.1 Aspectos generales del modelado termodinámico

La Termodinámica Clásica establece la condición necesaria de equilibrio de un sistema multifásico multicomponente: temperatura (T), presión (P) y fugacidad de cada componente (f_i) deben ser las mismas en todas las fases. Con esta base, los modelos termodinámicos buscan establecer una relación cuantitativa entre P , T y las composiciones de los componentes en las distintas fases, de modo que cuando algunas de estas variables son especificadas, las restantes quedan unívocamente determinadas.

El modelado del equilibrio sólido-vapor (SCF) parte de la igualdad de fugacidades en ambas fases pero difiere del de otras clases de equilibrio en que puede despreciarse la solubilidad del gas en la fase condensada.

2.2. Ecuaciones de Estado

Aunque la Termodinámica proporciona importantes relaciones entre las variaciones de las diversas magnitudes físicas que entran en la descripción de un sistema, las relaciones directas entre las magnitudes, las ecuaciones de estado o las Ecuaciones Fundamentales no pueden ser obtenidas por la propia Termodinámica. Es necesario recurrir, bien a la experimentación, bien a otras ramas de la Física, para obtener dichas relaciones, y poder aplicar los formalismos termodinámicos.

Las ecuaciones de estado son útiles para describir las propiedades de los fluidos, mezclas, sólidos o incluso del interior de las estrellas. Cada sustancia o sistema hidrostático tiene una ecuación de estado

característica dependiente de los niveles de energía moleculares y sus energías relativas, tal como se deduce de la mecánica estadística.

El uso más importante de una ecuación de estado es para predecir el estado de gases y líquidos. Una de las ecuaciones de estado más simples para este propósito es la ecuación de estado del gas ideal, que es aproximable al comportamiento de los gases a bajas presiones y temperaturas mayores a la temperatura crítica. Sin embargo, esta ecuación pierde mucha exactitud a altas presiones y bajas temperaturas, y no es capaz de predecir la condensación de gas en líquido. Por ello, existe una serie de ecuaciones de estado más precisas para gases y líquidos. Entre las ecuaciones de estado más empleadas sobresalen las ecuaciones cúbicas de estado. De ellas, las más conocidas y utilizadas son la ecuación de Peng-Robinson (PR) y la ecuación de Redlich-Kwong-Soave (RKS). Hasta ahora no se ha encontrado ninguna ecuación de estado que prediga correctamente el comportamiento de todas las sustancias en todas las condiciones.

Además de predecir el comportamiento de gases y líquidos, también hay ecuaciones de estado que predicen el volumen de los sólidos, incluyendo la transición de los sólidos entre los diferentes estados cristalinos. Hay ecuaciones que modelan el interior de las estrellas, incluyendo las estrellas de neutrones. Un concepto relacionado es la ecuación de estado del fluido perfecto usado en cosmología.

Las ecuaciones de estado se utilizan para determinar datos de equilibrios, entalpías, presiones, volúmenes, y otras propiedades termodinámicas. La elección de la ecuación a utilizar dependerá de la precisión que se requiera y de las condiciones de operación en las que se trabaje.

Las ecuaciones de estados cúbicas no pueden representar fielmente el comportamiento de los gases, específicamente en la zona de dos fases, ya que sólo poseen dos constantes.

Algunas ecuaciones de estado

Gas ideal.

Para los gases, la ecuación térmica de estado es:

$$PV = NRT \quad (2.1.)$$

Esta es una ecuación de estado característica de un gas a altas temperaturas y bajas presiones.

Ecuación de Clausius.

Por consideraciones microscópicas, se tiene en cuenta que las partículas del gas ocupan un cierto volumen, por lo que la ecuación de estado del gas ideal se modifica para tenerlo en cuenta. Así:

$$P(V - Nb) = NRT \quad (2.2.)$$

Donde Nb es el mínimo volumen que puede alcanzar el sistema.

2.3. Ecuaciones cúbicas de estado

La mayoría de las EOS - cúbicas son variaciones de la ecuación de estado propuesta por van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V-B} - \frac{a}{V^2} \quad (2.3)$$

Esta ecuación ha sufrido numerosas modificaciones a fin de mejorar sus predicciones de propiedades volumétricas y termodinámicas, así como su aproximación al equilibrio líquido-vapor. La ecuación mencionada y cualquiera de sus modificaciones son casos particulares de una ecuación cúbica genérica que puede escribirse como se muestra en la siguiente ecuación:

$$P = \frac{RT}{V-B} - \frac{a}{V(V+d)+C(V-d)} \quad (2.4)$$

Se sabe que a , b , c y d son constantes o funciones de la temperatura y de algunas propiedades físicas de las sustancias como el factor acéntrico ($\bar{1}$), el factor de compresibilidad crítico (Z_c) y la temperatura de ebullición normal (T_{BN}), entre otros.

A través de los años se ha propuesto un elevado número de teorías y ecuaciones, como las basadas en modelos moleculares (de gran complejidad), las empíricas multiparámetros (ninguna de ellas es cúbica, tienen entre 15 y 60 parámetros y comenzaron a desarrollarse en la década de 1970) y las basadas en la energía libre de Helmholtz (útiles para mezclas de fluidos), aunque las ecuaciones cúbicas como (2.4) continúan empleándose en predicciones de equilibrios de fases y en simulaciones.

Las ecuaciones de estados cúbicas no pueden representar fielmente el comportamiento de los gases, específicamente en la zona de dos fases, ya que sólo poseen dos constantes.

2.4. Ventajas de las ecuaciones cúbicas de estado

Dado que estas ecuaciones son de tercer grado en el volumen, los cálculos son relativamente fáciles, además tienen un buen comportamiento en los límites (es decir, si $v \rightarrow b$, $P \rightarrow \infty$) y sus imprecisiones sobre los términos de repulsión y atracción se simplifican cuando se calculan las propiedades de los fluidos, en particular en el equilibrio líquido-vapor. Por otra parte, en numerosas aplicaciones pueden ser ajustadas para generar valores precisos de cualquier propiedad y, por último, su extensión para el cálculo de propiedades de mezclas es relativamente sencilla empleando reglas de mezclado, incluyendo las que se fundamentan en modelos de energía libre de Gibbs o en parámetros dependientes de la concentración.

2.5. Desventajas de las ecuaciones cúbicas de estado

Desventajas de las ecuaciones cúbicas de estado. Se sabe actualmente que los datos PVT tienden a seguir el comportamiento de un polinomio de cuarto orden y no uno cúbico. Por otra parte, se ha comprobado mediante

simulaciones moleculares que los términos de atracción y repulsión son imprecisos en algunos casos, además de esto, la dependencia de la constante a en la ecuación (2.4) con la temperatura aún no es muy clara y es posible que b dependa de la densidad, razones por las cuales este tipo de ecuaciones no opera correctamente en todos los diferentes rangos de presión y temperatura. Por último, el hecho de que las interacciones entre moléculas distintas sean desconocidas hace que un gran número de reglas de mezclado sean empíricas y requieran parámetros de interacción y, por tal razón, las ecuaciones cúbicas a las cuales se acoplan no pueden representar con precisión todas las propiedades para cualquier tipo de mezcla.

2.6. Desarrollo de las ecuaciones cúbicas de estado

La ecuación de van der Waals (vdW, 1873).

La principal desventaja de los trabajos anteriores a los de van der Waals era que no consideraban las fuerzas intermoleculares ni el volumen ocupado por las moléculas, tal como el modelo del gas ideal, aunque Bernoulli en el siglo XVIII ya lo había propuesto. Los trabajos de Hirn y Dupre reemplazaron el volumen v por $(v - b)$ y llamaron a b el “covolumen”, aunque dichos trabajos no fueron muy difundidos. Sin embargo, cuando van der Waals escribió su célebre tesis doctoral “La Continuidad de los Estados Líquido y Gaseoso”, tuvo en cuenta tanto las fuerzas entre las moléculas del fluido como su volumen y formuló la ecuación (2.5).

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha.T) \quad (2.5.)$$

Van der Waals estableció que P era la presión externa ejercida sobre el sistema, v era el volumen molar del fluido, b era un múltiplo del volumen molar (parámetro de volumen), a era la atracción específica entre las moléculas (parámetro de fuerza), T era la temperatura del sistema y α era una constante relacionada con la energía cinética de las moléculas. La ecuación (2.5) puede convertirse a la que se conoce como ecuación de estado de van der Waals, que se muestra a continuación en (2.6).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.6.)$$

Las constantes a y b se calcularon inicialmente con datos PVT aunque luego se relacionaron con las propiedades críticas de las sustancias (a con P_c y b con T_c) mediante un proceso derivativo de la ecuación (2.6) en la isoterma crítica y su condición de continuidad en el punto crítico; a través de este proceso se determina también un factor de compresibilidad crítico igual a 0.375 para todas las sustancias.

Esta ecuación es importante porque tiene en cuenta la existencia del punto crítico, descubierto antes por Andrews, y diferencia el comportamiento de los fluidos por encima y por debajo de él; además, reconoce el equilibrio líquido-vapor por debajo del punto mencionado y predice la separación de las fases por encima de él, fenómeno verificado después por Krichevskii. Por otro lado, la diferenciación entre fuerzas repulsivas, debidas al tamaño molecular, y fuerzas cohesivas, causadas por la atracción molecular, aún es la base de algunas teorías que predicen propiedades de fluidos y de otras que realizan simulaciones con mecánica estadística. Van der Waals propuso además que su ecuación podría extenderse a mezclas empleando reglas de mezclado, con lo cual anticipó el objeto de numerosos trabajos que se harían años después.

Por su parte, Clausius consideró que a bajas temperaturas las moléculas no se mueven libremente sino en agregados con atracciones fuertes y que por tal motivo el parámetro a es una función de la temperatura y su variación con el volumen debe ser diferente a la establecida por van der Waals, con lo cual el factor de compresibilidad crítico deja de ser constante y se da origen a la familia de ecuaciones de tres parámetros, como la ecuación (2.7).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT}{(v+c)^2} \quad (2.7)$$

La propuesta de Redlich y Kwong (RK, 1949). Redlich y Kwong buscaban representaciones correctas a altas y bajas densidades únicamente para fases gaseosas y para lograrlo propusieron la ecuación (2.8).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{ac.\alpha T}{v(v+b)} \quad (2.8)$$

Los parámetros y constantes de la ecuación (2.8) poseen las definiciones o valores mostrados entre (2.9) y (2.13).

$$\alpha T = \frac{1}{T^{0.5}} \quad (2.9)$$

$$ac = \frac{\Omega a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2.10)$$

$$\Omega_a = 0.42748 \quad (2.11)$$

$$b = \frac{\Omega b R T_c}{P_c} \quad (2.12)$$

$$\Omega_b = 0.08664 \quad (2.13)$$

Aunque la ecuación RK no cuenta con bases teóricas fuertes, ha probado ser suficientemente precisa para realizar cálculos en numerosos sistemas gaseosos y se estima, además, que cuenta con más de 150 modificaciones distintas, las cuales introdujeron, en algunos casos, funciones de desviación para ajustar datos de PVT de sustancias puras y, en otros casos, mejoraron la capacidad de la ecuación para predecir equilibrios líquido-vapor.

Modificaciones de Soave a la ecuación RK (SRK, 1972).

Wilson consideró en la ecuación que desarrolló, la variación en el comportamiento de diferentes fluidos a las mismas temperaturas y presiones

reducidas introduciendo el factor acéntrico de Pitzer (ω) en el parámetro de atracción. Soave aprovechó esta idea y redefinió a $\alpha(T)$ como $\alpha(\omega) R T$, conservando la funcionalidad del volumen en la ecuación RK, con lo cual dio origen a expresión de amplia difusión en la industria de los hidrocarburos que se empleó desde el comienzo en simulación computacional y en optimización de procesos. La ecuación SRK, junto con las definiciones de sus parámetros se muestra a continuación entre (2.14) y (2.18).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{ac \cdot \alpha(Tr \cdot \omega)}{v(v+b)} \quad (2.14)$$

$$ac = \frac{0.42747R^2T^2}{P_c} \quad (2.15)$$

$$\alpha(Tr \cdot \omega) = [1 + m(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad (2.16)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega + 0.176\omega^2 \quad (2.17)$$

$$b = \frac{0.08664RT^2}{P_c} \quad (2.18)$$

Esta ecuación fue acogida en la industria de los hidrocarburos debido a su relativa Simplicidad y por su capacidad para generar tasas de equilibrio apropiadas para distintos equilibrios líquido-vapor. Sin embargo, las ecuaciones de SRK y RK presentan dificultades para generar valores adecuados en los cálculos de la densidad en fase líquida; por tal motivo se creó la ecuación de Peng y Robinson, la cual tiene en cuenta estas limitaciones y procura resolverlas.

Ecuación de Peng y Robinson (PR, 1976).

La más conocida de las modificaciones hechas a la ecuación SRK es la ecuación de Peng y Robinson, la cual recalcula $\alpha(\omega) R T$ y propone una nueva

variación del parámetro a con el volumen. La forma de la función adimensional $\alpha(\omega)RT$ fue determinada empleando valores de P_{vapor} disponibles en la literatura y utilizando el método de Newton para satisfacer la condición de equilibrio $f_v = f_L$ con un criterio de convergencia de 1×10^{-4} kPa. Los datos obtenidos se alinearon para determinar la correlación de datos observada en (2.19) que modifica aquella en (2.17), aunque (2.16) permanece invariable.

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega + 0.26992\omega^2 \quad (2.19)$$

La constante b presenta la equivalencia dada en (2.20), mientras que la ecuación PR se muestra en (2.18) y la definición de Ca en (2.22).

$$b = 0.07780RT_c/P_c \quad (2.20)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{ac \cdot \alpha(T_r \cdot \omega)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.21)$$

$$ac = \frac{0.457247R^2T^2}{P_c} \quad (2.22)$$

Las ecuaciones SRK y PR son las ecuaciones de estado cúbicas más empleadas en áreas de investigación, simulación y optimización en las que se requiera el cálculo de propiedades termodinámicas o el equilibrio líquido-vapor, especialmente de sustancias no polares; aunque han sido utilizadas como simples estimaciones de propiedades volumétricas y presiones de vapor hasta herramientas para la descripción de complejos sistemas multicomponentes.

Modificaciones de las ecuaciones SRK y PR

Las modificaciones realizadas a estas ecuaciones se han realizado específicamente en 3 campos distintos: cambios en la estructura de $\alpha(TR)$, cambios en la dependencia de a con el volumen e introducción de un tercer parámetro dependiente del tipo de sustancia.

Los cambios en forma de α (TR) se realizaron con el fin de mejorar las predicciones del equilibrio líquido-vapor y de la presión de vapor de fluidos polares. Se destacan la de Soave, la de Mathias y la de Almeida.

Los cambios en la dependencia de a con el volumen están ligados al concepto de volumen trasladado, concepto con el cual se mejoran las predicciones del volumen manteniendo constantes las demás predicciones realizando la sustitución mostrada en (2.23).

$$v^* = v + t \quad (2.23)$$

El término t de la ecuación (2.23) es un factor de corrección que depende de los componentes presentes en el sistema estudiado. Este método de desplazamiento del volumen es recomendable para mezclas de hidrocarburos o para fluidos confinados en un depósito, aunque también ha sido aplicado satisfactoriamente en el cálculo de densidades de mezclas binarias en los puntos de saturación, en la modelación de fases sólidas y en los equilibrios de fase en los que intervienen componentes supercríticos. Las ecuaciones más famosas de este grupo son VTPR (Volume Translated Peng-Robinson, 1998) y PR-Lennard-Jones, aunque estas ecuaciones no son muy aplicadas comúnmente.

Por otra parte, las ecuaciones de estado de 3 parámetros mejoran la suposición de las ecuaciones de estado de vdW, RK, SRK y PR, mediante la cual se asume constante el factor de compresibilidad crítico para todas las sustancias e introducen un nuevo parámetro propio de cada sustancia. Dentro de este grupo de ecuaciones se destaca la ecuación de Patel y Teja (PT, 1982), la cual se aprecia en (2.24).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{ac.\alpha(T_r.\omega)}{v(v+b)+c(v-b)} \quad (2.24)$$

En la expresión (2.21), los términos a , b y c son funciones de dos parámetros, ζ y F , que dependen de cada sustancia. Por su parte, Valderrama generalizó la

ecuación (2.21) empleando el factor acéntrico y el factor de compresibilidad crítico dando lugar a la ecuación PTV, que ha resultado de gran utilidad en el cálculo del equilibrio líquido-vapor de mezclas, especialmente de aquellas confinadas en un reservorio con dióxido de carbono.

- Aplicación a mezclas de sustancias. La necesidad de expandir la aplicabilidad de las ecuaciones de estado a sistemas complejos como mezclas altamente polares y mezclas asociadas condujo a superar las reglas de mezclado convencionales de vdW (las cuales solo contenían un parámetro de interacción en a) mediante el desarrollo de reglas cuadráticas con múltiples parámetros de interacción, la introducción del concepto de composición local, la conexión entre los métodos basados en la energía libre de Gibbs en exceso y las ecuaciones de estado, así como el desarrollo de reglas no cuadráticas.

Ecuaciones de estado acopladas con modelos de energía libre de Gibbs en exceso.

Los primeros aportes en esta materia fueron realizados por Hurón y Vidal quienes desarrollaron una regla de mezclado que requiere el cálculo de la energía libre en exceso de Gibbs. Este tipo de modelos han probado ser los más adecuados para describir sistemas con componentes altamente asimétricos sometidos a altas o bajas presiones, cerca de la región crítica o en equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido o gas-sólido. Dentro de este grupo de modelos se destaca la regla de Wong y Sandler (WS, 1992). Esta regla ha sido probada en numerosos sistemas y ha mostrado ser precisa cuando se combina con NRTL para mezclas de componentes no polar-elevadamente polar y cuando se combina con UNIQUAC para mezclas elevadamente polar. Por su parte, Valderrama modificó la regla WS introduciéndole un parámetro adicional en la constante de volumen del soluto y desarrolló el modelo PTV-MRS que considera las contribuciones de la polaridad y los puentes de hidrógeno en el comportamiento de las moléculas. Adicional a esto, Benmeki y Mansoori (1987) establecieron la condición de que las reglas de mezcla deben ser únicamente para las constantes de las ecuaciones de estado y no para las variables termodinámicas de estado y acorde con tal idea y con la mecánica estadística

desarrollaron unas reglas que sirvieron para reformular la ecuación PR con 3 parámetros independientes de la temperatura, aunque sus contradictores argumentan que sus resultados no son tan precisos como para justificar la complejidad de las expresiones.

Aplicación de las ecuaciones de estado en fluidos confinados.

Las ecuaciones de estado tienen una sobresaliente capacidad de correlacionar el equilibrio líquido vapor y las propiedades volumétricas de fluidos complejos contenidos en depósitos. Para tal correlación se recurre a 2 métodos: el de los pseudocomponentes y el de la termodinámica continua. Las ecuaciones con mejor desempeño en este ámbito son PTV y la modificación de RK realizada por Zudkevitch y Joffe, además de esto, PR y SRK mejoran su predicción de densidades en fase líquida al trasladar el volumen. En general no es recomendable estimar el volumen de las fases con cálculos de flash, si bien es adecuado calcular las concentraciones de las fases con ecuaciones de estado.

Mezclas con algún componente supercrítico

Los mejores resultados en esta materia han sido obtenidos con las ecuaciones PR y SRK, no obstante, algunas investigaciones han sugerido la necesidad de incluir más de un parámetro de interacción, puesto que es común que se reporten resultados de gran precisión en el cálculo de la concentración del solvente en fase gaseosa (con desviaciones menores al 1%) mientras que en el cálculo de la concentración del soluto se generan desviaciones de hasta un 200%. En cualquier caso, los resultados pueden optimizarse con modelos de energía libre de Gibbs y reglas de mezcla no cuadráticas con parámetros de interacción en las constantes relacionadas con el volumen.

Programación computacional de modelos termodinámicos

El notable avance de los computadores en las últimas décadas del siglo XX y en los principios del siglo XXI, los ha convertido en una herramienta fundamental para los investigadores en materia de ecuaciones de estado y diseño de procesos debido a la gran velocidad con que pueden realizarse

complicados cálculos a partir de fórmulas dadas. Es por ello que la tarea fundamental de los investigadores, una vez que han desarrollado un modelo, consiste en programarlo.

2.7. Modelos de actividad

La interpolación y la extrapolación de datos termodinámicos de mezclas líquidas son prácticas habituales en ingeniería química. El modelo de soluciones ideales es útil como primera aproximación y como referencia; sin embargo, las desviaciones de la idealidad son, frecuentemente, de gran magnitud y no permiten utilizar el modelo ideal con fines de diseño y control. Estas desviaciones se expresan a través de funciones en exceso que dependen de las concentraciones y de la temperatura. Como mostró Wohl, estas funciones se expresan comúnmente como expansiones algebraicas de las fracciones molares con coeficientes arbitrarios que se obtienen mediante el ajuste de datos experimentales. Tales expansiones poseen tantos términos y parámetros como sea necesario para conseguir representaciones apropiadas de la realidad. En este grupo caben la expansión de Redlich/Kister y los modelos de Margules y van Laar, los cuales se aplican con éxito en mezclas binarias aunque no pueden ser extendidos a sistemas multicomponentes.

Por su parte, Wilson mostró que la energía de Gibbs en exceso g^E , podía ser convenientemente expresada mediante una función algebraica de la composición local y desarrolló la ecuación que lleva su nombre, empleando fracciones volumétricas locales. Tiempo después, Orye determinó que la ecuación de Wilson es útil para representar los datos de equilibrio de una gran variedad de mezclas líquidas. Otros modelos que emplean las composiciones locales son NRTL, UNIQUAC (Universal Quasichemical) de Abrams y Prausnitz, la ecuación de Heil que modifica la ecuación de Wilson para representar el equilibrio en soluciones poliméricas y UNIFAC, el cual calcula los coeficientes de actividad a partir de las contribuciones de los grupos funcionales que hacen parte de las moléculas en solución, suponiendo, como dicen Smith, Van Ness y Abbott, que: "una mezcla líquida puede ser

considerada como una solución de las unidades estructurales de las que se forman las moléculas, más que una solución de las moléculas mismas”.

2.8. Concepto de composición local

Una vecindad o proximidad es un arreglo de moléculas de corto alcance en el que las orientaciones moleculares no son completamente aleatorias puesto que dependen de las diferencias entre el tamaño de los compuestos y de las fuerzas intermoleculares entre ellos. La composición local de una sustancia *i* corresponde a la composición de dicha sustancia en alguno de los tipos de celdas que puede haber en la mezcla (esta composición depende del número de coordinación de la celda).

2.9. Selección de Modelos Termodinámicos

Cualquier simulación de un proceso requiere disponer del valor de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las mezclas de compuestos que circulan, o han de circular, entre los distintos equipos de la planta, en todas las condiciones de composición, presión y temperatura que puedan llegarse a verificar en la operación de la misma.

Esto, obviamente, es prácticamente imposible y debemos hacer uso de técnicas de predicción que permitan estimar esos valores.

La adecuada selección de estas técnicas será crucial para un cálculo preciso de los equipos y corrientes de la planta simulada.

Esto es, no basta con que nuestro simulador cuente con los mejores algoritmos de cálculo, los más rápidos y estables. Si hemos realizado una elección incorrecta del método de predicción de propiedades los resultados que obtengamos en la simulación tendrán poco o nada que ver con la realidad.

Resulta obvio que es imposible realizar una consideración pormenorizada de todas las posibles mezclas de compuestos que pueden presentarse en la simulación de una planta química, a fin de poder establecer el método de

predicción más adecuado para cada una de ellas. Solo podemos abordar la cuestión en forma general, tratando de establecer criterios de selección y análisis, con un rango de validez más o menos amplio.

El ELV y las interacciones moleculares

Cualquier propiedad de un compuesto o de una mezcla de ellos está determinada por las fuerzas que existen entre los átomos, dentro de las moléculas, y entre éstas, en la masa del compuesto o mezcla.

Podemos recordar la justificación del comportamiento “anómalo” del agua un líquido en condiciones normales de presión y temperatura, cuando debería ser un gas como consecuencia de fuerzas intermoleculares que otorgaban al compuesto una cohesión particular.

El agua es un caso particular de moléculas polares. En ellas existen enlaces covalentes entre átomos de diferente afinidad eléctrica. Los electrones compartidos, entonces, se desplazan hacia el átomo más electronegativo (el O en el caso del agua) volviendo electropositivo el otro extremo del enlace. Sobre este dipolo aparecerán fuerzas de atracción entre el extremo positivo de una molécula y el negativo de otra.

El hidrógeno es, quizás, el caso paradigmático, con la formación del llamado enlace o puente de hidrógeno con otros átomos electronegativos además del oxígeno, como el flúor, el cloro o el nitrógeno.

En otros casos la molécula es no polar, como en los hidrocarburos alifáticos, por ejemplo. Allí, la electronegatividad del carbono es baja y, en consecuencia, el enlace covalente no se polariza y aunque está presente el hidrógeno no se verifica la existencia de puentes.

No obstante, existen otro tipo de fuerzas a nivel molecular, las tipo Van der Walls, repulsivas a corta distancias y de atracción al separarse las partículas.

No es la intención de este capítulo ahondar sobre estas cuestiones pero sí tenerlas en cuenta como para poder abordar la selección del método de predicción de propiedades con una cierta sustentación teórica.

En principio, podríamos comenzar por ejemplificar lo dicho sobre la interrelación de las propiedades de los compuestos y las fuerzas existentes a nivel molecular considerando el punto de ebullición normal de los 10 primeros hidrocarburos alifáticos normales.

Termodinámica del ELV – Métodos de predicción

El equilibrio termodinámico entre las fases vapor y líquida de un sistema multicomponente requiere tres condiciones:

- **Equilibrio térmico**, para lo cual la temperatura debe ser igual en ambas fases;
- **Equilibrio mecánico**, que implica igualdad de la presión en ambas fases y
- **Equilibrio químico**, que exige la igualdad de la fugacidad en la mezcla de cada componente en cada fase.

Esta última condición se expresa de distintas maneras, según el grado de idealidad que se admita para el sistema. Así:

a) Si ambas fases se comportan en forma ideal, el equilibrio se plantea a través de la ley de Raoult.

$$y_i P = x_i p_i \quad (2.25)$$

b) Si existe una ligera o moderada no idealidad en ambas fases se puede utilizar una formulación del equilibrio que incluye sendos coeficientes de fugacidad ϕ , los que se calculan a partir de una ecuación de estado para sistemas reales:

$$\phi_i^V y_i P = \phi_i^L x_i P \quad (2.26)$$

c) Si la fase líquida presenta una marcada no linealidad, por ejemplo, debido a la existencia de puentes de hidrógeno, acudiremos al modelo de soluciones, a través del coeficiente de actividad γ :

$$y_i \phi_i^V P = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} p_i^{sat} POY_i \quad (2.27)$$

En la expresión anterior se agrega, además, el factor de Poyting POY_i , que permite tener en cuenta la influencia de la variación de la presión entre la presión de vapor p_i^{sat} y la del sistema P .

d) Debemos tener presente que el apartamiento de la idealidad se produce en la fase líquida en condiciones de presión y temperatura menos severas que para la gaseosa; esto es, la fugacidad en el vapor se sigue expresando por $y_i P$ pero en el líquido se requiere hacer uso del modelo de soluciones. Tendremos, en este caso, una ley de Raoult modificada como expresión de la igualdad entre fugacidades:

$$y_i P = \gamma_i x_i p_i^{sat} \quad (2.28)$$

La consideración del ELV en el caso de gases como el N_2 merece un párrafo aparte. En este caso, se trata de un gas que se encuentra disuelto en el líquido y la fugacidad no tiene relación, como antes, con un cambio de fase, por lo que corresponde aplicar una extensión de la ley de Henry más que la de Raoult. Así, para esos casos, la igualdad de fugacidades quedará expresada como:

$$\phi_i^V y_i P = H_i^{mix} x_i \quad (2.29)$$

Como dijimos, los coeficientes de fugacidad se calculan a partir de ecuaciones de estado para sistemas reales. En los simuladores de proceso existe a nuestra disposición un gran número de tales ecuaciones. Las más comunes son

- Soave-Redlich-Kwong (SRK) y sus variantes
- Peng-Robinson (PR) y sus variantes

Todas estas ecuaciones requieren el uso de coeficientes de interacción binarias para considerar adecuadamente las mezclas multicomponentes. La amplitud y calidad de la base de datos disponible en un simulador en particular determinará, como es obvio, el ajuste de los resultados que obtengamos, siempre dentro del rango de validez de aplicación del método elegido.

Para el cálculo de coeficientes de actividad disponemos, en general, de varias alternativas:

Ecuación de Wilson

Aunque esta ecuación es más compleja y requiere más tiempo para los cálculos que las ecuaciones de Margules y de Van Laar, puede representar satisfactoriamente casi todas las soluciones líquidas no ideales, con mezclas de compuestos polares y no polares, excepto electrolitos y soluciones que presentan una limitada miscibilidad (ELL o ELLV).

Provee una excelente predicción del equilibrio ternario usando parámetros obtenidos por regresión de datos binarios.

Modelo Non Random Two Liquids (NRTL)

La ecuación NRTL es de especial interés para el presente trabajo, puesto que con ella se calculará la energía libre de Gibbs que requiere para su funcionamiento la regla de mezclado de Wong- Sandler. Este modelo, creado por Renon y Prausnitz, parte de una suposición similar a la de la teoría cuasiquímica de Guggenheim para definir la composición local, emplea la teoría de líquidos de Scott de mezclas binarias para desarrollar una expresión para la energía de Gibbs en exceso y asume la validez de la ecuación (2.38).

Modelo UNiversal QUAsi Chemical (UNIQUAC).

El modelo fue desarrollado después del NRTL, tiene las mismas características básicas pero requiere un menor volumen de datos de parámetros de interacción que NRTL. Es capaz de predecir el equilibrio LV, LL y LLV.

Se ha usado con éxito para predecir el equilibrio de sistemas altamente no ideales, por ejemplo, aquellos que contienen moléculas de diferentes tamaños y formas, como los polímeros.

Puede aplicarse a mezclas que contienen agua, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, nitrilos, aminas, ésteres, cetonas y aldehídos.

Los parámetros experimentales encontrados exhiben una escasa dependencia con la temperatura, lo cual favorece la extrapolación del método.

Modelo UNiquac Functional group Activity Coefficient (UNIFAC)

El método UNIFAC es una herramienta útil para realizar los cálculos de VLE cuando se carece de datos experimentales, con buenas estimaciones en aplicaciones industrialmente importantes.

No obstante, no es un reemplazo para los datos experimentales, y nunca debe tratarse como tal.

Es útil para realizar estudios preliminares pero, para un diseño riguroso, los resultados deben ser revisados a partir de datos experimentales.

Estas cuatro metodologías requieren, para su aplicación, valores experimentales de parámetros de interacción entre los compuestos de la mezcla en tanto que UNIFAC es un método predictivo, basado en la

contribución de grupos, por lo que se transforma en una alternativa valiosa cuando la información experimental es escasa.

Recomendaciones de uso.

Se recomienda para la selección de la metodología de cálculo del equilibrio líquido-vapor (ELV) o líquido-líquido (ELL):

- 1) Cuando la temperatura reducida de la mezcla, calculada como $T_r = T / \sum z_i T_{c_i}$, es mayor que 0,75 y no se prevén fases líquidas inmiscibles, se debe usar una ecuación de estado como SRK o PR, privilegiando aquellas que cuentan con datos experimentales en la base de datos del simulador. De acuerdo a Hyprotech, PR es preferible a SRK, aunque existen opiniones en contrario.
- 2) Cuando T_r es menor que 0,75 se debe usar un modelo de solución para la fase líquida y una ecuación de estado para el vapor.
- 3) Cuando sólo se prevé una única fase líquida, las mejores elecciones para los alternativas de modelos de solución son:
 - a. NRTL para mezclas orgánicas con presencia de agua
 - b. Wilson para el resto, aunque algunas fuentes (Virtual Materials Group) recomiendan la ecuación de Margules para mezclas de hidrocarburos aromáticos.
- 4) En aquellas situaciones donde pueda producirse ELL debe usarse NRTL, siempre suponiendo que se cuenta con coeficientes de interacción o se los puede estimar.
- 5) Cuando no se puede disponer de coeficientes de interacción (experimentales o estimados) para usar con Wilson o NRTL, se debe utilizar el modelo de solución UNIQUAC con la predicción de los coeficientes de interacción binaria mediante UNIFAC.

- 6) Algunas fuentes (Sheppard) recomiendan la realización de gráficas xy, Txy o Pxy para cada par de compuestos presentes en la mezcla y observar si en los mismos aparecen “comportamientos” extraños (picos o quiebres agudos, segmentos planos, etc.). Si nada de ello ocurre, la metodología elegida para predecir el equilibrio es adecuada.
- 7) La tabla que sigue se refiere a la aplicabilidad de métodos de coeficientes de actividad en distintos sistemas, así como la posibilidad de extender la información disponible a condiciones distintas de las originales:

Tabla N° 2.1. Aplicabilidad de Métodos de Coeficientes de Actividad

Aplicación	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUA C
Mezclas binarias	A	A	A	A	A
Mezclas multicomponentes	AL	AL	A	A	A
Sistemas azeotrópicos	A	A	A	A	A
Equilibrio líquido-líquido	A	A	NA	A	A
Sistemas diluidos	?	?	A	A	A
Sistemas autoasociativos	?	?	A	A	A
Polímeros	NA	NA	NA	NA	A
Extrapolación	?	?	B	B	B

Fuente: Honeywell

Dónde:

- A: aplicable
- NA: no aplicable
- AL: aplicación limitada
- ?: cuestionable
- B: bueno

La tabla siguiente muestra los paquetes básicos recomendados en función del tipo de proceso.

Tabla N° 2.2. Método Termodinámico recomendado

Tipo de Proceso	Paquete Termodinámico recomendado
Deshidratación de TEG	PR
Acuoso ácido	Sour PR
Procesamiento de gas criogénico	PR, PRSV
Separación de aire	PR, PRSV
Torres atmosféricas de crudo	PR y sus variantes, Grayson Streed (GS)
Torres a vacío	PR y sus variantes, GS, Braun K10, Esso
Sistemas con alto contenido de H ₂	PR, Zudkevitch-Joffe (ZJ), GS
Reservorios	PR y sus variants
Sistemas de vapor	ASME Steam, Chao Seader, GS
Inhibición de hidratos	PR
Productos químicos	Modelos de actividad, PRSV
Alquilación de HF	PRSV, NRTL
Hidrocarburos-agua (alta solubilidad del agua en HC)	Kabadi Danner
Separaciones de hidrocarburos	PR, SRK
Aromáticos	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Hidrocarburos sustituidos (cloruro de vinilo, acrilonitrilo)	PR, SRK
Producción de éter (MTBE, ETBE, ter-amil metil eter TAME)	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Plantas de etilbenceno / estireno	PR, SRK o Wilson, NRTL, UNIQUAC (según la tecnología de producción)
Producción de ácido tereftálico	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Planta de amoníaco	PR, SRK

Fuente: Honeywell, ASPENTech

2.10. Modelo Termodinámico para un simulador de reactor con agitación forzada.

La unidad de operación más importante en un proceso químico generalmente es un reactor químico. Las reacciones químicas son ya sea exotérmicas (desprenden energía) o endotérmicas (requieren entrada de energía) y por lo tanto necesitan que la energía sea removida o adicionada al reactor para mantener una temperatura constante. Las reacciones exotérmicas son los sistemas más interesantes para estudiarlos debido a los potenciales problemas de seguridad (incrementos rápidos de la temperatura, es a veces llamado comportamiento de ignición) y la posibilidad de otros comportamientos tales como múltiples estados estacionarios (para el mismo valor de la variable de entrada pueden existir diferentes valores de la variable de salida).

El caso de una reacción simple irreversible exotérmica, de primer orden, $A \rightarrow B$. Mostraremos que un comportamiento muy interesante puede darse en un sistema simple.

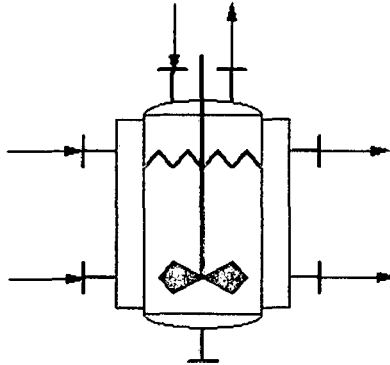


Fig N° 2.1: Reactor continuo con sistema de convección forzada

En la Figura 2.1 observamos que una corriente de fluido es alimentada al reactor y otra corriente es que se obtiene como producto del reactor. Como el reactor es perfectamente mezclado, la corriente de salida tiene la misma concentración y temperatura que el fluido dentro del reactor. Notar que una chaqueta rodeando al reactor también tiene corrientes de entrada y salida. Se asume que la chaqueta está perfectamente mezclada y a menor temperatura que el reactor. Por lo tanto pasa energía a través de las paredes del reactor hacia la chaqueta, removiendo el calor generado por la reacción.

Existen muchos ejemplos de reactores en la industria similares a este. Los ejemplos incluyen varios tipos de reactores de polimerización, los cuales producen polímeros que son usados en productos de plástico tales como refrigerantes de poliestireno o botellas de plástico. Los reactores industriales típicamente tienen cinéticas más complicadas a la que estudiamos en este módulo, pero la característica de comportamiento es similar.

Las Ecuaciones de modelamiento

Por simplicidad asumimos que la temperatura de la chaqueta de enfriamiento puede ser directamente manipulada, de tal manera que no se requiere un balance de energía alrededor de la chaqueta. También podemos hacer las siguientes asunciones.

- Perfectamente mezclado (los valores de la corriente de producto son los mismos que la masa de fluido dentro del reactor)
- Volumen constante
- Valores constantes de los parámetros

Las asunciones de volumen y valores de los parámetros constantes pueden ser fácilmente ampliados por el lector, para estudios más amplios.

Los parámetros y variables que aparecerán en las ecuaciones de modelamiento son listados a continuación por conveniencia.

A	Área para intercambio de calor
C_A	Concentración de A en el reactor
C_{Af}	Corriente de A en la corriente de alimentación
C_p	Capacidad calorífica (energía/masa*temperatura)
F	Flujo volumétrico (volumen/tiempo)
K ₀	Factor pre-exponencial (tiempo ⁻¹)
R	Constante de los gases ideales (energía/mol*temperatura)
r	Velocidad de reacción por unidad de volumen (mol/volumen*tiempo)
t	Tiempo
T	Temperatura del reactor
T_f	Temperatura de alimentación
T_j	Temperatura de la chaqueta
U	Coefficiente de transferencia de calor (energía/tiempo*área*Temp)
V	Volumen del reactor
ΔE	Energía de activación (energía/mol)
$(-\Delta H)$	Calor de reacción (energía/mol)
ρ	Densidad (masa/volumen)

Balance total de material

La velocidad de acumulación de material en el reactor es igual al flujo de entrada de material – el flujo de salida de material.

$$\frac{dV_r}{dt} = F_{in} * \rho_{in} - F_{sal} * \rho_{sal} \quad (2.30)$$

Asumiendo una cantidad constante de material en el reactor

$$\frac{dV_r}{dt} = 0 \quad (2.31)$$

Encontramos que $F_{sal} * \rho = F_{ent} * \rho$

Si asumimos también que la densidad permanece constante, entonces

$$F_{sal} = F_{ent} = F \quad (2.32)$$

Balance para el componente A

El balance para el componente A es

$$\frac{dV C_A}{dt} = F C_{Af} - F C_A - rV \quad (2.33)$$

Donde r es la velocidad de reacción por unidad de volumen.

Balance de Energía

El balance de energía es

$$\frac{d(V\rho C_p(T - T_{ref}))}{dt} = F\rho C_p(T_f - T_{ref}) - F\rho C_p(T - T_{ref}) + (-\Delta H)V_r - UA(T - T_j)$$

(2.34)

Donde T_{ref} representa una temperatura de referencia arbitraria para la entalpía.

Forma de variables de estado de Ecuaciones Dinámicas

Nosotros podemos escribir las Ecs. (2.33) y (2.34) en la forma de variables de estado siguiente (como $dV/dt = 0$)¹

$$f_1(C_A, T) = \frac{F}{V} (C_{Af} - C_A) - r \quad (2.35)$$

$$f_2(C_A, T) = \frac{dT}{vd} = \frac{F}{V}(T_f - T) + \left(\frac{-\Delta H}{\rho C_p}\right)r - \frac{UA}{V\rho C_p}(T - T_f) \quad (2.36)$$

Donde hemos asumido que el volumen es constante. La velocidad de reacción por unidad de volumen (expresión de Arrhenius) es:

$$r = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) C_A \quad (2.37)$$

Donde hemos asumido que la reacción es de primer orden

Solución al estado estacionario

La solución al estado estacionario se obtiene cuando $dC_A/dt = 0$ y $dT/dt = 0$, esto es

$$f_1(C_A, T) = 0 = \frac{F}{V}(C_{Af} - C_A) - K_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) C_A \quad (2.38)$$

$$f_2(C_A, T) = 0 = \frac{F}{V}(T_f - T) + \left(\frac{-\Delta H}{\rho C_p}\right) K_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) C_A - \frac{UA}{V\rho C_p}(T - T_f) \quad (2.39)$$

Para resolver estas dos ecuaciones, deben ser especificadas todas las variables y parámetros excepto para dos (C_A y T). Dando valores numéricos para todos los parámetros y variables podemos usar un método de cálculo para resolver al estado estacionario y encontrar valores de C_A y T . Por conveniencia, usamos un sub-índice s para denotar valores al estado estacionario (así resolveremos para C_{As} y T_s).

CAPITULO III

MODELO TERMODINAMICO PARA UN SIMULADOR DE REACTORES CON CONVECCION FORZADA

3.0. Introducción

Modelado es el proceso de construcción de un modelo. Un modelo es una representación de un objeto, sistema, o idea. Usualmente, su propósito es ayudar explicar, entender o mejorar un sistema (Shannon, 1988). Los modelos son útiles para:

- **El pensamiento:** Al construir un modelo necesariamente se debe ordenar y completar el conocimiento que del sistema real se posee.
- **La comunicación:** Un modelo elimina la ambigüedad del lenguaje para comunicarse con expertos.
- **La predicción:** Un modelo sirve para predecir la conducta del sistema real. El modelo de la teoría de la relatividad predice, sin hacer una simulación, que no es posible superar la velocidad de la luz.

La distinción principal de los presentes días, es que los procesos químicos proceden a grandes velocidades en sistemas de multi-fase, además son de extrema complejidad. Esta complejidad se debe a la multiplicidad y diversidad de variables de proceso y las ramificaciones de las relaciones internas entre ellas, debido a las cuales un cambio en unas variables puede ocasionar cambios no lineales en otras variables. Esta complejidad aumenta en los casos de múltiples reciclos y reacciones competitivas, los cuales pueden cambiar totalmente el modelo. Además de esto, puede sobreponerse al proceso cualquier perturbación.

El potencial externo de información acerca de los procesos químicos es muy grande, nosotros estamos obligados a reducir este potencial y a limitar el número de alternativas. Esto puede hacerse mediante un adecuado

discernimiento sobre un proceso particular a través de los modelos. Un modelo es una representación simplificada de aquellos aspectos de un proceso actual que está siendo investigado. El flujo de información es dividido en dos etapas; en la primera etapa, un modelo es comparado con el proceso real, y se toma como el adecuado si las diferencias son despreciables; en la segunda etapa, comparamos nuestras observaciones del proceso con las respuestas del modelo. Este procedimiento es denominado modelamiento. Existe modelamiento físico y modelamiento matemático.

Modelamiento físico.

En este caso el proceso de interés es reproducido en diferentes escalas y se analiza el efecto de las características físicas. El experimento es llevado a cabo directamente sobre el proceso real. Los datos experimentales son reducidos a relaciones incluyendo grupos dimensionales hechos sobre varias combinaciones de cantidades físicas y dimensiones lineales. Con esta presentación dimensional, las relaciones encontradas pueden ser generalizadas a clases de eventos teniendo los mismos grupos dimensionales o similar criterio. Estos grupos dimensionales son derivados sobre la base de ecuaciones diferenciales o análisis dimensional.

El modelamiento físico consiste en buscar la misma o casi la misma similitud de criterio para el modelo y el proceso real. Como ya se ha notado antes, los procesos reales son modelados en una escala de crecimiento progresivo, con la dimensión longitudinal principal hecha en proporción (criterio de similitud).

El principio de similitud es importante en el análisis de procesos determinísticos los cuales obedecen las leyes físicas, pero es difícil aplicar para el análisis de procesos probabilísticas incluyendo múltiples relaciones estocásticas entre los eventos.

Modelamiento matemático

El modelamiento matemático es el proceso de creación de una representación matemática de algún fenómeno en razón de conseguir un mejor entendimiento del fenómeno. Es un proceso en el cual se cambia la observación con el establecimiento simbólico. Durante la construcción de un modelo, el modelista deberá decidir qué factores serán relevantes para el fenómeno y cuales podrán dejar de enfatizarse.

En la construcción de un modelo matemático, un proceso real es reducido a sus bases esenciales, y el esquema resultante es descrito por un formulismo matemático seleccionado de acuerdo a la complejidad del proceso.

Es importante que un modelo deberá representar con suficiente exactitud las propiedades cuantitativas y cualitativas del fenómeno; en otras palabras, el modelo deberá adaptarse adecuadamente al proceso real. Para verificar esta necesidad, las observaciones hechas sobre el fenómeno deberán compararse con las predicciones derivadas del modelo bajo idénticas condiciones. Entonces un modelo matemático de un fenómeno (proceso) químico real es una descripción matemática combinando las observaciones experimentales y estableciendo relaciones entre las variables de proceso. El objetivo final de un modelo matemático es la predicción del comportamiento del proceso y recomendar los debidos sistemas de control.

Aspectos generales del modelado termodinámico en reactores.

Un reactor químico se puede definir como un equipo en el cual se forma una sustancia o producto a partir de otra (s) llamada (s) reactante (s), por medio de una serie de transformaciones químicas.

El procesamiento por lotes constituye un sector importante de la industria de procesos químicos. Este tipo de procesos es empleado en la producción de químicos de uso altamente especializado, productos farmacéuticos, polímeros y otros relacionados con el campo de la biotecnología.

Los procesos por lotes requieren una estrategia de control diferente a la de los procesos continuos dado que ellos no operan en estado estacionario. El objetivo de control es lograr que la salida del sistema siga una trayectoria deseada.

Los reactores por lotes constituyen una operación intermitente bastante compleja, dado que requieren procedimientos tales como llenado, mezclado, calentamiento, control del punto final, adición de alimentación, remoción de productos de enfriamiento y vaciado.

Si además se tiene una reacción exotérmica, la misma muchas veces es inestable en estado estacionario.

Debido a la importancia de estas unidades de proceso y a lo costoso que implicaría su estudio a partir de plantas piloto a nivel de pregrado, el presente artículo se enfoca en el diseño de un esquema de control para un reactor por lotes exotérmico, teniendo el modelo matemático y la simulación por computadora como puntos de apoyo para todo el desarrollo de dicho diseño.

3.1. Ecuación de estado de Patel y Teja

Las ecuaciones de estado pueden distinguirse principalmente, como se vio antes, según el número de parámetros que contengan. Las ecuaciones con más de 3 parámetros representan de forma precisa datos volumétricos de las sustancias, sin embargo, rara vez se emplean en cálculos de equilibrios de fase debido no solo a la dificultad que presentan para la determinación de expresiones generalizadas que sean apropiadas para cálculos en mezclas, sino también al elevado tiempo computacional requerido para resolverlas. En esta área la ecuación PT busca aminorar tales dificultades requiriendo únicamente la temperatura y la presión críticas, así como 2 parámetros adicionales para caracterizar cada sustancia.

Por otra parte, La ecuación PT predice adecuadamente las propiedades volumétricas de los líquidos y adicionalmente pretende que, en el caso de sustancias no polares, el resultado sea comparable con los de las ecuaciones PR y SRK, con la ventaja complementaria de predecir valores ajustados para compuestos polares.

En 1982, Patel y Teja, presentan una nueva ecuación de estado para fluidos puros, requiriendo las Presión y Temperaturas críticas, así como de dos parámetros que caracterizan a cada fluido.

Por medio de esta ecuación, recomienda buenas predicciones en las predicciones de las propiedades volumétricas de la fase de líquidos saturados, manteniéndose los cálculos de equilibrio líquido vapor. Para fluidos no polares, los dos parámetros requeridos son correlacionados con el factor acéntrico. La ecuación Patel- Teja reproduce buenas características de estado de Soave y Peng Robinson para fluidos No Polares tales como agua, amoniaco y alcoholes. La ecuación de Patel-Teja se expresa de la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+c(v-b)} \quad (3.1)$$

Cabe anotar que si se hace que el parámetro c se hace igual a b en (3.1) se obtiene la ecuación PR, mientras que si se hace que c sea igual a cero en (3.1), se obtiene la ecuación SRK. Las ecuaciones de SRK y PR asumen que el valor del factor de compresibilidad crítico permanece constante y por tal motivo las densidades en fase líquida predichas por estas ecuaciones difieren considerablemente de sus valores experimentales. Para lograr una predicción adecuada del comportamiento de las sustancias a bajas y altas presiones se requiere que el factor de compresibilidad crítico (ζ_c) sea tratado como un parámetro empírico diferente, por lo general, del valor de Z_C .

Luego de un proceso derivativo sujeto a unas cuantas constricciones, se deduce que las constantes $a(T)$, b y c , poseen las estructuras señaladas por (3.2), (2.9).

$$\alpha(T) = \Omega_a R^2 T_c^2 / P_c \alpha(T_c) \quad (3.2)$$

$$b = \Omega_b RT_c / P_c \quad (3.3)$$

$$c = \Omega_c RT_c / P_c \quad (3.4)$$

Las definiciones de $C \zeta$ y $c \Omega$ se presentan a continuación en (3.5) y (3.6).

$$\zeta_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (3.5)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c \quad (3.6)$$

Por otro lado, el valor de Ω_b corresponde a la menor raíz positiva de la ecuación cúbica mostrada en (3.7).

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad (3.7)$$

A su vez, Ω_a , puede determinarse a partir de la expresión (3.8).

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c \quad (3.8)$$

Además, para la función $\alpha(T_R)$ en la ecuación (3.2), se define la expresión observada en la ecuación (3.9), aunque es claro que en (3.9) se emplea el factor empírico F en lugar de la función m del factor acéntrico.

$$\alpha(T_R F) = [1 + F(1 - T_R^{0.5})]^2 \quad (3.9)$$

Cálculo de los parámetros C , ζ y F . El cálculo de los parámetros de la ecuación PT se realiza por medio de un procedimiento de ensayo y error que contiene los pasos que se exponen a continuación.

- a) Se fija el valor inicial para ζ_C como el valor más cercano a Z_C entre 0.307 y $1.1 Z_C$.
- b) Se calculan Ω_C , Ω_b y Ω_a con las expresiones (3.6) a (3.8).
- c) Se halla un valor $R \alpha(RT)$ que satisfaga la condición de equilibrio $f^V = f^L$ a lo largo de la curva de saturación para cada temperatura.
- d) Se calcula por el método de los mínimos cuadrados el valor de F empleando asimismo los valores obtenidos en c) aplicados en la ecuación (3.10).

$$S = \sum_{i=1}^m [(1 + F(1 - T_{R,i}^{0.5}))^2 - \alpha_{exp,i}]^2 \quad (3.10)$$

En la ecuación (3.10), i es el número del punto de la curva de equilibrio. Cabe mencionar que la minimización de (3.10) es un proceso derivativo que conduce a un polinomio cúbico en F , del cual se emplea, en los pasos siguientes del algoritmo, la menor raíz positiva encontrada.

- e) Con todos los datos recopilados hasta este momento se calculan las densidades líquidas y se comparan con las reportadas por la literatura mediante la desviación absoluta promedio. Si esta desviación supera la tolerancia, se repite el algoritmo con un nuevo ζ_C modificado en 0.001. Si no la supera, los valores hallados corresponden a los buscados.

La ecuación PT resulta ser, por la forma en que se ajustan los parámetros empíricos, de gran precisión para estimar densidades de fases líquidas y equilibrios líquido-vapor. Por otro lado, la ecuación PT genera mejores resultados para hidrocarburos pesados y compuestos polares que las ecuaciones SRK y PR; además, genera resultados comparables con las de

estas ecuaciones para mezclas de hidrocarburos livianos empleando reglas de mezclado clásicas.

Valderrama reporta, asimismo, que la ecuación PT es acertada para los cálculos de volúmenes saturados de líquidos polares o no polares y de volúmenes de vapores saturados.

La expresión desarrollada por Patel y Teja puede generalizarse con el factor acéntrico para sustancias no polares utilizando las correlaciones (3.11) y (3.12), las cuales evitan recurrir al algoritmo antes expuesto.

$$F = 0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2 \quad (3.11)$$

$$\zeta_c = 0.329032 + 0.076799\omega - 0.0211947\omega^2 \quad (3.12)$$

Sin embargo, es oportuno mencionar que la ecuación falla en regiones cercanas al punto crítico al estimar la densidad de la fase líquida, aunque esta debilidad puede contrarrestarse asumiendo que ζ_c , en la región en la que $0.9 < T_R < 1$, es una función lineal de la temperatura, o alternativamente, cambiando la regla de mezclado empleada por una de mayor desempeño, como la de Wong y Sandler.

Por su parte, Patel modificó el término de atracción $\alpha(T_R, F)$ en la ecuación PT, En tal modificación eliminó la constante F aunque introdujo 4 nuevas constantes, mejorando con ello las predicciones de la presión de vapor, de la densidad en fase líquida y de la capacidad calorífica molar en fase líquida de un elevado número de sustancias en el rango práctico entre 273°K y 523°K. La nueva función implantada por Patel se muestra en la ecuación (2.55).

$$\alpha(T_R) = 1 + c_1(T_R - 1) + c_2(\sqrt{T_R} - 1) + c_3(T_R^N - 1) \quad (3.13)$$

Extensión de las EOS a mezclas. Reglas de Mezclado

La extensión de las EOS a mezclas requiere establecer las llamadas *reglas de mezclado*, que permiten obtener los parámetros energéticos y de volumen de una mezcla.

Debido a que todos los modelos de EOS son extremadamente sensibles a los factores de interacción energética y tamaño de compuestos asimétricos de una mezcla, la calidad de una EOS viene dada fundamentalmente por las reglas de mezclado utilizadas.

Las *reglas de mezclado clásicas* siguen la *teoría de un fluido de VDW* en la que una mezcla se considera como un fluido hipotético puro cuyo tamaño molecular y energía potencial son promedios de la composición de los tamaños y energías característicos de los componentes de la mezcla.

Las más simples de estas reglas evalúan los parámetros a y b de la mezcla en función de aquellos de los componentes puros e incluyen una dependencia lineal de la composición para b y cuadrática para a . En el cálculo de a se introduce el coeficiente de interacción binaria entre los componentes i y j , k_{ij} , como un parámetro ajustable, de modo de reproducir mejor el equilibrio líquido-vapor. Sin embargo, esto no es suficiente para la representación del equilibrio de mezclas de compuestos polares y disímiles en tamaño y naturaleza química. En general, los resultados son mejorados para soluciones asimétricas supercríticas a expensas de introducir dos o más parámetros ajustables.

Huron y Vidal (1979) determinaron que cuando se fija una forma funcional para una EOS, queda definida simultáneamente la energía de exceso de Gibbs, la que puede ser igualada a expresiones para GE derivadas de modelos de fase líquida.

Por otro lado, es posible mejorar estas reglas de mezclado introduciendo consideraciones de composición local. De este modo surgen las *reglas de mezclado a composición local dependientes de la densidad*, derivadas de la

teoría de dos fluidos (Scott, 1956) en contraste con la teoría de un fluido de VDW.

El concepto de composición local fue introducido por Wilson (1964) y considera que los componentes de una mezcla difieren no sólo en el tamaño molecular sino también en fuerzas intermoleculares, de modo que la fracción molar de un componente en una fase en equilibrio, no es la misma en cualquier punto de la mezcla. Wilson analiza una solución binaria de componentes 1 y 2 y define fracciones molares locales en función de las globales y de parámetros energéticos que tienen en cuenta las fuerzas intermoleculares existentes en la solución.

La hipótesis de mezclado aleatorio de moléculas, aplicada por la mayoría de las teorías de mezclas, puede provocar serios errores cuando se trata de mezclas altamente no ideales.

3.2. Regla de mezclado de Wong y Sandler

Como se mencionó anteriormente, las ecuaciones de estado se utilizan ampliamente en cálculos de equilibrios de fase, aunque en la práctica se ha encontrado que para modelar comportamientos complejos de mezclas altamente no ideales se requieren reglas de mezclado diferentes a las de vdW de un solo fluido. Numerosos autores (como Panagiotopoulos y Reid) han propuesto reglas de este estilo con parámetros de interacción binarios dependientes de la composición que han sido empleadas con éxito en algunos casos particulares, aunque tales reglas no son generalizables a cualquier sistema puesto que son inconsistentes en el límite de baja densidad con la mecánica estadística, la cual prevé que el segundo coeficiente virial debe ser una función cuadrática de la composición. Las correcciones realizadas permiten el ajuste con la teoría, sin embargo, dado que son intencionales y no inherentes al modelo, no mantienen la naturaleza cúbica de la ecuación de estado cuando se aplica en mezclas.

Por otro lado, las reglas en cuestión poseen el llamado síndrome de Michelsen-Kistenmacher, lo cual dificulta en gran medida la representación de sistemas conformados por compuestos de una misma familia y con pesos moleculares similares.

Una alternativa a estas reglas de mezclado fue propuesta inicialmente por Hurón y Vidal. El método consiste en igualar la energía libre de Gibbs en exceso a presión infinita calculada con una ecuación de estado con la determinada mediante un modelo de actividad (como NRTL), suponiendo que el volumen en exceso es cero cuando la presión es infinita, lo cual conduce a una regla de mezclado lineal para el parámetro b . Sin embargo, Sheng et al mostraron en sus trabajos que al igualar las energías libres en exceso de Helmholtz en lugar de las de Gibbs, el término b puede calcularse con una gran variedad de reglas. A partir de los trabajos antes mencionados y teniendo en cuenta que la regla de Hurón y Vidal no es acorde con la mecánica estadística, Wong y Sandler desarrollaron un nuevo tipo de reglas de mezclado basado en la energía libre en exceso de Helmholtz, el cual, a pesar de ser independiente de la densidad, cumple con los límites de alta y baja densidad y no contradice las premisas de la mecánica estadística.

Tomando como base la ecuación de estado vdW y considerando los postulados de la mecánica estadística, puede deducirse que los parámetros de esta ecuación de estado son los que se muestran a continuación entre (3.14) y (3.16).

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (b - \frac{a}{RT})_{ij}}{1 + \frac{A_{\infty}^E(x)}{RT} - \sum_i x_i (\frac{a_i}{b_i RT})} \quad (3.14)$$

$$a = b \left(\sum_i j \frac{a_i}{b_i} - A_{\infty}^E(x) \right) \quad (3.15)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{\left(b - \frac{a}{RT}\right)_i + \left(b - \frac{a}{RT}\right)_j}{2} (1 - k_{ij}) \quad (3.16)$$

Cabe anotar que A_∞^E se calcula por medio de un modelo de actividad que puede ser tanto aleatorio como de composición local, basándose en la suposición de que la expresión (3.17) es cierta, lo cual es justificable si se toma en consideración el hecho de que el volumen en exceso suele ser despreciable y que la energía libre de Helmholtz en exceso es una función débil de la presión.

$$G^E(T, x, P_{baja}) \approx A^E(T, x, P_{baja}) \approx A^E(T, x, P_\infty) \quad (3.17)$$

Análisis posteriores demuestran que la regla de Hurón y Vidal es un caso particular de la regla de WS cuando la función $(1/T)$ se aproxima mediante una serie truncada en el término de orden cero y cuando todos los K_{ij} equivalen a cero.

Cuando Wong y Sandler compararon los resultados de su regla de mezclado con los obtenidos utilizando la regla de Panagiotopoulos-Reid (ambas reglas aplicadas a la ecuación PRSV, una modificación de PR hecha por Stryjek y Vera) y con NRTL, concluyeron que su regla es mejor que la de Panagiotopoulos-Reid puesto que no sufre del síndrome de Michelsen-Kistenmacher y notaron que sus resultados son comparables o levemente mejores que los de NRTL para cálculos en fase líquida. La regla fue probada no solo en equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido de sistemas altamente no ideales binarios y ternarios reconocidos en la literatura por ser vagamente descritos por los modelos existentes, sino que también fue probada en gases cerca del punto crítico, alcanzándose resultados satisfactorios en todos los casos.

3.3. Extensión de la regla de mezclado de Wong y Sandler a la ecuación de estado de Patel y Teja.

Desde que Hurón y Vidal introdujeron el modelo de energía libre en exceso en las ecuaciones cúbicas de estado, la creación de reglas de mezclado del tipo de composición local para sistemas complejos se ha convertido en un constante objeto de investigación por parte de numerosos autores. Entre todas las reglas desarrolladas, la de WS, antes expuesta, ha recibido una especial atención por ser independiente de la densidad y por permitir la extensión a sistemas sometidos a altas presiones, de los valores determinados de los parámetros en sistemas a bajas presiones por medio de la extrapolación. Como se mostró anteriormente, la regla de Wong y Sandler fue aplicada con éxito a ecuaciones de 2 parámetros como vdW o PRSV; sin embargo, fueron Yang et al quienes extendieron esta regla de mezclado a la ecuación de estado de 3 parámetros de Patel y Teja.

Sabiendo que la ecuación de partida es (3.1), las ecuaciones que definen la regla de mezclado WS para la ecuación PT en particular, se muestran en (3.18) y (3.19).

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 + \frac{b}{RT\zeta} (A_{\infty}^E(x) - \sum_i x_i \zeta_i \frac{a_i}{b_i})} \quad (3.18)$$

$$a = \frac{b}{\zeta} (A_{\infty}^E(x) + \sum_i x_i \zeta_i \frac{a_i}{b_i}) \quad (3.19)$$

Aparte de las igualdades (3.18) y (3.19), la ecuación PTWS requiere las definiciones que se observan a continuación entre (3.20) y (3.24).

$$\psi_i = \frac{c_i}{b_i} \quad (3.20)$$

$$\psi = \sum_i x_i \psi_i \quad (3.21)$$

$$c = \psi \cdot b \quad (3.22)$$

$$\zeta_i = \frac{1}{\sqrt{1+6\psi_i+\psi_i^2}} \ln\left(\frac{3+\psi_i+\sqrt{1+6\psi_i+\psi_i^2}}{3+\psi_i-\sqrt{1+6\psi_i+\psi_i^2}}\right) \quad (3.23)$$

$$\zeta = \frac{1}{\sqrt{1+6\psi+\psi^2}} \ln\left(\frac{3+\psi+\sqrt{1+6\psi+\psi^2}}{3+\psi-\sqrt{1+6\psi+\psi^2}}\right) \quad (3.24)$$

La energía en exceso de Helmholtz necesaria para calcular algunos términos de la regla de mezclado se calcula usualmente con NRTL (de hecho, el simulador desarrollado emplea este modelo) y Yang et al recomiendan que los parámetros para su aplicación se consulten en DECHEMA data series.

Por otro lado, los resultados de PTWS en los sistemas binarios no polares analizados por Yang et al, no presentan desviaciones relativas en la presión superiores al 3.29%, al tiempo que las desviaciones absolutas en la fracción molar no superan la magnitud de 0.028. Asimismo, las mezclas binarias con un componente polar no presentan desviaciones en la presión superiores al 4.63% ni superiores a 0.0545 en la fracción molar. De la misma manera, los sistemas binarios conformados por 2 sustancias polares no presentan desviaciones por encima de 7.25% en la presión ni de 0.042 en la fracción molar. Además de lo anterior, se analizaron algunos sistemas binarios con sulfuro de hidrógeno y las divergencias en la presión fueron en todos los casos inferiores a 2.06% y a 0.091 en la fracción molar, registrándose una alta precisión en las predicciones en la región cercana a la crítica (región problemática cuando PT se emplea con otras reglas de mezclado). Para el caso de los sistemas ternarios estudiados, Yang et al observaron buenas aproximaciones con los datos de la composición de las fases líquido-vapor coexistentes que habían sido reportados anteriormente, no superando desviaciones de 0.032 en las fracciones molares. En cuanto al cálculo de las densidades de fase en equilibrio líquido-vapor, las discrepancias en el líquido no superaron el 5.50% y los investigadores concluyeron que el modelo opera correctamente en sistemas altamente

asimétricos incluso en la región cercana a la crítica. Adicional a esto, el cálculo de densidades de fluidos comprimidos no reportó divergencias por encima del 2%. Por último, los factores de compresibilidad determinados no mostraron desviaciones superiores al 3.01%.

Un análisis global de los datos anteriormente expuestos permite afirmar que PTWS es aplicable con un buen nivel de confiabilidad a la predicción del equilibrio líquido-vapor de numerosos sistemas, incluyendo sistemas altamente asimétricos; igualmente, puede aplicarse satisfactoriamente no solo a la determinación de algunas propiedades volumétricas de líquidos y gases sino también de algunas variables de estado como la presión, sobre amplios rangos operativos que incluyen las cercanías de la región crítica.

3.4. Modelo de Bures para las capacidades caloríficas molares de los gases

En el ámbito de la ingeniería química el planteamiento y la solución de los balances de materia y energía de un proceso, juegan un papel fundamental en el diseño, evaluación y optimización del mismo. Las expresiones de dichos balances implican el cálculo de propiedades termodinámicas como: temperatura, presión, entalpía, entropía, coeficientes de fugacidad entre otras, con las cuales se puede construir y resolver un sistema de ecuaciones que describe matemáticamente el comportamiento del proceso. Para el cálculo de dichas propiedades existen múltiples modelos entre los que se destacan: La ecuación de estado (*EoS del inglés Equation of State*) de Peng-Robinson (Peng y Robinson, 1976) y la EoS de Patel –Teja (Patel y Teja, 1982) y el modelo de actividad NRTL (Renon y Prausnitz, 1968). En los tres modelos el punto de partida para el cálculo de propiedades de mezclas es la sustancia pura y sus parámetros.

Para la EoS de Peng-Robinson, es necesario contar con la temperatura crítica (T_c), la presión crítica (P_c) y el factor acéntrico (*Omega*) de las sustancias involucradas en el proceso. Para la EoS de Patel –Teja, se necesitan T_c y P_c

más dos parámetros particulares del modelo y propios de cada sustancia F y c . En el caso del modelo de actividad son necesarias: una ecuación para la presión de vapor y una expresión para la predicción de volúmenes de líquidos saturados.

Para todos los modelos es imprescindible contar con una expresión para la capacidad calorífica del gas ideal. Finalmente se deben conocer las entalpías y entropías de formación en el estado referencia elegido, para cuando el proceso involucre reacciones químicas.

La ecuación de Bureš, para la capacidad calorífica a presión constante C_p utiliza tan solo tres parámetros, tiene un origen teórico y además es adecuada para extrapolar a altas y bajas temperaturas (Bureš 1986). La ecuación tiene la forma:

$$C_p = a + b\left(\frac{c}{T}\right)^2 \frac{e^{-c/T}}{(1-e^{-c/T})^2} \quad (3.25)$$

Donde a , b y c se conocen como las constantes de Bureš. Para este modelo, los valores de las constantes se encuentran disponibles en la literatura (Henao, 2006).

En los cálculos de balances de energía en diagramas de flujo de procesos son necesarias estimaciones fiables de las capacidades caloríficas de los gases ideales. Con el advenimiento de las computadoras, el uso de tablas y gráficos han caído en desuso y actualmente se acude a expresiones analíticas para el cálculo de tales propiedades. Errores en los cálculos de las capacidades caloríficas pueden conducir a graves errores en el diseño y el análisis de los procesos químicos. Habitualmente para el cálculo de las capacidades caloríficas se utilizan funciones polinómicas de diferente orden, el cual varía dependiendo de la exactitud que se quiera lograr. Esto da como resultado ecuaciones que para describir la capacidad calorífica en términos de la temperatura requieren cuatro, cinco o más parámetros ajustables. Hace algunos años se presentó una nueva ecuación que ajusta muy bien los datos,

utilizan solo tres parámetros, tiene un origen teórico y que además es adecuada para extrapolar a altas y bajas temperaturas (Bureš, 1986).

Los comportamientos límites de la expresión (3.1) son de notoria importancia puesto que la acotan tanto superior como inferiormente y evitan el problema de los infinitos al extrapolar que se mencionó antes. Por tales razones, se desarrollan a continuación las demostraciones de los resultados a los que convergen los valores límites, las cuales no aparecen en el artículo original (solo se registran los valores finales).

Una ventaja adicional de la ecuación (3.25) es que resulta fácilmente integrable analíticamente, tanto para cálculos de entalpías como de entropías, lo cual evita recurrir a soluciones numéricas que solo brindarían valores aproximados. Debido a la importancia de estas expresiones dentro del desarrollo del presente trabajo de grado, estas integraciones se muestran detalladamente a continuación, dado que en el artículo original solo se reportan sus resultados, obviando el procedimiento.

Las entalpías requieren la integración de la capacidad calorífica mostrada en (3.26), para su cálculo.

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{p_m}(T) dT = \Delta h_m \quad (3.26)$$

La integral en el miembro derecho de la igualdad (2.81) equivale, en términos de la igualdad (3.25) a la expresión (3.27).

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{p_m}(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} d + f(g/T)^2 \frac{e^{-g/T}}{(1-e^{-g/T})^2} dT \quad (3.27)$$

Si se realiza el cambio de variable $g/T=x$, los diferenciales poseen la relación $-g/T^2 dT=dx$, con lo cual se obtiene la expresión (3.28) (cabe anotar que los límites de la integral no se cambiarán porque al final de la integración se retornará a la variable T).

$$\int_{T_1}^{T_2} C p_m(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} d - \frac{f \cdot e^{-x}}{(1-e^{-x})^2} dx \quad (3.28)$$

Realizando un nuevo cambio de variable $e^{-x} = Y$ los diferenciales tienen la siguiente relación $-e^{-x} dx = dY$ resulta la expresión (3.29).

$$\int_{T_1}^{T_2} C p_m(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} d - \frac{f \cdot g}{(1-Y)^2} dY \quad (3.29)$$

La integral del miembro izquierdo de la igualdad (3.29) se evalúa fácilmente para obtener la expresión (3.30).

$$\int_{T_1}^{T_2} C p_m(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} d - \frac{f \cdot g}{(1-Y)^2} dY \Big|_{T_1}^{T_2} \quad (3.30)$$

Revirtiendo los cambios de variable realizados, se obtiene el resultado en función de la temperatura que se observa en (3.31).

$$\int_{T_1}^{T_2} C p_m(T) dT = d \cdot T + \frac{f \cdot g}{(1-e^{-g/T})^2} \Big|_{T_1}^{T_2} \quad (3.31)$$

En cuanto a la entropía, la expresión para calcularla en términos de la capacidad calorífica corresponde a la igualdad (3.32).

$$\Delta S_m = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C p_m(T)}{T} dT \quad (3.32)$$

La integral en el miembro derecho de la igualdad (3.32) equivale, en términos de la igualdad (3.25) a la expresión observada en (3.33).

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C p_m(T)}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d}{T} + \frac{f}{g} \left(\frac{g}{T}\right)^2 \frac{e^{-g/T}}{(1-e^{-g/T})^2} dT \quad (3.33)$$

Teniendo en cuenta que la integral es un operador lineal, puede separarse la integral del miembro derecho de (3.33) en dos partes, de acuerdo con la aditividad del operador lineal. Realizando nuevamente el cambio de variable $g/T = x$ en la segunda parte de la integral, los diferenciales se relacionan según $g/T^2 dT = dx$, y con esto, se llega a la expresión (3.34) (nuevamente se menciona que los límites de la integral no se cambiarán puesto que al final de la integración se retornará a la variable T).

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{Cp_m(T)}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \left(-\frac{f \cdot x \cdot e^{-x}}{(1-e^{-x})^2} \right) dx \quad (3.34)$$

Evaluando la primera integral del miembro derecho de (3.34) y efectuando en la segunda el cambio de variable $e^{-x} = y$, en el que los diferenciales tienen la relación $-e^{-x} dx = dy$, se llega a la igualdad indicada en (2.90).

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{Cp_m(T)}{T} dT = d \cdot \ln \Big|_{T_1}^{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{-f \cdot \ln(x)}{(1-x)^2} \right) dx \quad (3.35)$$

Para poder evaluar la integral restante en (3.35) se debe efectuar inicialmente una integración por partes que conduzca a la expresión (3.36) y, posteriormente, debe realizarse un proceso de descomposición en fracciones parciales de la integral resultante, para obtener la expresión (3.37).

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{-f \ln(x)}{(1-x)^2} dx = -\frac{\ln(x)}{(1-x)} f \Big|_{T_1}^{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{f dx}{x(1-x)} \quad (3.36)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{-f \ln(x)}{(1-x)^2} dx = -\frac{f \ln(x)}{(1-x)} + f \ln(x) - f \ln(1-x) \Big|_{T_1}^{T_2} \quad (3.37)$$

Reemplazando lo encontrado en la expresión (3.37) en la igualdad (3.35) se deduce la expresión (3.38).

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{Cp_m(T)}{T} dT = d \ln(T) - \frac{f \ln(x)}{(1-x)} + f \ln(x) - f \ln(1-x) \Big|_{T_1}^{T_2} \quad (3.38)$$

Restituyendo los cambios de variable efectuados anteriormente y aplicando algunas propiedades de los exponenciales y de los logaritmos, se llega a la expresión (3.39).

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{Cp_m(T)}{T} dT = d \ln(T) - \frac{f \cdot g}{T(1 - e^{-\frac{g}{T}})} - f \ln(e^{\frac{g}{T}} - 1) \Big|_{T_1}^{T_2} \quad (3.39)$$

Además de discutir los comportamientos límites de la ecuación (3.25), es igualmente importante mencionar que dicha ecuación fue empleada por Bureš para ajustar el Cp_m de 250 sustancias entre hidrocarburos y sus principales derivados con oxígeno, nitrógeno, azufre y cloro, así como algunas sustancias inorgánicas. Bureš evaluó el valor de las constantes d , f y g , con base en el método iterativo de Gauss-Newton y estimó que la ecuación (3.25) puede emplearse en el amplio rango entre 200K y 5000K sin obtenerse errores mayores a 1.38%, en promedio, con respecto a los valores reportados en la literatura, mientras que las ecuaciones clásicas solo operan, generalmente, entre 273K y 1500k. Por otra parte, este autor notó en sus investigaciones que al extrapolar las ecuaciones polinómicas y racionales convencionalmente empleadas por encima de 1500K, se originan valores poco precisos que no pueden ser utilizados en cálculos subsiguientes. A su vez, Henao63 resalta la versatilidad del modelo de Bureš mencionando el hecho de que con tan solo 3 constantes genera buenos resultados mientras que los modelos más conocidos requieren 4, 5 ó más constantes para su operación, con el agravante de que tales modelos no permiten la extrapolación. Asimismo, Henao presenta en su libro un extenso compendio de constantes con cerca de 1700 sustancias para el modelo de Bureš, que incluye no solo hidrocarburos sino también derivados halogenados, alcoholes y fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres, aminas y nitrilos, entre otros.

CAPITULO IV

METODOS NUMERICOS PARA RESOLVER SISTEMAS DE ECUACIONES DIFERENCIALES

4.1. Introducción

El análisis numérico y sus métodos son una dialéctica entre el análisis matemático cualitativo y el análisis matemático cuantitativo. El primero nos dice, por ejemplo, que bajo ciertas condiciones algo existe, que es o no único, etc, mientras que el segundo complementa al primero, permitiendo calcular aproximadamente el valor de aquello que existe.

El análisis numérico es pues, una reflexión sobre los cursos tradicionales de cálculo, algebra lineal, ecuaciones diferenciales entre otros, concretando en una serie de métodos o algoritmos, cuya característica principal es la posibilidad de obtener resultados numéricos de problemas matemáticos de cualquier tipo a partir de números y un número finito de operaciones aritméticas.

Se llama ecuación diferencial aquella ecuación que contiene una variable dependiente y sus derivadas con respecto a una o más variables independientes. Muchas de las leyes generales de la naturaleza se expresan en el lenguaje de las ecuaciones diferenciales; abundan también las aplicaciones en ingeniería, economía, en las mismas matemáticas y en muchos otros campos de la ciencia aplicada.

Esta gran utilidad de las ecuaciones diferenciales es fácil de explicar, si se tiene la función $y=f(x)$, su derivada dy/dx puede interpretarse como la velocidad de cambio de y con respecto a x . En cualquier proceso natural, las variables incluidas y sus velocidades de cambio se relacionan entre sí mediante los principios científicos que gobiernan el proceso. El resultado de expresar en símbolos matemáticos estas relaciones, a menudo es una ecuación diferencial.

La simulación digital es una poderosa herramienta para resolver las ecuaciones que describen sistemas de ingeniería química, aunque posee dos dificultades: la solución simultánea de ecuaciones algebraicas no lineales y la resolución numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias. La primera se resuelve empleando algún método iterativo y la segunda utilizando ecuaciones en diferencias finitas. La precisión y la estabilidad de estas aproximaciones debe ser tenida en cuenta porque el método para obtenerlas o el algoritmo de solución empleado afectan notoriamente la convergencia. En la actualidad existen numerosos algoritmos cuya eficacia depende del tipo de problema y aunque infortunadamente no existe un algoritmo que opere de manera adecuada para todo tipo de situaciones, algunos autores recomiendan el algoritmo explícito simple de primer orden de Euler para un gran número de aplicaciones de ingeniería.

A través de los años han sido desarrollados numerosos paquetes para la simulación que han eximido al ingeniero de conocer los métodos numéricos empleados, porque los programas detectan automáticamente los errores y la estabilidad y ajustan parámetros de solución como el intervalo y el tamaño de paso de manera que la solución cumpla con la tolerancia especificada. La solución numérica de las ecuaciones diferenciales ordinarias se puede realizar con métodos explícitos como el algoritmo de Euler o el de Runge-Kutta, o con métodos implícitos como el de Euler.

El modelo dinámico de un reactor de tanque agitado genera un sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales de alta complejidad que no permite una resolución analítica, por lo que es necesario recurrir a los métodos numéricos para obtener una solución.

Formulación del problema de valor inicial

La ecuación diferencial ordinaria (EDO) general de primer orden es:

$$dy/dx = f(x, y) \tag{4.1}$$

En la teoría de las EDO se establece que su solución general debe contener una constante arbitraria c , de tal modo que la solución general de la ecuación anterior es:

$$F(x, y, c) = 0 \quad (4.2)$$

La ecuación 4.2 representa una familia de curvas en el plano x - y , obtenida cada una de ellas para un valor particular c .

Cuando se usan métodos numéricos no se encuentran soluciones de la forma $F(x, y, c) = 0$, ya que trabajan con números y dan por resultados números. Sin embargo el propósito usual de encontrar una solución es determinar los valores de y (números) correspondientes a valores específicos de x , lo cual es factible con los mencionados métodos numéricos sin tener que encontrar $F(x, y, c) = 0$.

El problema de valor inicial (PVI) por resolver numéricamente queda formulado como sigue:

- a). Una ecuación diferencial de primer orden (del tipo 4.1).
- b). El valor de y en un punto conocido x_0 (condición inicial).
- c). El valor x_i donde se quiere conocer el valor de $y(y_i)$.

Que en lenguaje matemático quedará así:

$$\text{PVI} \left\{ \begin{array}{l} dy/dx = f(x, y) \\ y(x_0) = y_0 \\ y(x_f) = ? \end{array} \right. \quad (4.3)$$

4.2. Métodos de Euler

El método de Euler es el más simple de los métodos numéricos para resolver un problema de valor inicial del tipo (4.3). Consiste en dividir el intervalo que va desde x_0 a x_f en n subintervalos de ancho h , ósea:

$$h = \frac{x_f - x_0}{n} \quad (4.4)$$

De manera que se obtiene un conjunto discreto de $(n+1)$ puntos: $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$ del intervalo de interés (x_0, x_f) . Para cualquier de estos puntos se cumple que:

$$x_i = x_0 + ih, 0 \leq i \leq n \quad (4.5)$$

La condición inicial $y(x_0)=y_0$ representa el punto $P_0=(x_0, y_0)$ por donde pasa la curva solución de la ecuación (4.3), la cual por simplicidad se denotará como $F(x)=y$, en lugar de $F(x, y, c)=0$.

Con el punto P_0 se puede evaluar la primera derivada de $F(x)$ en ese punto:

$$F'(x) = \left. \frac{dy}{dx} \right|_{P_0} = f(x_0, y_0) \quad (4.6)$$

Con esta información se traza una recta, aquella que pasa por P_0 y de pendiente $f(x_0, y_0)$. Esta recta aproxima $F(x)$ en una vecindad de x_0 . Tómesese la

recta como remplazo de $F(x)$ y localícese en ella (la recta) el valor de y correspondiente a x_1 .

4.3. Métodos de Taylor de orden superior

Estos métodos son una ampliación del método de Euler en los cuales se trunca la serie de Taylor utilizada al aproximar la solución de la ecuación diferencial en un término n , siendo n el orden del método de Taylor (el método de Euler corresponde al método de Taylor de orden 1).

El procedimiento de solución de estos métodos numéricos es análogo al del método de Euler, no obstante en estos métodos es necesario evaluar las derivadas de la función en cada uno de los pasos. En este último punto es donde se encuentra la principal dificultad de aplicación de los métodos de orden superior, dado que el cálculo y la evaluación de las derivadas es un procedimiento lento y complicado, aunque a medida que aumenta el orden del método de Taylor más precisa es la aproximación solución.

4.4. Método de Runge – Kutta

Los métodos asociados con los nombres de Runge (1885), Kutta (1901), Heun (1900) y otros para resolver el PVI (Ec. 4.3) consiste en obtener un resultado que se obtendría al utilizar un número finito de términos de una serie de Taylor de la forma:

$$y_{(i+1)} = y_i + hf(x_i, y_i) + \frac{h^2}{2!f'(x_i, y_i)} + h^3/3! f''(x_i, y_i) + \dots \quad (4.7)$$

Con una aproximación en la cual se calcula y_{i+1} de una fórmula del tipo:

$$y_{(i+1)} = y_i + h[a_0f(x_i, y_i) + \frac{h^2}{2!f'(x_i, y_i)} + h^3/3! f''(x_i, y_i) + \dots \quad (4.8)$$

El método de Runge-Kutta más básico es el de segundo orden, también conocido como método del punto medio, el cual se presenta a continuación en (4.9) y (4.10).

$$\omega_0 = \alpha \quad (4.9)$$

$$\omega_{(i+1)} = \omega_i + h[f\{t_i + \frac{h}{2}, \omega_i + h/2f(t_i, \omega_i)\}] \quad (4.10)$$

con $i = 0: N - 1$

El método de Runge-Kutta de segundo orden puede ser depurado si se mejora la aproximación que lleva incorporada y de esta manera se obtienen el método de Euler modificado y el método de Heun. El método de Euler modificado se presenta a continuación en (4.11) y (4.12).

$$\omega_0 = \alpha \quad (4.11)$$

$$\omega_{(i+1)} = \omega_i + h/2[f(t_i, \omega_i) + f(t_{(i+1)}, \omega_i + hf(t_i, \omega_i))] \quad (4.12)$$

El método de Heun está representado por las ecuaciones (4.13) y (4.14).

$$\omega_0 = \alpha \quad (4.13)$$

$$\omega_{(i+1)} = \omega_i + h/4[f(t_i, \omega_i) + 3f(t_i + 2/3h, \omega_i + 2/3hf(t_i, \omega_i))] \quad (4.14)$$

Las fórmulas de Taylor de orden superior pueden convertirse en técnicas de Runge-Kutta de una forma análoga aunque las manipulaciones algebraicas son complicadas. De estos métodos de orden superior, el más común es el de orden 4 que contiene cuatro evaluaciones de la función y que resulta de resolver un sistema de ecuaciones con 12 incógnitas. El método consiste en el sistema mostrado entre (4.15) y (4.20).

$$\omega_0 = \alpha \quad (4.15)$$

$$k_1 = hf(t_i, \omega_i) \quad (4.16)$$

$$k_2 = hf\left(t_i + \frac{h}{2}, \omega_i + \frac{k_1}{2}\right) \quad (4.17)$$

$$k_3 = hf\left(t_i + \frac{h}{2}, \omega_i + \frac{k_2}{2}\right) \quad (4.18)$$

$$k_4 = hf(t_i, \omega_i + k_3) \quad (4.19)$$

$$\omega_{(i+1)} = \omega_i + 1/6(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (4.20)$$

El principal esfuerzo computacional en la aplicación de los métodos de Runge-Kutta consiste en la evaluación de f en cada paso. En los métodos de segundo orden el error en cada paso es función de h al cubo a costa de dos evaluaciones de la función, mientras que en los de orden 4 se requieren cuatro evaluaciones por paso y el error local es función de h a la quinta potencia. De ahí en adelante el relativo decrecimiento del orden del error hace que sean preferibles los métodos de orden menor que 5 con tamaños de paso menores con respecto a métodos de orden superior con mayor tamaño de paso.

La comparación entre los métodos de Runge-Kutta de orden bajo se hace con base en el número de evaluaciones por paso. Así, si el de cuarto orden requiere de 4 evaluaciones por paso y el de Euler requiere una sola evaluación, se considera que el primero debe dar respuestas más precisas que el segundo cuando el segundo emplea un tamaño de paso equivalente a la cuarta parte del primero. En todas las comparaciones posibles el método de cuarto orden ha probado ser el más preciso y eficiente y por ello es el de mayor aplicación.

4.5. Métodos multipaso.

La base de estos métodos consiste en emplear un predictor-corrector. Estas técnicas de resolución numérica emplean la información proveniente de más de uno de los puntos de red precedentes para determinar la aproximación del siguiente punto.

La solución general de los métodos multipaso es la ecuación (4.21).

$$\omega_{(ti+1)} = \alpha_{(m-1)} * \omega_{(ti)} + \alpha_{(m-2)} * \omega_{(ti-1)} + \dots + \alpha_0 * \omega_{(ti+1-m)} \dots \quad (4.21)$$

$$+ h[\beta_m * f(t_{i+1}, \omega_{(i+1)}) + \dots$$

Donde α y β ; son constantes que dependen del método específico que se va a emplear.

Los métodos multipaso requieren de m valores iniciales y como únicamente se dispone de un valor inicial los restantes $m-1$ valores se obtienen usando un método de un paso, luego se procede a evaluar las funciones en cada punto sucesivo empleando un tamaño de paso adecuado.

METODOS MULTIPASOS

El principio que subyace en un método multipaso es utilizar los valores previos para construir un polinomio interpolante que aproxime a la función $f(t,y(t))$.

El número de valores previos considerados para determinar el polinomio interpolante nos determina el grado del polinomio. Por ejemplo, si se consideran tres puntos previos, el polinomio de aproximación es cuadrático; si se usan cuatro puntos previos, el polinomio es cúbico.

4.6. Técnicas adaptables en análisis numérico

Las técnicas adaptables emplean un tamaño de paso variable que permite hacer aproximaciones más eficientes en cuanto al número de cálculos que se deben realizar en cada paso, pero tienen la dificultad de que su aplicación es complicada de implementar en el proceso de solución. Estos métodos adoptan el número y la posición de los nodos que se utilizan en la aproximación para mantener el error local dentro de una cota especificada inicialmente. Adicionalmente, tienen una notable ventaja que consiste en que evitan calcular las derivadas de orden superior de la función debido a que el procedimiento de selección del tamaño de paso proporciona una estimación del error local que es netamente algebraico. Las técnicas adaptables parten de suponer que un método ideal sería aquel en el que dada una tolerancia (ϵ) mayor que cero, utilizaría el menor número de nodos con el que fuera posible garantizar que el error global no sería nunca mayor que la tolerancia en ningún punto de la partición, lo cual sería inconsistente con un tamaño de paso constante. Para acercarse a este caso ideal se emplean métodos de diferentes órdenes consecutivos que permitan estimar el error local (dado que el global generalmente no se puede determinar) y, empleando esa estimación, elegir un tamaño de paso que controle el error global.

Una de las técnicas adaptables que se emplea con mayor frecuencia es la de Runge-Kutta-Fehlberg (conocida como RKF45), que utiliza los métodos de Runge-Kutta de quinto y cuarto orden como se muestra en (4.22).

$$\omega_{i+1} = \omega_i + \frac{25}{216}k_1 + \frac{1408}{2565}K_2 + \frac{2197}{4104}K_3 - \frac{1}{5}K_4 \quad (4.22)$$

4.7. Solución de sistemas de ecuaciones diferenciales en un simulador de reactor con convección forzada.

Para determinar la solución numérica de un sistema de ecuaciones con valores iniciales se pueden emplear los métodos revisados anteriormente para una sola ecuación. El método seleccionado para la solución del sistema de ecuaciones

diferenciales resultante del modelo del reactor, el cual se expondrá en el capítulo 5, es la técnica de Runge-Kutta de cuarto orden (RK4) puesto que puede extenderse con facilidad a sistemas de ecuaciones, es un método estable, no requiere el cálculo de la derivada de la función ni de un alto número de evaluaciones de la misma en cada paso. Todo esto, sumado al hecho de que no necesita un tamaño de paso excesivamente pequeño para obtener aproximaciones precisas, permite afirmar que el método es adecuado para realizar los procedimientos requeridos. Sin embargo, es claro que los demás métodos de aproximación de un solo paso también pueden extenderse a los sistemas de ecuaciones en cuestión. Asimismo, los métodos multipaso y las técnicas de predicción-corrección también pueden ampliarse a dichos sistemas, aunque el nivel de cálculos es elevado. De nuevo, si se emplea el control del error, cada componente del conjunto de aproximaciones debe ser lo suficientemente precisa, ya que de otra forma, debe calcularse de nuevo la solución numérica. La extensión de la técnica de extrapolación también puede realizarse, aunque en la práctica no es utilizada con frecuencia debido a que su notación es sumamente complicada.

El método de Runge Kutta de cuarto orden (igual que para orden dos, existen muchos métodos de cuarto orden) es una de las fórmulas más usadas de esta familia y está dado como:

$$\omega_{(i+1)} = \omega_i + 1/6(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (4.23)$$

El método RK4 es una técnica que ofrece una excelente relación entre la precisión de la aproximación y el número de cálculos que es necesario realizar para determinarla, sin embargo, al extender técnicas adaptables como RKF45 a sistemas de ecuaciones pueden obtenerse valores más precisos de la aproximación de la solución, aunque el número de cálculos y, por tanto, el tiempo de cómputo aumentan significativamente y, en ocasiones, como se antes, la notación del método puede resultar sumamente compleja.

CAPITULO V

METODOS NUMERICOS PARA RESOLVER ECUACIONES DE UNA SOLA VARIABLE

5.1. Introducción

Uno de los problemas más frecuentes en ingeniería es encontrar las raíces de ecuaciones de la forma $f(x)=0$, donde $f(x)$ es una función real de una variable x , como un polinomio en x , como $f(x)=4x^5+x^3-8x+2$, o una función trascendente: $f(x)=e^x \operatorname{sen} x + \ln 3x - x^3$.

Existen diferentes algoritmos para encontrar las raíces o ceros de $f(x)=0$, pero ninguno es general, es decir, no hay un algoritmo que funcione con todas las ecuaciones, por ejemplo, se puede pensar en un algoritmo que funcione perfectamente para encontrar las raíces de $f_1(x)=0$, pero al aplicarlo se pueden encontrar los ceros de una ecuación distinta $f_2(x)=0$.

Solo en muy pocos casos será posible obtener las raíces exactas de $f(x)=0$, como cuando $f(x)=0$ es un polinomio factorizable, tal como:

$$f(x) = (x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_n) \quad (5.1)$$

Donde x_i , $1 \leq i \leq n$ denota la i -ésima raíz de $f(x)=0$. Sin embargo se pueden obtener soluciones aproximadas al utilizar algunos de los métodos numéricos, como: Método de punto fijo, método de Newton Raphson, método de la secante, método de posición falsa, etc.

5.2. Método de punto fijo

El **método del punto fijo** es un método iterativo que permite resolver sistemas de ecuaciones no necesariamente lineales. En particular se puede utilizar para determinar raíces de una función de la forma $f(x)$, siempre y cuando se cumplan los criterios de convergencia.

Descripción del Método

El método de iteración de punto fijo, también denominado método de aproximación sucesiva, requiere volver a escribir la ecuación $f(x) = 0$ en la forma $x = g(x)$.

Procedimiento

El procedimiento empieza con una estimación o conjetura inicial de x , que es mejorada por iteración hasta alcanzar la convergencia. Para que ocurra convergencia, la derivada (dg / dx) debe ser menor que 1 en magnitud (al menos para los valores x que se encuentran durante las iteraciones). La convergencia será establecida mediante el requisito de que el cambio en x de una iteración a la siguiente no sea mayor en magnitud que alguna pequeña cantidad.

Algoritmo para iteración de punto fijo.

1. Se ubica la raíz de $f(x)$.
2. Se obtiene un despeje $x = g(x)$ de la función.
3. Obtenemos de $x = g(x)$ su derivada $g'(x)$.
4. Resolviendo la desigualdad $-1 \leq g'(x) \leq 1$ obtenemos el rango de valores en los cuales está el punto fijo llamado R .
5. Con R buscamos la raíz en $g(x)$, es decir $g(R) = R$ haciendo iteración de las operaciones.

5.3. Método de Newton Raphson

El método de Newton-Raphson es un método abierto, en el sentido de que su convergencia global no está garantizada. La única manera de alcanzar la convergencia es seleccionar un valor inicial lo suficientemente cercano a la raíz buscada. Así, se ha de comenzar la iteración con un valor razonablemente cercano al cero (denominado punto de arranque o valor supuesto). La relativa

cercanía del punto inicial a la raíz depende mucho de la naturaleza de la propia función; si ésta presenta múltiples puntos de inflexión o pendientes grandes en el entorno de la raíz, entonces las probabilidades de que el algoritmo diverja aumentan, lo cual exige seleccionar un valor supuesto cercano a la raíz. Una vez se ha hecho esto, el método linealiza la función por la recta tangente en ese valor supuesto. La abscisa en el origen de dicha recta será, según el método, una mejor aproximación de la raíz que el valor anterior. Se realizarán sucesivas iteraciones hasta que el método haya convergido lo suficiente.

Tal vez, de las fórmulas para localizar raíces, la fórmula de Newton-Raphson sea la más ampliamente utilizada. Si el valor inicial para la raíz es x_i , entonces se puede trazar una tangente desde el punto $[x_i, f(x_i)]$ de la curva. Por lo común, el punto donde esta tangente cruza el eje x representa una aproximación mejorada de la raíz.

El método de Newton-Raphson se deduce a partir de esta interpretación geométrica.

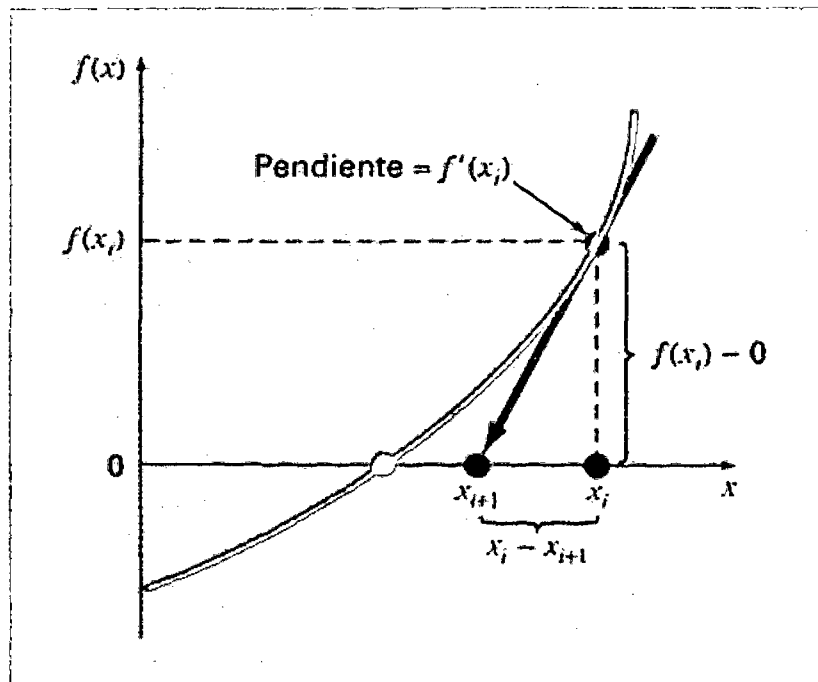


Fig N° 5.1. Interpretación geométrica del método Newton-Raphson

Fórmula

De la figura se tiene que la primera derivada en x es equivalente a la pendiente:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i) - 0}{x_i - x_{i+1}} \quad (5.2)$$

Que se reordena para obtener:

$$(x_{i+1}) = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (5.3)$$

La cual se conoce como fórmula de Newton-Raphson.

Obtención del Algoritmo

Tres son las formas principales por las que tradicionalmente se ha obtenido el algoritmo de Newton-Raphson.

La primera de ellas es una simple interpretación geométrica. En efecto, atendiendo al desarrollo geométrico del método de la secante, podría pensarse en que si los puntos de iteración están lo suficientemente cerca (a una distancia infinitesimal), entonces la secante se sustituye por la tangente a la curva en el punto. Así pues, si por un punto de iteración trazamos la tangente a la curva, por extensión con el método de la secante, el nuevo punto de iteración se tomará como la abscisa en el origen de la tangente (punto de corte de la tangente con el eje X). Esto es equivalente a linealizar la función, es decir, f se reemplaza por una recta tal que contiene al punto $(x_0, f(x_0))$ y cuya pendiente coincide con la derivada de la función en el punto, $f'(x_0)$. La nueva aproximación a la raíz, x_1 , se logra la intersección de la función lineal con el eje X de abscisas. Matemáticamente¹⁴:

$$f'(x_n) = \frac{f(x_n)}{x_n - x_{n+1}} \quad (5.4)$$

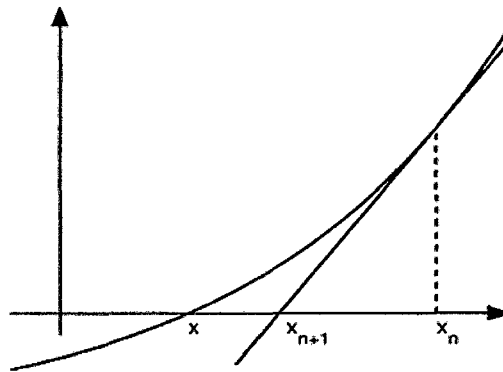


Fig. 5.2. Ilustración del método de Newton

Ilustración de una iteración del método de Newton (la función f se demuestra en azul y la línea de la tangente está en rojo). Vemos que x_{n+1} es una aproximación mejor que x_n para la raíz x de la función f .

En la ilustración adjunta del método de Newton se puede ver que x_{n+1} es una mejor aproximación que x_n para el cero (x) de la función f .

Una forma alternativa de obtener el algoritmo es desarrollando la función $f(x)$ en serie de Taylor, para un entorno del punto x_n :

$$f(x) = f(x_n) + f'(x_n)(x - x_n) + (x - x_n)^2 \frac{f''(x_n)}{2!} \quad (5.5)$$

Si se trunca el desarrollo a partir del término de grado 2, y evaluamos en x_{n+1} :

$$f(x_{n+1}) = f(x_n) + f'(x_n)(x_{n+1} - x_n) \quad (5.6)$$

Si además se acepta que x_{n+1} tiende a la raíz, se ha de cumplir que $f(x_{n+1}) = 0$, luego, sustituyendo en la expresión anterior, obtenemos el algoritmo.

Finalmente, hay que indicar que el método de Newton-Raphson puede interpretarse como un método de iteración de punto fijo. Así, dada la ecuación $f(x) = 0$, se puede considerar el siguiente método de iteración de punto fijo:

$$g(x) = x - h(x)f(x) \quad (5.7)$$

Se escoge $h(x)$ de manera que $g'(r)=0$ (r es la raíz buscada). Dado que $g'(r)$ es:

$$g'(r) = 1 + h'(r)f(r) + h(r)f'(r) = 1 + h(r)f'(r) \quad (5.8)$$

Entonces:

$$h(r) = \frac{-1}{f'(r)} \quad (5.9)$$

Como $h(x)$ no tiene que ser única, se escoge de la forma más sencilla:

$$h(x) = \frac{-1}{f'(x)} \quad (5.10)$$

Por tanto, imponiendo subíndices:

$$g(x_n) = x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (5.11)$$

Expresión que coincide con la del algoritmo de Newton-Raphson.

Convergencia del Método.

El orden de convergencia de este método es, por lo menos, cuadrático. Sin embargo, si la raíz buscada es de multiplicidad algebraica mayor a uno (i.e, una raíz doble, triple, etc), el método de Newton-Raphson pierde su convergencia cuadrática y pasa a ser lineal de constante asintótica de convergencia $1-1/m$, con m la multiplicidad de la raíz.

Existen numerosas formas de evitar este problema, como pudieran ser los métodos de aceleración de la convergencia tipo Δ^2 de Aitken o el método de Steffensen. Derivados de Newton-Raphson destacan el método de Ralston-Rabinowitz, que restaura la convergencia cuadrática sin más que modificar el algoritmo a:

$$x_{n+1} = x_n - m \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (5.12)$$

Evidentemente, este método exige conocer de antemano la multiplicidad de la raíz, lo cual no siempre es posible. Por ello también se puede modificar el algoritmo tomando una función auxiliar $g(x) = f(x)/f'(x)$, resultando:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{g(x_n)}{g'f'(x_n)} \quad (5.13)$$

Su principal desventaja en este caso sería lo costoso que pudiera ser hallar $g(x)$ y $g'(x)$ si $f(x)$ no es fácilmente derivable.

Por otro lado, la convergencia del método se demuestra cuadrática para el caso más habitual en base a tratar el método como uno de punto fijo: si $g'(r)=0$, y $g''(r)$ es distinto de 0, entonces la convergencia es cuadrática. Sin embargo, está sujeto a las particularidades de estos métodos.

Nótese de todas formas que el método de Newton-Raphson es un método abierto: la convergencia no está garantizada por un teorema de convergencia global como podría estarlo en los métodos de falsa posición o de bisección. Así, es necesario partir de una aproximación inicial próxima a la raíz buscada para que el método converja y cumpla el teorema de convergencia local.

5.4. Método de la secante

En análisis numérico el método de la secante es un método para encontrar los ceros de una función de forma iterativa.

Es una variación del método de Newton-Raphson donde en vez de calcular la derivada de la función en el punto de estudio, teniendo en mente la definición de derivada, se aproxima la pendiente a la recta que une la función evaluada en el punto de estudio y en el punto de la iteración anterior. Este método es de especial interés cuando el coste computacional de derivar la función de estudio y evaluarla es demasiado elevado, por lo que el método de Newton no resulta atractivo.

En otras palabras, el método de la secante es un algoritmo de la raíz de investigación que utiliza una serie de raíces de las líneas secantes para aproximar mejor la raíz de una función f . El método de la secante se puede considerar como una aproximación en diferencias finitas del método de

Newton-Raphson. Sin embargo, este método fue desarrollado independientemente de este último.

El método se define por la relación de recurrencia:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{x_n - x_{n-1}}{f(x_n) - f(x_{n-1})} f(x_n) \quad (5.14)$$

Como se puede ver, este método necesitará dos aproximaciones iniciales de la raíz para poder inducir una pendiente inicial.

Derivación del método

El método se basa en obtener la ecuación de la recta que pasa por los puntos $(x_{n-1}, f(x_{n-1}))$ y $(x_n, f(x_n))$. A dicha recta se le llama *secante* por cortar la gráfica de la función. En la imagen de arriba a la derecha se toman los puntos iniciales x_0 y x_1 , se construye una línea por los puntos $(x_0, f(x_0))$ y $(x_1, f(x_1))$. En forma punto-pendiente, esta línea tiene la ecuación mostrada anteriormente. Posteriormente se escoge como siguiente elemento de la relación de recurrencia, x_{n+1} , la intersección de la recta secante con el eje de abscisas obteniendo la fórmula, y un nuevo valor. Seguimos este proceso, hasta llegar a un nivel suficientemente alto de precisión (una diferencia lo suficientemente pequeñas entre x_n y x_{n-1}).

5.5. Método de posición falsa

Aun cuando la bisección es una técnica perfectamente válida para determinar raíces, su método de aproximación por "fuerza bruta" es relativamente ineficiente. La falsa posición es una alternativa basada en una visualización gráfica.

Un inconveniente del método de bisección es que al dividir el intervalo de x_1 a x_u en mitades iguales, no se toman en cuenta las magnitudes de $f(x_1)$ y $f(x_u)$. Por ejemplo, si $f(x_1)$ está mucho más cercana a cero que $f(x_u)$, es lógico que la raíz se encuentre más cerca de x_1 que de x_u . Un método alternativo que aprovecha esta visualización gráfica consiste en unir $f(x_1)$ y $f(x_u)$ con una línea recta. La intersección de esta línea con el eje de las x representa una mejor

aproximación de la raíz. El hecho de que se reemplace la curva por una línea recta de una "falsa posición" de la raíz; de aquí el nombre de método de la falsa posición, o en latín, regula falsi. También se le conoce como método de interpolación lineal

Fórmula

Usando triángulos semejantes, la intersección de la línea recta con el eje de las x se estima mediante:

$$\frac{f(x_r)}{x_r - x_1} = \frac{f(x_u)}{x_r - x_u} \quad (5.15)$$

Multiplicando en cruz la ecuación anterior obtenemos:

$$f(x_1)(x_r - x_u) = f(x_u)(x_r - x_1) \quad (5.16)$$

Agrupando términos y reordenando:

$$x_r[f(x_1) - f(x_u)] = x_u f(x_1) - x_1 f(x_u) \quad (5.17)$$

Dividiendo entre $f(x_1) - f(x_u)$

$$x_r = \frac{x_u f(x_1) - x_1 f(x_u)}{f(x_1) - f(x_u)} \quad (5.18)$$

Esta es una de las formas del método de la falsa posición. Esta puede ponerse en una forma alternativa al separar los términos:

$$x_r = \frac{x_u f(x_1)}{f(x_1) - f(x_u)} - \frac{x_1 f(x_u)}{f(x_1) - f(x_u)} \quad (5.19)$$

sumando y restando x_u en el lado derecho:

$$x_r = x_u + \frac{x_u f(x_1)}{f(x_1) - f(x_u)} - x_u - \frac{x_1 f(x_u)}{f(x_1) - f(x_u)} \quad (5.20)$$

Agrupando términos se obtiene:

$$x_r = x_u + \frac{x_u f(x_1)}{f(x_1) - f(x_u)} - \frac{x_1 f(x_u)}{f(x_1) - f(x_u)} \quad (5.21)$$

o:

$$x_r = x_u - \frac{f(x_u)(x_1 - x_u)}{f(x_1) - f(x_u)} \quad (5.22)$$

Esta es la fórmula de la falsa posición. El valor de x_r calculado con la ecuación reemplazará, después, a cualquiera de los dos valores iniciales, x_l o x_u , y da un valor de la función con el mismo signo de $f(x_r)$. De esta manera, los valores x_l y x_u siempre encierran la verdadera raíz. El proceso se repite hasta que la aproximación a la raíz sea adecuada.

Algoritmo

Paso 1: Elija valores iniciales inferior, x_l , y superior x_u , que encierran la raíz, de forma tal que la función cambie de signo en el intervalo. Esto se verifica comprobando que $f(x_l) f(x_u) < 0$.

Paso 2: Una aproximación de la raíz x_r se determina mediante:

$$x_r = x_u - \frac{f(x_u)(x_1 - x_u)}{f(x_1) - f(x_u)} \quad (5.23)$$

Paso 3: Realice las siguientes evaluaciones para determinar en qué subintervalo está la raíz:

a) Si $f(x_l)f(x_r) < 0$, entonces la raíz se encuentra dentro del subintervalo inferior o izquierdo. Por lo tanto, haga $x_u = x_r$ y vuelva al paso 2.

b) Si $f(x_l)f(x_r) > 0$, entonces la raíz se encuentra dentro del subintervalo superior o derecho. Por lo tanto, haga $x_l = x_r$ y vuelva al paso 2.

c) Si $f(x_l)f(x_r) = 0$, la raíz es igual a x_r ; termina el cálculo.

5.6. Método de la bisección

En matemáticas, el **método de bisección** es un algoritmo de búsqueda de raíces que trabaja dividiendo el intervalo a la mitad y seleccionando el subintervalo que tiene la raíz

Este es uno de los métodos más sencillos y de fácil intuición para resolver ecuaciones en una variable. Se basa en el teorema del valor intermedio (TVI), el cual establece que toda función continua f en un intervalo cerrado $[a,b]$ toma todos los valores que se hallan entre $f(a)$ y $f(b)$. Esto es que todo valor entre $f(a)$ y $f(b)$ es la imagen de al menos un valor en el intervalo $[a,b]$. En caso de que $f(a)$ y $f(b)$ tengan signos opuestos, el valor cero sería un valor intermedio entre $f(a)$ y $f(b)$, por lo que con certeza existe un p en $[a,b]$ que cumple $f(p)=0$. De esta forma, se asegura la existencia de al menos una solución de la ecuación $f(x)=0$.

El método consiste en lo siguiente: de antemano, debe existir seguridad sobre la continuidad de la función $f(x)$ en el intervalo $[a,b]$. A continuación se verifica que $f(a) \cdot f(b) < 0$. Se calcula el punto medio m del intervalo $[a,b]$ y se evalúa $f(m)$ si ese valor es igual a cero, ya hemos encontrado la raíz buscada. En caso de que no lo sea, verificamos si $f(m)$ tiene signo opuesto con $f(a)$ o con $f(b)$. Se redefine el intervalo $[a, b]$ como $[a, m]$ ó $[m, b]$ según se haya determinado en cuál de estos intervalos ocurre un cambio de signo. Con este nuevo intervalo se continúa sucesivamente encerrando la solución en un intervalo cada vez más pequeño, hasta alcanzar la precisión deseada. En la siguiente figura se ilustra el procedimiento descrito.

El método de bisección es menos eficiente que el método de Newton, pero es mucho más seguro para garantizar la convergencia. Si f es una función continua en el intervalo $[a, b]$ y $f(a)f(b) < 0$, entonces este método converge a la raíz de f . De hecho, una cota del error absoluto es:

$$\frac{|b-a|}{2^n} \tag{5.24}$$

En la n -ésima iteración. La bisección converge linealmente, por lo cual es un poco lento. Sin embargo, se garantiza la convergencia si $f(a)$ y $f(b)$ tienen distinto signo.

Si existieran más de una raíz en el intervalo entonces el método sigue siendo convergente pero no resulta tan fácil caracterizar hacia qué raíz converge el método.

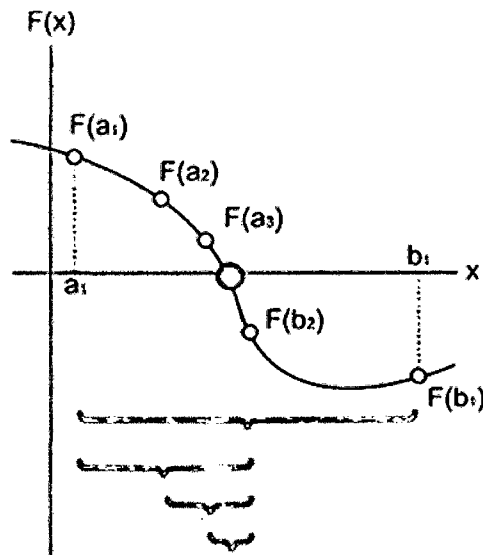


Fig N° 5.3. Iteraciones del método de bisección aplicadas en un intervalo $[a_1; b_1]$. El punto rojo es la raíz de la función

El método de la bisección está basado en el teorema del valor intermedio, el cual establece que para una función continua $f(x)$, definida en el intervalo $[a, b]$, si la función definida en el punto a tiene el signo contrario a la función definida en b , esto es $f(a) \cdot f(b) < 0$, entonces deberá existir al menos una solución para $f(x)$ dentro de dicho intervalo. Para hallar esta solución se van reduciendo sistemáticamente a la mitad los subintervalos de $[a, b]$ y en cada paso se usa la mitad en la cual exista un cambio de signos al evaluar la función. El algoritmo es el siguiente:

- Se determina P_1 , como el punto medio del intervalo $[a, b]$.
- Se evalúa $f(x)$ en a , b y P_1 , para obtener $f(a)$, $f(b)$ y $f(P_1)$, respectivamente.
- Si $f(a) \cdot f(P_1) < 0$, entonces la raíz buscada está en el intervalo $[a, P_1]$;

d) Si $f(a) \cdot f(P_1) > 0$, entonces la raíz buscada se encuentra en el intervalo $[P_1, b]$.

Deben renombrarse las variables para el nuevo intervalo y continuar subdividiendo dicho intervalo hasta cumplir el criterio de parada.

d) Criterio de parada: se continúa hasta satisfacer alguna de las condiciones mostradas entre (5.25) y (5.26).

$$|f(C_k)| \leq tol \quad (5.25)$$

$$|f(C_k) - f(C_{k-1})| \leq tol \quad (5.26)$$

$$|C_k - C_{k-1}| \leq tol \quad (5.27)$$

Cabe anotar que, en cada paso, la aproximación se calcula de acuerdo con la ecuación (5.28).

$$P_i = a_i \pi + \frac{b_i - a_i}{2} \quad (5.28)$$

Se recomienda usar esta expresión en lugar de su simplificación para evitar problemas asociados al redondeo cuando $(b - a)$ esté cerca de la precisión de la máquina en la que se realicen los cálculos.

Existe un teorema que permite predecir el número de iteraciones necesarias para alcanzar un valor dado de tolerancia, el cual se muestra en la expresión (5.29).

Aunque este valor en la mayoría de los casos es mayor de lo que realmente se requiere, el resultado opera como un buen estimativo o también como un límite superior que puede servir para restringir el número máximo de iteraciones.

$$|P_n - P| \leq \frac{|b-a|}{2^n} \quad (5.29)$$

Al despejar de la ecuación (5.29) la variable n y teniendo en cuenta que $|P_n - P|$ es la tolerancia, se deduce la desigualdad mostrada en (5.30).

$$n \leq \frac{\log_{10}|b-a| - \log_{10}(tol)}{\log_{10}(2)} = \log_2 \left[\frac{|b-a|}{tol} \right] \quad (5.30)$$

Las principales desventajas del método radican en que debe conocerse el intervalo en el que se encuentra la solución, solo sirve para hallar raíces reales y el proceso de cálculo es enormemente laborioso¹⁴.

5.7. Solución de ecuaciones de una sola variable en un simulador de reactor tanque con convección forzada.

Es poco común que los métodos numéricos se apliquen a las ecuaciones algebraicas manualmente, de hecho, ésta es una práctica que se lleva a cabo únicamente con fines académicos, en la mayoría de los casos. El notable avance de los computadores así como su fácil acceso al público en general ha originado una enorme difusión y un gran auge de los métodos numéricos, puesto que los algoritmos son programados y el computador se encarga de realizar los cálculos y de mostrar después los resultados por medio de tablas o gráficos, lo cual reduce significativamente el tiempo de resolución de los problemas y evita la resolución consecutiva del método manualmente. Estos algoritmos contienen, en ocasiones, varios métodos numéricos incorporados y se caracterizan por poseer varios criterios de decisión, los cuales, dependiendo del comportamiento de la ecuación que se desea resolver, eligen el método más adecuado para garantizar la convergencia a la solución.

Un algoritmo computacional que merece especial atención por su eficacia es el propuesto por Brent (1971) que modifica al propuesto antes por Dekker (1969).

Este algoritmo se describe con detalle a continuación, puesto que será el empleado por el simulador del presente trabajo de grado para determinar la temperatura en cada paso del intervalo de tiempo que se fije para la simulación.

5.8. Algoritmos de Brent y de Dekker.

La solución de la ecuación (5.31) dentro del intervalo $[a,b]$ requiere que $f(a) \cdot f(b) \leq 0$ (hay que anotar que si $f(a) \cdot f(b) = 0$, entonces alguno de los extremos del intervalo es la raíz buscada). El objetivo del algoritmo es determinar la aproximación P_n de la raíz real, dentro de una tolerancia δ , mediante la evaluación de f en un reducido número de puntos.

$$f(x) = 0 \tag{5.31}$$

Según se observa en la expresión (5.31), cuando se emplea el método de la bisección, la aproximación de la solución será encontrada en un número de iteraciones cercano a $\log_2((b-a)/\delta)$. Aunque el algoritmo de Brent no reduce este número de pasos, si se cumple que f sea continua y diferenciable en las cercanías de la raíz y si se ignoran los errores de redondeo, puede afirmarse que el algoritmo posee convergencia superlineal a la raíz, haciendo que la técnica sea más rápida que la bisección.

El algoritmo de Brent es similar al de Dekker y sus variaciones, aunque es importante hacer énfasis en el hecho de que ninguno de los últimos garantiza la convergencia en menos de $(b-a)/\delta$ evaluaciones de la función, mientras que el primero lo hace en cerca de $\log_2((b-a)/\delta)^2$ evaluaciones de la función. Esta diferencia es importante en casos en los cuales, por ejemplo, $(b-a)$ es igual a la unidad y el valor de δ es 10^{-12} , puesto que el método de Brent requiere 1600 evaluaciones de la función, al tiempo que el método de Dekker requiere 10^{12} evaluaciones. Además, en funciones polinómicas de grado moderado con raíces adecuadamente espaciadas, el método en cuestión ha probado ser igual o incluso más rápido que el de Dekker, lo cual se suma al hecho de que ambos son, a su vez, más rápidos que el de la bisección.

Algoritmo de Dekker. Este procedimiento considera que, en un paso típico, se deben tener 3 puntos a , b y c , tales que a es igual a c , además $f(b) \cdot f(c) \leq 0$ y con la condición de que $f(c) \leq f(b)$. El método asume que c es la mejor

aproximación a la solución hecha hasta el paso en cuestión, además, a es el valor previo de c y la raíz debe estar entre b y c . Si $f(c)$ es equivalente a cero, la solución ha sido encontrada, mientras que si no lo es, entonces debe definirse la cantidad m como se muestra en (5.32).

$$m = \frac{b-c}{2} \quad (5.32)$$

Si el valor absoluto de m es menor que la tolerancia, entonces c es la aproximación de la raíz buscada, mientras que si no lo es, debe interpolarse o extrapolarse a f linealmente entre a y b , generando un nuevo punto i , que se calcula como se muestra en (5.33).

$$i = c + \frac{p}{q} \quad (5.33)$$

Los parámetros p y q se definen mediante las expresiones (5.34) y (5.35), tomando en consideración que la cantidad s se define, asimismo, en (5.36).

$$p = \pm(a - c) * s \quad (5.34)$$

$$q = \pm(1 - s) \quad (5.35)$$

$$s = f(c)/f(a) \quad (5.36)$$

Antes de calcular la nueva aproximación de la raíz, con la cual se continúa al siguiente paso, se debe calcular el valor de r , magnitud que se define en (5.37).

$$r = \begin{cases} i & \text{si } i \in (c, c + m) : \text{(interpolación)} \\ c + m & \text{si } i \in (c, c + m) : \text{Bisección} \end{cases} \quad (5.37)$$

Finalmente, la aproximación de la raíz, c' , se determina de acuerdo con las condiciones mostradas en la expresión (5.38).

$$C' = \begin{cases} r & \text{si } |c - r| > \delta \\ c + \delta, \text{ signo } (m), & \text{si } |c - r| < \delta \end{cases}$$

De esta manera, la terna $\{a, b, c\}$ se reemplaza por la terna $\{c, b, c'\}$ y el algoritmo comienza de nuevo hasta satisfacer alguno de los criterios de parada.

CAPÍTULO VI

MODELO GENERAL PARA LA SIMULACIÓN DE REACTORES QUÍMICOS CON CONVECCIÓN FORZADA

6.1. *Conceptos Generales*

Se conoce como reacción química a aquella operación unitaria que tiene por objeto distribuir de forma distinta los átomos de ciertas moléculas (compuestos reaccionantes o reactantes) para formar otras nuevas (productos). El lugar físico donde se llevan a cabo las reacciones químicas se denominan REACTOR QUÍMICO.

Los factores que hay que tener en cuenta a la hora de llevar a cabo o desarrollar una reacción química son:

- ✓ Condiciones de presión, temperatura, y composición necesarias para que los materiales entren en estado de reacción.
- ✓ Las características termodinámicas y cinéticas de la reacción
- ✓ Las fases (sólido, líquido, gaseoso) que se encuentran presentes en la Reacción.

Formas de cambios químicos:

- ✓ *Descomposición*, consiste en que una molécula se divide en moléculas más pequeñas, átomos o radicales.
- ✓ *Combinación*, esta se realiza cuando una molécula o átomo se une con otra especie para formar un compuesto nuevo.
- ✓ *Isomerización*, en este caso la molécula no efectúa ninguna descomposición externa o adición a otra, es simplemente un cambio de configuración estructural interna.

A continuación se muestra la clasificación de las reacciones químicas.

- ✓ **Reacciones Homogéneas:** Cuando se afecta solamente una fase, ya sea gaseosa, sólida, o líquida.
- ✓ **Reacciones Heterogéneas:** Cuando se requiere la presencia de al menos dos fases para que tenga lugar la reacción a una velocidad deseada.
- ✓ **Reacciones Enzimáticas:** Utilizan catalizadores biológicos (proteínas con alto peso molecular, con centros activos, y que trabajan a bajas temperaturas.
- ✓ **Reacciones Catalíticas:** Son aquellas reacciones que requieren de una sustancia adicional (que no aparece en el balance global) para modificar la velocidad de reacción; esta sustancia por su mera presencia provoca la reacción química, reacción que de otro modo no ocurriría.
- ✓ **Reacciones No Catalíticas:** Los materiales reactantes no necesitan ninguna sustancia adicional para dar lugar a la reacción química.
- ✓ **Reacciones Autocatalíticas:** En esta reacción uno de los productos formados actúa como catalizador, participando en otra etapa del proceso donde la velocidad de reacción es más rápida que en la primera.
- ✓ **Reacciones Endotérmicas:** Son aquellas que adsorben calor del exterior.
- ✓ **Reacciones Exotérmicas:** Son aquellas que liberan calor hacia el exterior.

Definición de Reactor Químico.

Un reactor químico es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas. Dicha unidad procesadora está constituida por un recipiente cerrado, el cual cuenta con



líneas de entrada y salida para sustancias químicas, y está gobernado por un algoritmo de control.

Los reactores químicos tienen como funciones principales:

- ✓ Asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior del tanque, para conseguir una mezcla deseada con los materiales reactantes.
- ✓ Proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador, para conseguir la extensión deseada de la reacción.
- ✓ Permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar en el grado y a la velocidad deseada, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción.

Ecuación de Rendimiento.

Es aquella expresión matemática que relaciona la salida con la entrada en un reactor químico, para diversas cinéticas y diferentes modelos de contacto.

- ✓ ***Modelo de Contacto:*** Está referido a como los materiales circulan a través del reactor y se contactan unos con otros dentro de este, además del tiempo que necesitan para mezclarse, y las condiciones y características de la incorporación de material.
- ✓ ***Cinética:*** Está referido a cuán rápido ocurren las reacciones, el equilibrio dentro del reactor, y la velocidad de la reacción química; estas factores están condicionados por la transferencia (balance) de materia y energía.

TIPOS DE REACTORES QUÍMICOS

Existen infinidad de tipos de reactores químicos, y cada uno responde a las necesidades de una situación en particular, entre los tipos más importantes, más conocidos, y mayormente utilizados en la industria se puede mencionar los siguientes:

a) REACTOR DISCONTINUO. Es aquel en donde no entra ni sale material durante la reacción, sino más bien, al inicio del proceso se introduce los materiales, se lleva a las condiciones de presión y temperatura requeridas, y se deja reaccionar por un tiempo preestablecido, luego se descargan los productos de la reacción y los reactantes no convertidos. También es conocido como reactor tipo Batch.

b) REACTOR CONTINUO. Mientras tiene lugar la reacción química al interior del reactor, éste se alimenta constantemente de material reactante, y también se retira ininterrumpidamente los productos de la reacción.

c) REACTOR SEMICONTINUO: Es aquel en el cual inicialmente se carga de material todo el reactor, y a medida que tiene lugar la reacción, se va retirando productos y también incorporando más material de manera casi continúa.

d) REACTOR TUBULAR. En general es cualquier reactor de operación continua, con movimiento constante de uno o todos los reactivos en una dirección espacial seleccionada, y en el cual no se hace ningún intento por inducir al mezclado. Tienen forma de tubos, los reactivos entran por un extremo y salen por el otro.

e) TANQUE CON AGITACIÓN CONTINUA. Este reactor consiste en un tanque donde hay un flujo continuo de material reaccionante y desde el cual sale continuamente el material que ha reaccionado. La agitación del contenido es esencial, debido a que el flujo interior debe estar en constante circulación y así producir una mezcla uniforme.

f) REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO. Se utiliza para reacciones donde intervengan un sólido y un fluido (generalmente un gas). En estos reactores la corriente de gas se hace pasar a través de las partículas sólidas, a una velocidad suficiente para suspenderlas, con el movimiento rápido de partículas se obtiene un alto grado de uniformidad en la temperatura evitando la formación de zonas calientes.

g) REACTOR DE LECHO FIJO. Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas, etc. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos como el platino, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho está constituido por un conjunto de capas de este material. Estas mallas catalíticas se emplean en procesos comerciales como por ejemplo para la oxidación de amoníaco y para la oxidación del acetaldehídico a ácido acético.

h) REACTOR DE LECHO CON ESCURRIMIENTO. En estos reactores el catalizador sólido está presente como en el lecho fijo. Los reactivos se hacen pasar en corrientes paralelas o a contracorriente a través del lecho.

i) REACTOR DE LECHO DE CARGA MÓVIL. Una fase fluida pasa hacia arriba a través de un lecho formado por sólidos. El sólido se alimenta por la parte superior del lecho, se mueve hacia debajo de la columna y se saca por la parte inferior.

j) REACTOR DE BURBUJAS. Permiten hacer burbujear un reactivo gaseoso a través de un líquido con el que puede reaccionar, porque el líquido contiene un catalizador disuelto, no volátil u otro reactivo. El producto se puede sacar del reactor en la corriente gaseosa.

k) REACTOR CON COMBUSTIBLE EN SUSPENSIÓN. Son similares a los reactores de burbujeo, pero la fase "líquida" está formada por una suspensión de líquidos y partículas finas del catalizador sólido.

l) REACTOR DE MEZCLA PERFECTA. En este reactor las propiedades no se modifican ni con el tiempo ni con la posición, ya que suponemos que estamos trabajando en estado de flujo estacionario y la mezcla de reacción es completamente uniforme. El tiempo de mezcla tiene que ser muy pequeño en comparación con el tiempo de permanencia en el reactor. En la práctica se puede llevar a cabo siempre que la mezcla fluida sea poco viscosa y esté bien agitada.

m) REACTORES DE RECIRCULACIÓN. Pueden ser CON DISPOSITIVO SEPARADOR, cuando se toma parte de la corriente de salida y se llevan directamente a la entrada del reactor. SIN DISPOSITIVO SEPARADOR, cuando en la salida del reactor colocamos un dispositivo separador que hace que se separen reactivos y productos, luego los reactivos se recirculan de nuevo al reactor.

n) REACTORES DE MEMBRANA. Son aquellos que combinan la reacción y la separación en una sola unidad; la membrana selectivamente remueve una (o más) de las especies reactantes o productos. Estos reactores han sido comúnmente usados para aplicaciones en las cuales los rendimientos de la reacción están limitados por el equilibrio. También han sido propuestos y usados para otras aplicaciones; para incrementar el rendimiento y la selectividad de reacciones enzimáticas y catalíticas influyendo a través de la membrana sobre la concentración de una (o más) especies intermedias, removiéndolas selectivamente (o ayudando a mantenerlas en una concentración baja), y para proveer una interfase controlada entre dos o más reactantes.

o) FERMENTADORES. Este tipo de reactores utilizan hongos, los cuales forman un cultivo, el cual a su vez se transforma en una "sopa" espesa que

contiene crecimientos filamentosos. Un ejemplo se encuentra en la fabricación de antibióticos como la penicilina.

p) REACTOR TRICKLE BED. Este tipo de reactor supone la existencia de un flujo continuo de gas y otro de líquido hacia abajo sobre un lecho fijo de partículas sólidas catalíticas, las características de las partículas sólidas y de su empaquetamiento, junto con los caudales y propiedades de las dos corrientes de fluidos determinarán el régimen de flujo del reactor y también sus propiedades fluido-dinámicas.

También se pueden mencionar los reactores ISOTÉRMICOS, que son aquellos que trabajan u operan a una misma *temperatura constante*; y también los reactores ISOBÁRICOS, que son aquellos que trabajan u operan a una misma *presión constante*.

REACTOR TANQUE AGITADO CONTINUO (CSTR)

Según Levenspiel (1986), este tipo de reactor consta de un tanque con una agitación casi perfecta, en el que hay un flujo continuo de material reaccionante y desde el cual sale continuamente el material que ha reaccionado (material producido). La condición de agitación no es tan difícil de alcanzar siempre y cuando la fase líquida no sea demasiado viscosa.

El propósito de lograr una buena agitación es lograr que en el interior del tanque se produzca una buena mezcla de los materiales, con el fin de asegurar que todo el volumen del recipiente se utilice para llevar a cabo la reacción, y que no existan o queden espacios muertos.

Se puede considerar que la mezcla es buena o casi perfecta, si el tiempo de circulación de un elemento reactante dentro del tanque es alrededor de una centésima del tiempo promedio que le toma al mismo elemento para entrar y salir del reactor.

Este reactor también es conocido por sus siglas en inglés CSTR que significa Continuous Stirred Tank Reactor.

Es ventajoso disponer de varios tanques en serie y que la corriente de material del proceso fluya de uno hacia el siguiente, esto da como resultado un cambio de composición escalonada entre los tanques sucesivos. Si hubiera sólo un tanque, habría pérdidas apreciables de material sin reaccionar, aunque el material que no ha reaccionado puede recircular y volver a ingresar al tanque. Los elementos de fluido en la corriente de entrada al reactor tienen una probabilidad P_1 de permanecer en el reactor durante un tiempo T_1 , una probabilidad P_2 de permanecer un tiempo T_2 , y así sucesivamente; esto da origen a una distribución de tiempos de residencia, que tiene una influencia directa en la conversión y selectividad obtenidas en un reactor.

Las partes principales de este tipo de reactor son:

- ✓ Sistema de agitación
- ✓ Tuberías de alimentación de reactantes
- ✓ Tuberías de descarga de productos
- ✓ Recipiente o tanque
- ✓ Camisa de enfriamiento y/o calentamiento.

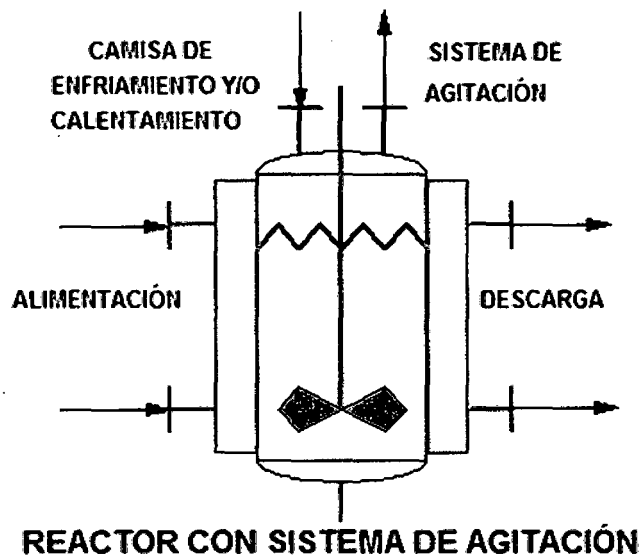


Figura 6.1: Esquema de un reactor químico con sistema de agitación

Las suposiciones principales que se hacen respecto a este tipo de reactor son las siguientes:

- ✓ La mezcla reaccionante tiene las mismas propiedades en todos los puntos del reactor.
- ✓ El flujo de salida tiene las mismas propiedades que la mezcla reaccionante en el interior del reactor
- ✓ El flujo de alimentación alcanza instantáneamente las propiedades de la mezcla reaccionante.

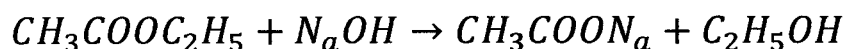
Estas suposiciones implican que la alimentación se mezcle con el contenido del reactor en un intervalo de tiempo mucho más corto que el tiempo promedio de residencia dentro del reactor del flujo que pasa a través de este.

6.2. MODELACIÓN MATEMÁTICA DE UN REACTOR QUÍMICO

DESCRIPCIÓN DE LA REACCIÓN QUÍMICA

En el interior del reactor químico se desarrollará una reacción de saponificación, de acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) con hidróxido de sodio (NaOH), la cual produce acetato de sodio (CH_3COONa) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Esta reacción es ligeramente exotérmica. Para que la reacción transcurra normalmente, se debe procurar

mantener la temperatura dentro del reactor alrededor de 23°C y 40°C (296 a 313 °K), y también mantener el nivel de pH dentro del reactor alrededor de 11.5 y 12.5. Cada químico saliente tendrá una concentración estimada de 0.25 mol. Estos valores dependen de la receta utilizada, conforme a la calidad de producto requerido.



Según Levenspiel (1998), la saponificación consiste en una hidrólisis alcalina de la preparación lipídica (con KOH o NaOH). Los lípidos derivados de ácidos grasos (ácidos monocarboxílicos de cadena larga) dan lugar a sales alcalinas (jabones) y alcohol, que son fácilmente extraíbles en medio acuoso.

En otras palabras, consiste en la hidrólisis, es decir, el desdoblamiento de un compuesto químico por la acción del agua, de las grasas y los aceites. Los jabones no son sino sales alcalinas de los ácidos grasos, producidos por un proceso de saponificación. Todos los jabones están producidos por el proceso bioquímico que sufre una grasa (ácido graso + glicerina) ante la presencia de un álcali (hidróxido sódico o hidróxido potásico). El hidróxido rompe la molécula de grasa liberando la glicerina y reaccionando con los ácidos grasos, quedando como producto final las sales sódicas o potásicas de estos ácidos grasos, que es lo que conocemos como jabón independientemente de los aditivos (colorantes, perfumes, etc.) que se le pueda añadir.

En el caso de que la saponificación se efectúe con sosa (NaOH), se obtendrán los jabones de sodio, que son sólidos y ampliamente usados en el hogar. En caso de hacerlo con potasa (KOH), se obtendrán jabones de potasio, que tienen consistencia líquida. El jabón recién hecho tiene que reposar unas semanas para que consiga su textura ideal, y pueda ser envasado y comercializado.

El proceso inverso a la saponificación se conoce como ESTERIFICACIÓN, que consiste en unir un ácido graso con un alcohol mediante un enlace covalente, formando un éster y liberándose una molécula de agua.

Componentes de la planta:

Reactor: Es un reactor tipo tanque agitado continuo, el cual cuenta con dos ductos de entrada de material y un ducto de salida de material. Además cuenta con un sistema de control que le permite mantener una agitación uniforme y casi perfecta; también cuenta con un sistema de control que abre una válvula de drenaje cuando detecta que el nivel del tanque es superior al deseado.

Camisa de Refrigeración: Es un sistema de enfriamiento basado en tubos para intercambiar calor. Cuenta con un tanque para almacenar el líquido refrigerante y una bomba para hacerlo circular. El líquido refrigerante a usar será el agua.

Una válvula de drenaje cuando detecta que el nivel del tanque es superior al deseado.

6.3. MODELO MATEMÁTICO DEL CSTR

Existen formas y métodos por medio de los cuales los sistemas de control pueden ser representados por medio de funciones matemáticas, esta representación recibe el nombre de **Modelamiento Matemático**, este modelo describirá las características dinámicas del sistema a través de ecuaciones diferenciales. El modelamiento puede ser:

- ✓ *Analítico* : Cuando se aplica las leyes físicas y químicas correspondientes a cada componente del sistema, que en conjunto forman una estructura o función matemática.
- ✓ *Experimental* : Consiste en la identificación de los parámetros, mediante el análisis de datos de entrada y salida, estimando valores posibles que se ajusten al sistema

El modelo matemático del presente reactor químico agitado continuo, se basa en los balances de masa y energía del proceso, los cuales han sido llevados a ecuaciones diferenciales.

Con la finalidad de simplificar el modelo se han hecho algunas suposiciones:

- ✓ Se asume que la agitación es perfecta, por tanto la concentración, presión, y temperatura son iguales en cualquier punto del tanque así como en la corriente de salida.
- ✓ Se asume que el volumen del reactor es constante.
- ✓ Se asume que las propiedades de los compuestos no varían con la temperatura.
- ✓ Se asume que no hay pérdidas de calor hacia el ambiente.
- ✓ No se considera como objeto de control el sistema de agitación, ni el sistema de control de nivel del tanque.
- ✓ La concentración y temperatura de los materiales al interior del reactor son las mismas a las de los productos que están saliendo del reactor.
- ✓ El flujo de salida de productos es igual al flujo de entrada de material reactante.

A continuación se presentan los balances de masa y energía:

6.4. BALANCE DE MASA

$$\left(\begin{array}{c} \text{Entrada} \\ \text{de reactantes} \\ \text{al volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Salida} \\ \text{de reactantes} \\ \text{al volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Desaparición} \\ \text{de reactantes} \\ \text{por reacción} \\ \text{química} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Acumulación} \\ \text{de reactantes} \\ \text{en el volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right) \quad (6.1.)$$

La expresión general del balance de masas para un material X es la siguiente:

$$V * \frac{dC_x}{dt} = F i_x * C_{iA} - F * C_x A = \pm G \quad (6.2)$$

Dónde:

- V Volumen del reactor, m³
- C_{i_x} Concentración de material x a la entrada, mol
- C_x Concentración de material x a la salida, mol
- F_{i_x} Velocidad de flujo molar de x a la entrada, lt/s
- F Velocidad de flujo molar a la salida, lt/s

G_x Velocidad de generación o transformación, mol/s

Si la temperatura, actividad catalítica, concentración, y demás parámetros asumidos son válidos y uniformes, entonces se cumplirá que:

$$G_x = r_x * V \quad (6.3)$$

La velocidad de reacción (r_x) se define como la velocidad de formación o de desaparición de moles del material X, transformados por cada unidad de tiempo y por cada una unidad de volumen.

Para este caso, la reacción sigue la ecuación de segundo orden, por tanto:

$$-r_x = K * C_x \quad (6.4)$$

$$K = p * z * e^{\frac{-E_x}{R*T}} \quad (6.5)$$

La cual se resolverá según Levenspiel.

$$K = 63380 * e^{\frac{-2407.2}{T}} \quad (6.6)$$

Dónde:

r_x Velocidad de reacción, mol/s * m³

K : Constante de Velocidad de reacción, $\frac{\text{mol}^n}{\text{s}} * \text{m}^3$

p : Factor estérico, molⁿ⁺¹/m³

z : Frecuencia de colisiones, $\frac{1}{\text{s}} * \text{mol}$

E_x : Energía de activación, °K * KJ/(Kg * mol)

R : Constante de Boltzman, °K * KJ/(Kg * mol)

T : Temperatura, °K

Se sabe que el volumen de la masa reaccionante al interior del tanque es constante, entonces tanto el flujo de entrada como el flujo de salida serán iguales, por lo que el balance global de las masas será:

$$2 * F = Fi_A + Fi_B \quad (6.7)$$

El balance de masas para el hidróxido de sodio (A) es el siguiente:

$$V * \frac{dC_A}{dt} = Fi_A * Ci_A - F * C_A - K * C_A * C_B * V \quad (6.8)$$

El balance de masas para el acetato de etilo (B) es el siguiente:

$$V * \frac{dC_B}{dt} = Fi_B * Ci_B - F * C_B - K * C_A * C_B * V \quad (6.9)$$

El balance de masas para el acetato de sodio (C) es el siguiente:

$$V * \frac{dC_C}{dt} = -F * C_C + K * C_A * C_B * V \quad (6.10)$$

El balance de masas para el etanol (D) es el siguiente:

$$V * \frac{dC_D}{dt} = -F * C_D + K * C_A * C_B * V \quad (6.11)$$

6.5. BALANCE DE ENERGÍA

El balance de energía en un reactor CSTR de volumen constante está dado por la siguiente expresión:

$$Q + \sum(Fi_x Ci_x Hi_x) - \sum(F C_x H_x) = \sum(C_x V C_{p_x}) \frac{dT}{dt} + \sum(H_x V) \frac{dC_x}{dt} \quad (6.12)$$

Subdividiendo cada término:

$$\sum(Fi_x Ci_x Hi_x) = Fi_A Ci_A Hi_A + Fi_B Ci_B Hi_B + Fi_A Cr Hr + Fi_B Cr Hr \quad (6.13)$$

$$\sum(F C_x H_x) = F C_A H_A + F C_B H_B + F C_C H_C + F C_D H_D + F C_r H_r \quad (6.14)$$

$$\sum(C_x V C p_x) \frac{dT}{dt} = V(C_A C p_A + C_B C p_B + C_C C p_C + C_D C p_D + C_r C p_r) \frac{dT}{dt} \quad (6.15)$$

$$\sum(H_x V) \frac{dC_x}{dt} = V \left(H_A \frac{dC_A}{dt} + H_B \frac{dC_B}{dt} + H_C \frac{dC_C}{dt} + H_D \frac{dC_D}{dt} + H_r \frac{dC_r}{dt} \right) \quad (6.16)$$

Los términos correspondientes a dC_x/dt se obtienen de las ecuaciones (7) (8) (9) y (10)

El término Q se desarrolla de la siguiente manera: $Q = UA(T_r - T)$

Donde U es el coeficiente global de transferencia de calor, y según SMITH, A. se puede asumir constante:

$$Q = \frac{19.19}{A} \quad (6.17)$$

Operando algebraicamente y simplificando se obtiene que el balance de energía, que expresa el comportamiento dinámico de la temperatura dentro del reactor, queda reducido a la siguiente expresión:

$$V C p \frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_r - T)}{V \rho L} - F i_A C i_A C p_A (T - T i_A) - F i_B C i_B C p_B (T - T i_B) + \Delta H (K C_A C_B) V \quad (6.18)$$

Capacidad calorífica:

$$C p = C_A C p_A + C_B C p_B + C_C C p_C + C_D C p_D \quad (6.19)$$

Generalizando la Capacidad Calorífica del material X se encuentra a partir de la siguiente ecuación, los coeficientes para cada material, fueron obtenidos a partir de la bibliografía Perry.

$$Cp_x = \alpha_{x1} T^3 + \alpha_{x2} T^2 + \alpha_{x3} T + \alpha_{x4} \quad (6.20)$$

Las entalpías se agrupan en un solo término:

$$\Delta H = hr(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T (Cp_C + Cp_D - Cp_A - Cp_B) dt \quad (6.21)$$

El coeficiente $hr(T_{ref})$ representa la parte de la integral que es constante, es decir la sumatoria de las capacidades caloríficas para una temperatura de referencia (T_{ref}).

Dónde:

U : Coeficiente de transferencia de calor ; $J/(\text{°K} * s * m^2)$

A : Area de transferencia de calor ; m^2

T : Temperatura en el reactor a la salida, °K

T_{iA} : Temperatura del material A en la entrada, °K

T_{iB} : Temperatura del material B a la entrada; °K

T_r : Temperatura en el refrigerante a la salida, °K

C_p : Capacidad calorífica general ; $KJ/(Kg * \text{°C})$

Cp_x : Capacidad calorífica del material x ; $KJ/(Kg * \text{°C})$

ρ_L : Densidad del líquido en elm tanque ; Kg/m^3

H_x : Entalpía de formación del material x; $Kj/\text{°C}$

ΔH : Calor desarrollado en la reacción x; $Kj/\text{°C}$

6.6. Utilización del programa CHEMCAD 6.2

Los requisitos básicos para instalar el CHEMCAD 6.2, en una computadora para Windows, en el que debe tener ventanas instaladas, debe ser:

Compatible con Windows Vista, Windows 95, Windows 98; Windows XP, y, Windows NT.

- La computadora debe ser un Pentium o procesador más rápido
- La computadora deberá tener como mínimo 32 MEGABYTE de memoria.

- La computadora deberá tener como mínimo 300 a 500 MB de espacio en la unidad de disco duro disponible.

- Mientras que el programa CHEMCAD 6.2, único en Windows, pesa alrededor de 380 MEGABYTE, siendo este el espacio requerido para alojar todo el programa de simulación construido.

CHEMCAD 6.2; es utilizado para estudiar y calcular cargas de calores, requerimientos de energía, equilibrios químicos y de fases, reacciones químicas en diferentes tipos de reactores, comportamiento de equipos complejos multietapas, dimensionamiento de equipos, entre otros cálculos.

Para realizar cálculos de equilibrio termodinámico, CHEMCAD 6.2 cuenta con más de 45 opciones termodinámicas que permiten modelar sistemas complejos y desviados de la idealidad como: petróleo, gas natural, reactivos químicos, reacciones de esterificación, transesterificación, aminas, etc.

6.7. Resumen de las variables del modelo

La simulación es la herramienta que el Ingeniero Químico utiliza para interpretar los diagramas de proceso, para localizar problemas operacionales y predecir el comportamiento de los procesos. El corazón del análisis es el modelo matemático, un conjunto de ecuaciones que relacionan variables del proceso, como temperatura, presión, flujo, composición de las corrientes, configuraciones geométricas, etc.

El simulador de procesos resuelve las variables desconocidas a partir de las variables conocidas o parámetros de diseños deseados, hay muchos niveles de análisis. En orden ascendente de complejidad, se cuentan: Balances de masa, balances de energía, diseño de reactores, dimensionamiento de equipos, análisis de costos. Se agregan ecuaciones adicionales y los algoritmos de solución de ecuaciones se hacen cada vez más complicados.

Afortunadamente, la mayoría de los procesos químicos envuelven equipos de proceso convencionales como: intercambiadores de calor, bombas, reactores químicos, columnas de destilación columnas de absorción, mezcladores, etc.

Para estas unidades de proceso, las ecuaciones no difieren entre los diferentes procesos químicos. Las propiedades de las sustancias, las sustancias, las constantes químicas si cambian, pero no las ecuaciones.

Por ende, preparar uno o más algoritmos de solución es posible para cada unidad de proceso para resolver los balances de materia y energía, y, para estimar costos y dimensiones de equipos.

Los diagramas de procesos reales son diferentes a los diagramas de simulación. La simulación representa un modelo matemático del proceso y rara vez coincide con la configuración gráfica del diagrama de proceso.

6.8. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Lo que se da en el reactor es una reacción de hidróxido de sodio y acetato de etilo; la misma que al someter la operación, se puede describir de forma explícita los datos de entrada.

La naturaleza dinámica del objeto de estudio le confiere un carácter diferencial a las ecuaciones que representan los balances de materia y energía y su solución requiere un método numérico para ecuaciones diferenciales. Por otro lado, los métodos termodinámicos son relaciones complicadas que en caso de resolverse para la temperatura, precisan un método numérico para ecuaciones algebraicas. Cada estrategia numérica puede ser implantada por separado de forma relativamente sencilla para lograr un objetivo específico, sin embargo, cuando un sistema de ecuaciones es simultáneamente algebraico y diferencial, la solución tiene un mayor grado de dificultad y puede variar de un problema a otro. En general, existen dos formas prácticas de encontrar sistemas algebraico-diferenciales: cuando se aplican métodos numéricos implícitos multipaso del tipo predictor-corrector para la resolución de un sistema de ecuaciones diferenciales o toda vez que se pretenda resolver el sistema de ecuaciones resultante del análisis de un sistema dinámico.

Por un lado, la elección de un método numérico es, en esencia, un problema matemático que puede resolverse según el criterio de aquel que lo emplea,

puesto que la aplicación de un método numérico explícito requiere menos cálculos por paso que el implícito aunque su tamaño de paso se encuentra limitado por consideraciones acerca de la estabilidad y por ello es recomendable emplear un método implícito cuando el tamaño de paso es pequeño. Sin embargo, cuando se elige un método predictor-corrector, se aplica un método explícito para generar una predicción de la aproximación que es utilizada como valor inicial en la iteración con el método implícito con el cual se determina la verdadera aproximación de la solución. Este tipo de métodos tiene un alto grado de desarrollo pues incorporan estimaciones automáticas del error que optimizan el orden de aproximación de las derivadas, el tamaño de paso y la frecuencia con que se calcula la matriz jacobiana en métodos como el de Newton, con la única desventaja de tener que resolver en cada paso un sistema algebraico de ecuaciones, cuyo procedimiento de solución puede resultar complicado debido al carácter implícito de las variables. De cualquier manera, la aplicación de los métodos predictor-corrector no es obligatoria y según la dificultad del problema al que puedan aplicarse y teniendo en cuenta el grado de precisión requerido, pueden sustituirse por métodos más sencillos.

Por otro lado, en el caso de los sistemas dinámicos la solución conjunta de ecuaciones algebraicas y diferenciales no es una cuestión opcional puesto que el carácter dinámico de un sistema se asocia matemáticamente con la derivada, mientras que las relaciones adicionales entre las variables suelen ser de naturaleza algebraica. En particular, para el caso del diseño de reactores en estado transitorio, los balances de masa y energía son ecuaciones diferenciales ordinarias cuya variable independiente es el tiempo, mientras que las relaciones volumétricas, las expresiones cinéticas y las relaciones entre propiedades físicas son expresiones algebraicas entre los valores instantáneos de las variables.

6.9. ALGORITMO DE SOLUCIÓN DESARROLLADO

El problema descrito en la sección 6.8 requiere para resolverse, un algoritmo que muestre a través de una sucesión de pasos, el proceso mediante el cual se administran la información y las herramientas numéricas disponibles, de manera que se consiga, finalmente, una aproximación de la solución en cada paso del

intervalo de tiempo especificado. Los pasos del algoritmo mostrado a continuación permiten encontrar, a través del tiempo, la temperatura y la composición en el interior del reactor, así como el volumen de reacción y las moles que lo componen.

Los pasos a seguir para hacer simulaciones en simuladores secuencial-modular como CHEMCAD son muy parecidos a los que un ingeniero utiliza para hacer cálculos de ingeniería a mano o usando una calculadora sencilla; pero con la gran diferencia que los cálculos iterativos necesarios para hallar las soluciones métodos algorítmicos de operaciones unitarias o de balance de masa y energía son realizados rápidamente por el simulador. Lo que le permite al usuario ensayar otras posibilidades de diseño u operación en tiempo récord y con la garantía de incurrir en un menor número de errores humanos.

Se pueden considerar los siguientes pasos:

- a) Diagrama de Flujo
- b) Selección de unidades de ingeniería
- c) Selección de componentes
- d) Selección de opciones termodinámicas

La exactitud, confiabilidad y reproducibilidad de los resultados de una simulación son extremadamente dependientes del modelo termodinámico utilizado en el cálculo.

Una de las grandes ventajas de CHEMCAD es poder ensayar diferentes métodos termodinámicos para un mismo sistema y utilizar esta herramienta para interpretar los resultados y sus posibles variantes, dependiendo de los ensayos.

Sin embargo, CHEMCAD ofrece una guía para seleccionar el método más apropiado; pero esto no excluye la responsabilidad del usuario de utilizar el más adecuado. Tomando en cuenta que los nuevos usuarios de CHEMCAD podrían no estar familiarizados con la oferta de modelos disponibles en CHEMCAD, se

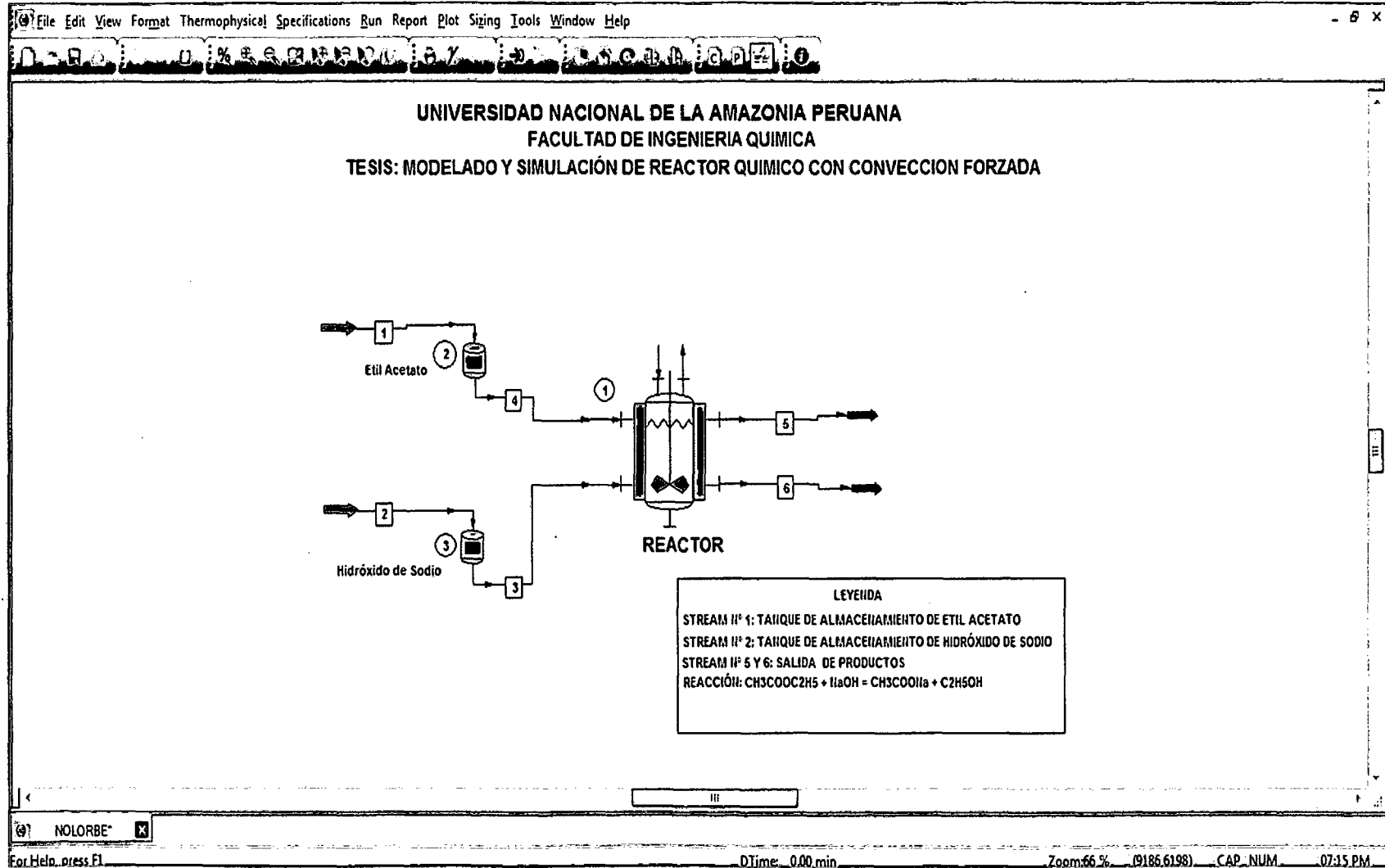
presenta a continuación una pequeña guía de selección para brindar algunos criterios de selección para este proceso.

- e) Definición de las corrientes de alimentación
- f) Parámetros de entrada al equipo
- g) Ejecutar la simulación
- h) Revisar los resultados
- i) Generar copia impresa

Los pasos no tienen que ser realizados en esta orden ni todos ellos tienen que estar hechos para cada flowsheet (diagrama de flujo). Todo debería considerarse para cada problema.

6.10. Ventanas y gráficas de la simulación

El software en su desarrollo genera ventanas y gráficas. Así tenemos la ventana 6.1, donde señala el diagrama de flujo del proceso.



Ventana 6.1. Diagrama de flujo del proceso

Engineering Unit Selection

Units selection		Options and references			
Time	sec	Liq. Density / Conc.	lb/ft3	Viscosity	cP
Mass/Mole	mol	Vapor Density	lb/ft3	Surf. Tension	dyne/cm
Temperature	C	Thickness	ft	Solubility Par.	(cal/cc) ^{0.5}
Pressure	Pa	Diameter	ft	Dipole Moment	debyes
Enthalpy	MJ	Length	ft	Cake Resistance	ft/lb
Work	hp-hr	Velocity	ft/sec	Packing DP	in water/ft
Liquid Volume	ft3	Area	ft2	Currency	\$
Liquid Vol. Rate	ft3/hr	Heat Capacity	Btu/lbmol-F	Currency factor	1
Crude Flow Rate	BPSD	Specific Heat	Btu/lbmol		
Vapor Volume	ft3	Heat Trans. Coeff.	Btu/hr-ft2-F	ENGLISH	Save Profile
Vapor Vol. Rate	ft3/hr	Therm. Conduct.	Btu/hr-ft-F		Load Profile

English | Alt SI | SI | Metric | LoadDefault | SaveDefault | Cancel | OK

Ventana 6.2. Definición de las unidades de Ingeniería

Select Components

Available Components:						Selected Components:		
ID	Name	CAS	Formula	Last Modifi...	Source	Name	CAS	Last Modifi...
1	Hydrogen	1333...	H2	02/27/08 ...	System	Sodium Hydroxide	1310-7...	02/27/08 ...
2	Methane	74-82-8	CH4	02/27/08 ...	System	Ethyl Acetate	141-78-6	02/27/08 ...
3	Ethane	74-84-0	C2H6	02/27/08 ...	System	Sodium Acetate	127-09-3	02/27/08 ...
4	Propane	74-98-6	C3H8	02/27/08 ...	System	Ethanol	64-17-5	02/27/08 ...
5	Isobutane	75-28-5	C4H10	02/27/08 ...	System	Water	7732-1...	02/27/08 ...
5	1-Butane	75-28-5	C4H10	02/27/08 ...	System			
6	2-Methylpropan...	75-28-5	C4H10	02/27/08 ...	System			
7	N-Butane	106-9...	C4H10	02/27/08 ...	System			
7	1-Pentane	78-78-4	C5H12	02/27/08 ...	System			
7	Isopentane	78-78-4	C5H12	02/27/08 ...	System			
7	2-Methylbutane	78-78-4	C5H12	02/27/08 ...	System			
8	N-Pentane	109-6...	C5H12	02/27/08 ...	System			

Search: Next

Options | Advanced

Top | Up | > | Down | Bottom

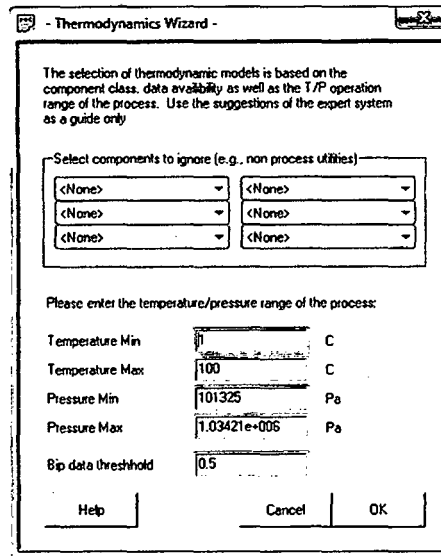
Delete | Clear

Copy From Another Simulation

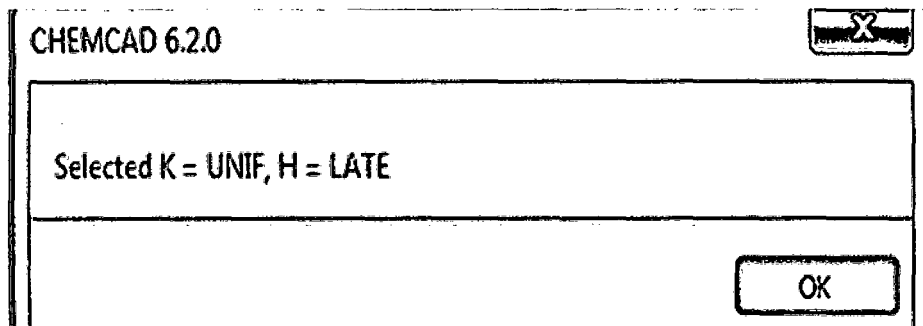
Cancel | OK

Ventana 6.3. Definición de Selección de los componentes

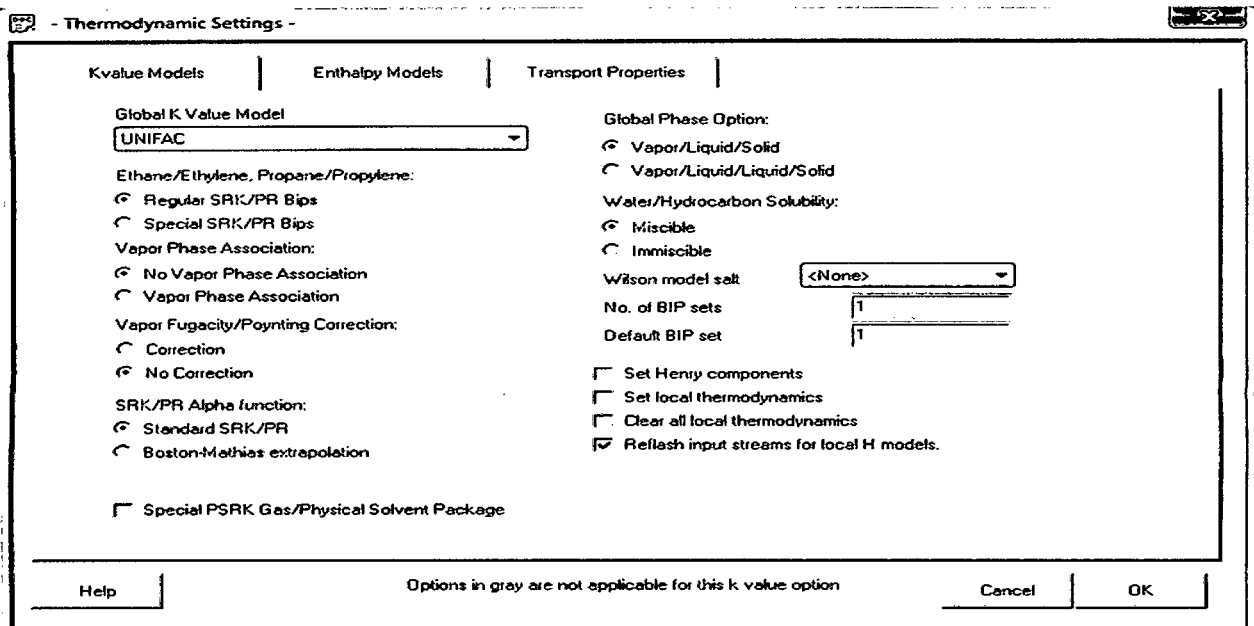
También señala la selección termodinámica, aplicando el modelo UNIFAC, básicamente significa seleccionar un método o un modelo para calcular el equilibrio termodinámico



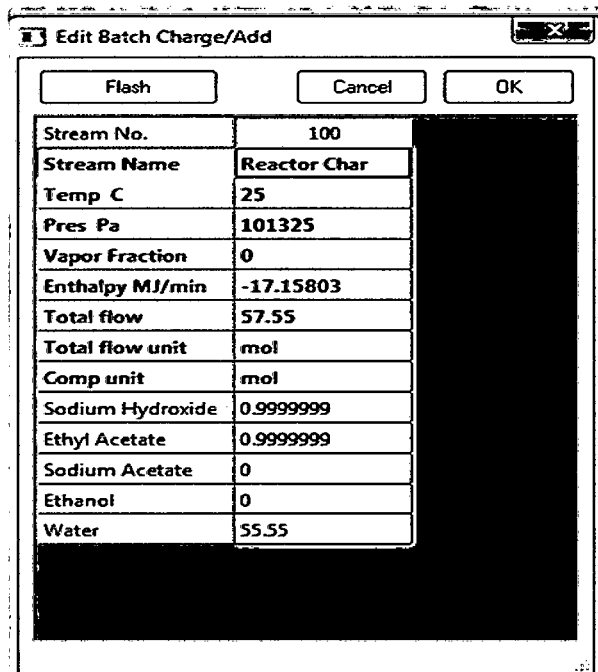
Ventana 6.4



Ventana 6.5. El Programa señala la selección termodinámica, aplicando el modelo UNIFAC, significa seleccionar el modelo para calcular el equilibrio termodinámico en el reactor.



Ventana 6.6. Modelo UNIFAC recomendado por el programa



Ventana 6.7. Especificación de la alimentación al sistema, datos de presión, temperatura, moles.

- Batch Reactor General Information -

General | Semi-Batch | Convergence

ID: 1

Number of reactions: Show plot during simulation

Specify reactor phase:

Kinetic rate expression:

Thermal Mode:

- 1 Isothermal (specify temp) Reactor temperature C
- 2 Adiabatic (no heating exchange)
- 3 Specify heat duty
- 4 Spec time / temp. profile
- 5 Specify jackets/coils
- 6 Specify time / heat duty profile Include compression/expansion effect
- 7 Specify vapor rate and P, calc duty

Specify constant pressure :

Pressure Pa Pressure will be fixed to the given specification

Ventana 6.8. Indica la información general del reactor, donde se indica que el sistema es isotérmico, a 25°C, existiendo solo una reacción

Batch Reactor General Information -

General | Semi-Batch | Convergence |

ID: 1

Integration Parameters

Integration Method

Step size

Tolerance

Results from current iteration

Reactor temperature C

Reactor pressure Pa

Wall temperature C

Heat rate MJ/sec

Rxn heat rate MJ/sec

Liquid level ft

Overall Results

Overall heat MJ

Overall H of rxns MJ

Help Cancel OK

Ventana 6.9. El método numérico seleccionado por el programa es el Runge Kutta

- Rate Equation Unit Definition -

ID: 1

Stoichiometrics/Eqn Basis

Use mole basis for stoichiometry and rate eqn

Use mass basis for stoichiometry and rate eqn

Units

Time unit:

Volume unit:

Activation E/H of Rxn unit:

Reference temperature for heat of reaction

T ref C

Help Cancel OK

Ventana 6.10. Indica, las unidades del tiempo en la reacción, así como del volumen.

Ingreso de datos Cinéticos al Reactor.

Tenemos datos para la constante de velocidad. Así es que podemos especificar la k constante de velocidad como el *factor de frecuencia* e igualamos la *energía de activación* a cero. Dé los coeficientes estequiométricos (negativos para reactantes y positivos para productos).

- Kinetic Data -

Reaction Number: 1

Frequency factor: 0.104 Composition type: mole/volume

Activation energy: Heat of reaction:

Beta factor:

Component	Stoichiometric coefficient	Exponential factor (see footnote)	Adsorption factor	Adsorption energy	Adsorption exponent
1 Sodium Hydroxic	-1				
2 Ethyl Acetate	-1				
3 Sodium Acetate	1				
4 Ethanol	1				
<None>					
<None>					
<None>					
<None>					
<None>					
<None>					

Please note: For the Exponential factor column, a 0 or blank defaults to the absolute value of the stoichiometric coefficient for the reactants. Use 1e-6 for zero order.

Ventana 6.11. En esta ventana, se especifican los datos cinéticos de la reacción: coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, así como la constante de la velocidad de reacción (factor de frecuencia).

Reactor Batch Reactor Run time Plot options

- Plot tiempo: seleccione "segundos"
- Composición: seleccionamos "mol"
- Componente a plotear: seleccione "sodium hydroxide" y dar scale como "1"
- Plot Y scale: seleccione Ymax como "0.1" Ymin como 0 así el número de moles del sodium hydroxide no pueden exceder a 0.1.

Batch Reactor Run Time Plot Options - ID: 1

Time unit:

Plot Y scale: Ymin: Ymax:

Composition:

Enter the components to be plotted

Components to plot	Scale	Components to plot	Scale
1 Sodium Hydroxide		<None>	
<None>		<None>	
<None>		<None>	
<None>		<None>	
<None>		<None>	
<None>		<None>	
<None>		<None>	
<None>		<None>	
<None>		<None>	

Reactor

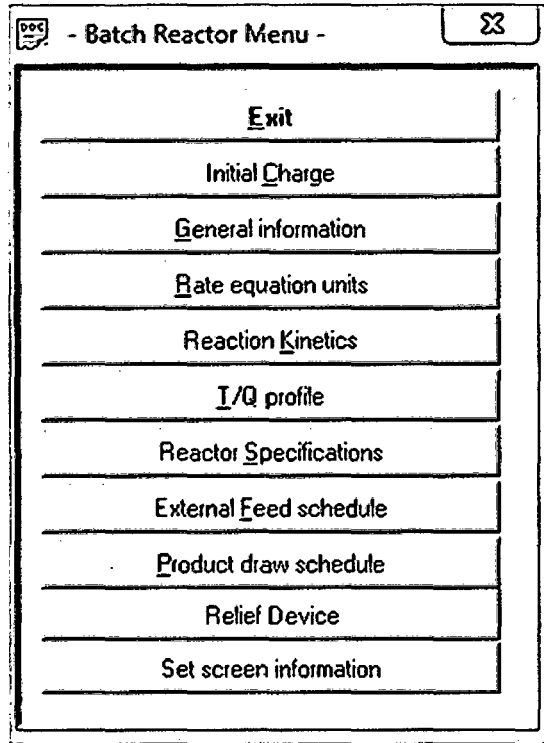
- Temperature
- Pressure
- Liquid volume
- H of Rxn (rate)
- Viscosity
- Viscosity at wall
- Wall temperature
- hi jacket
- hi coil
- Heat duty
- Ai
- H of Rxn (cum.)
- reserved

Jacket/Coil

- Temperature
- Pressure
- Heat duty
- Liq vol.
- Jacket ho
- Overall U
- Util mass1
- Util mass2
- Util mass3
- Util vol1
- Util vol2
- Util vol3
- Steam dens
- H Area

Help Cancel OK

Ventana 6.12 Indica las opciones para el ploteo, cuando se ejecuta la simulación.

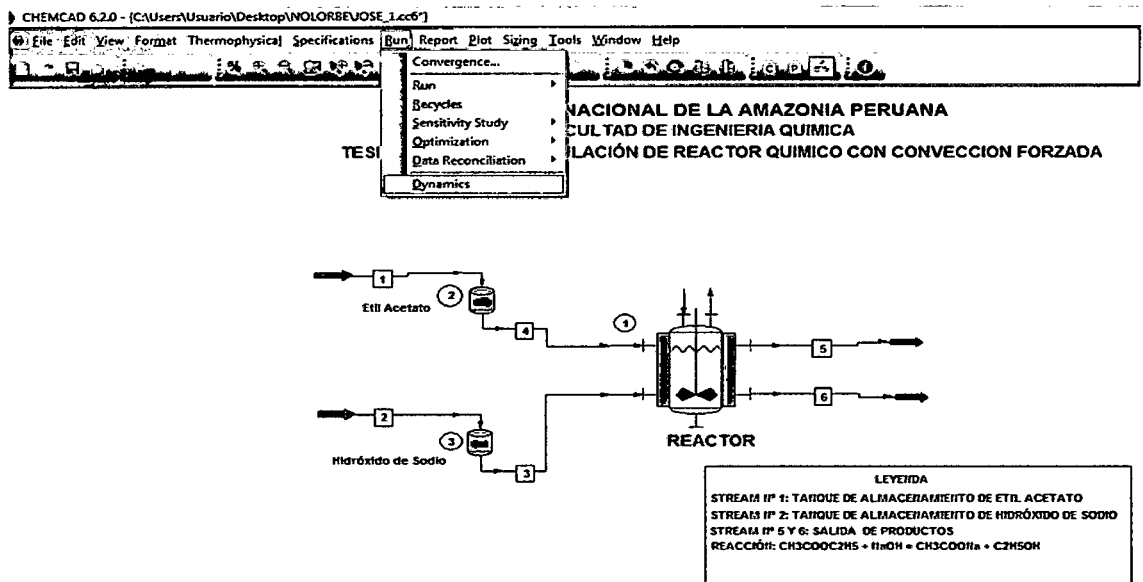


Ventana 6.13 Una vez ingresado todos los datos al reactor, esta ventana nos indica para salir y ejecutar la simulación.

6.11. EJECUCION DE LA SIMULACIÓN

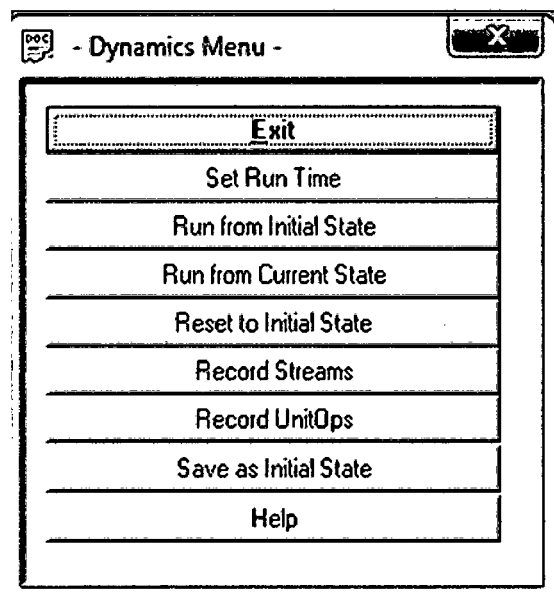
Una vez ingresado todos los datos al reactor, ejecutamos la simulación siguiendo los siguientes pasos:

- a. Ponemos el cursor en el botón RUN (ejecutar), hacemos clic y se abre la siguiente ventana.



Ventana 6.14: Inicio de la ejecución de la simulación

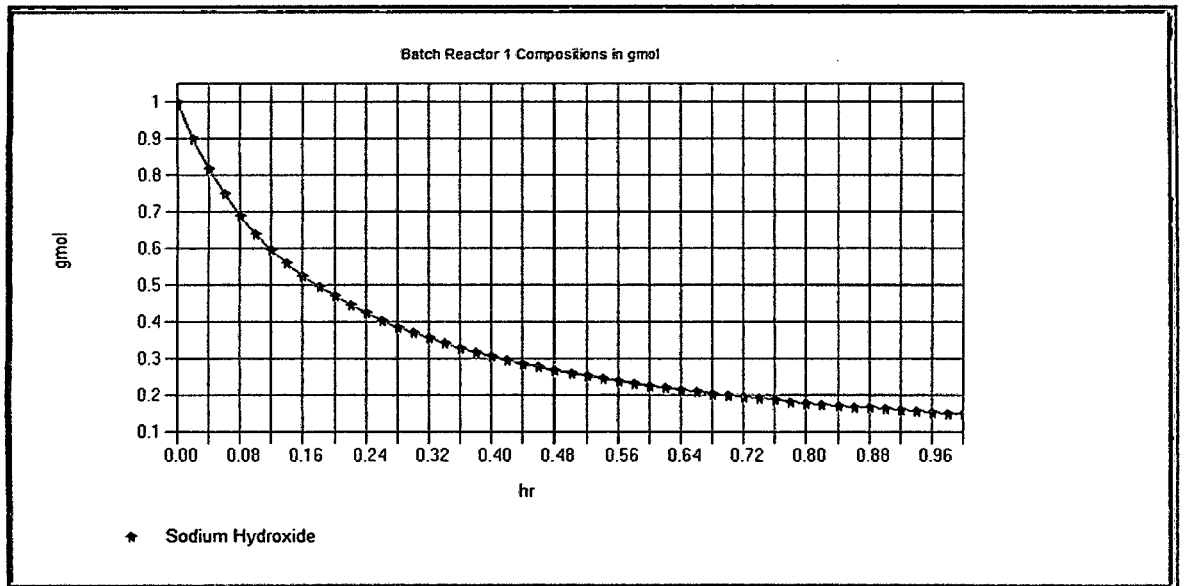
Luego hacemos clic en Dynamics, se abre la siguiente ventana



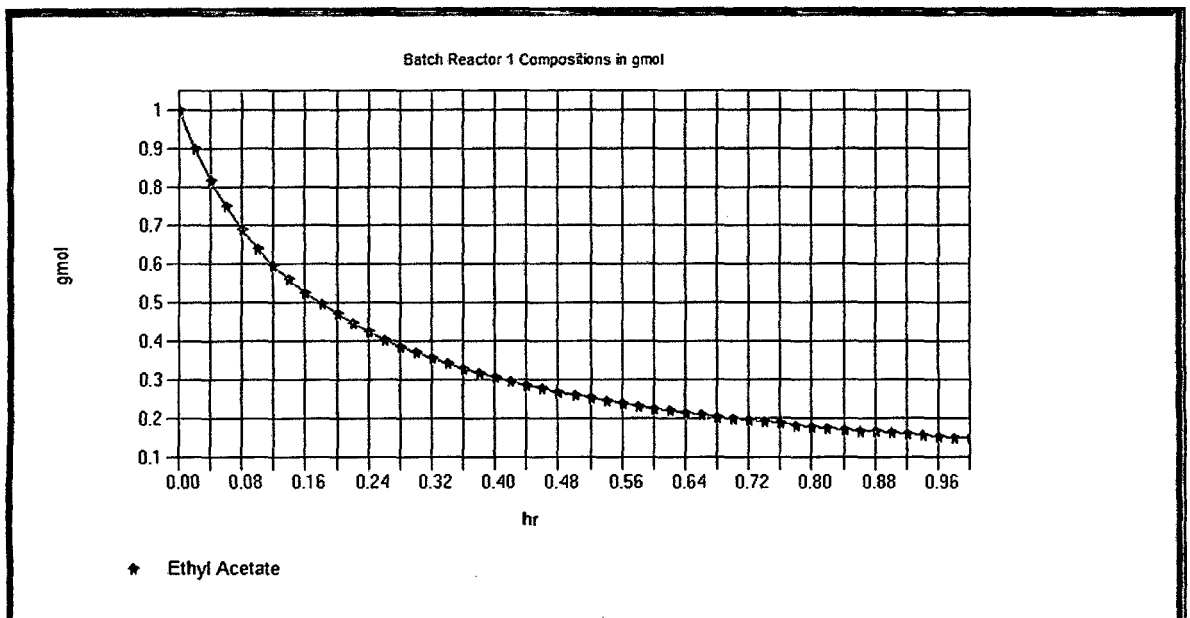
Ventana 6.15: Hacemos clic en Run From Inicial State (Ejecutar desde el estado inicial. Aparecen las siguientes ventanas:

6.12. Mostrando los resultados

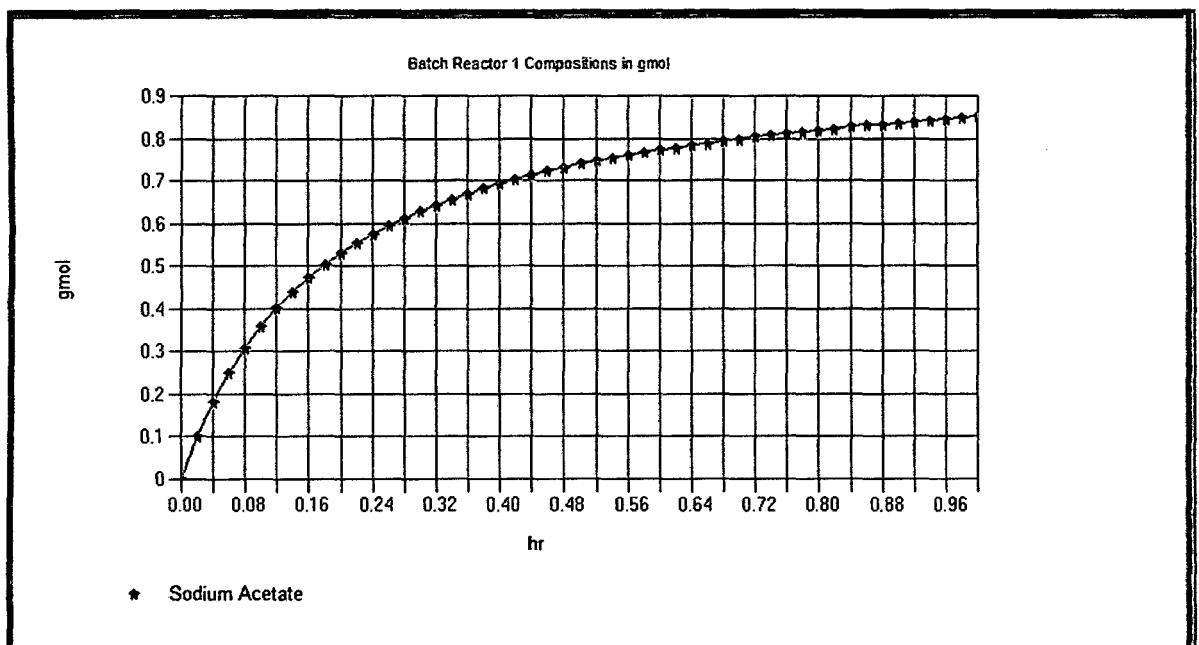
Hidroxido de Sodio (Sodium Hydroxide) y Acetato de Etilo (Ethyl Acetate) son alimentados al reactor a una concentración de 1.0M como una carga inicial a 25 C y 101325 Pa. La constante de velocidad es $0.104 \text{sec} \cdot \text{ltr}/\text{mole}$. Simular el reactor batch dinámico para 30 minutos y graficar el cambio en la concentración de NaOH como esta cambia con el tiempo.



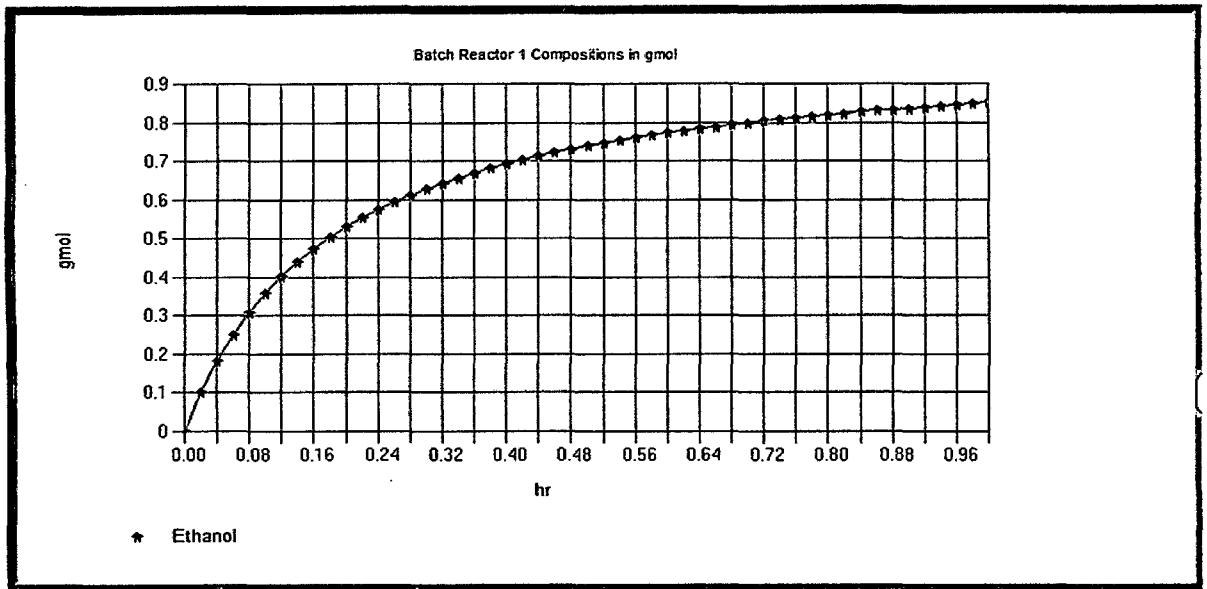
Ventana 6.16: Nos muestra la variación de la concentración del hidróxido de sodio con respecto al tiempo.



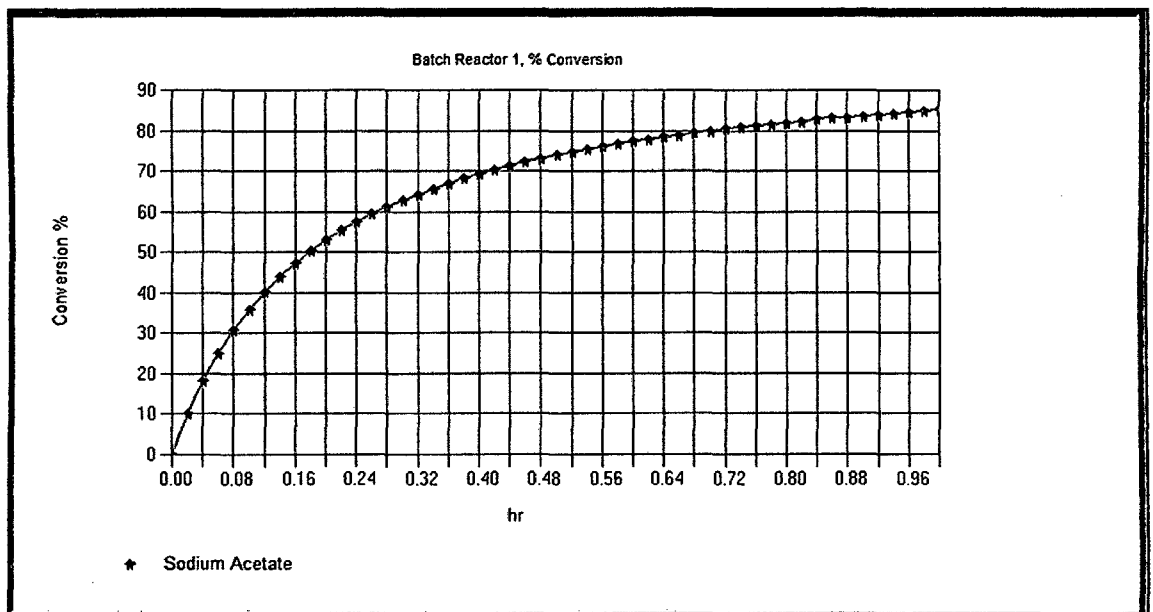
Ventana 6.17: Nos muestra la variación de la concentración del Acetato de etil con respecto al tiempo.



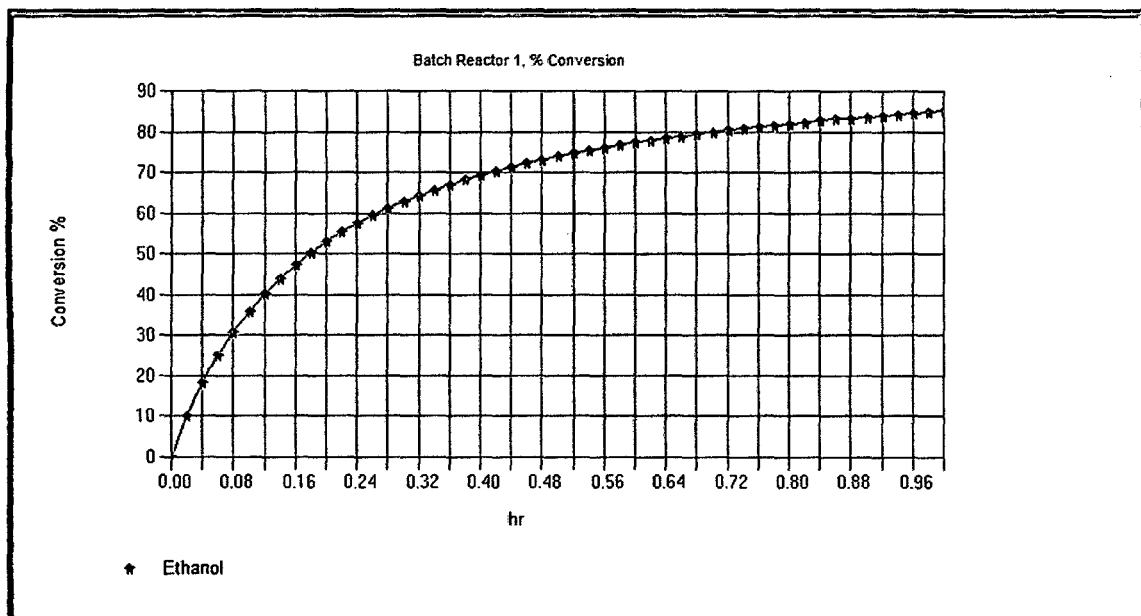
Ventana 6.18: Nos muestra la variación de la concentración del Acetato de Sodio, respecto al tiempo, se nota la formación de este producto.



Ventana 6.19: Nos muestra la variación de la concentración del Acetato de Sodio, respecto al tiempo, se nota la formación de este producto.



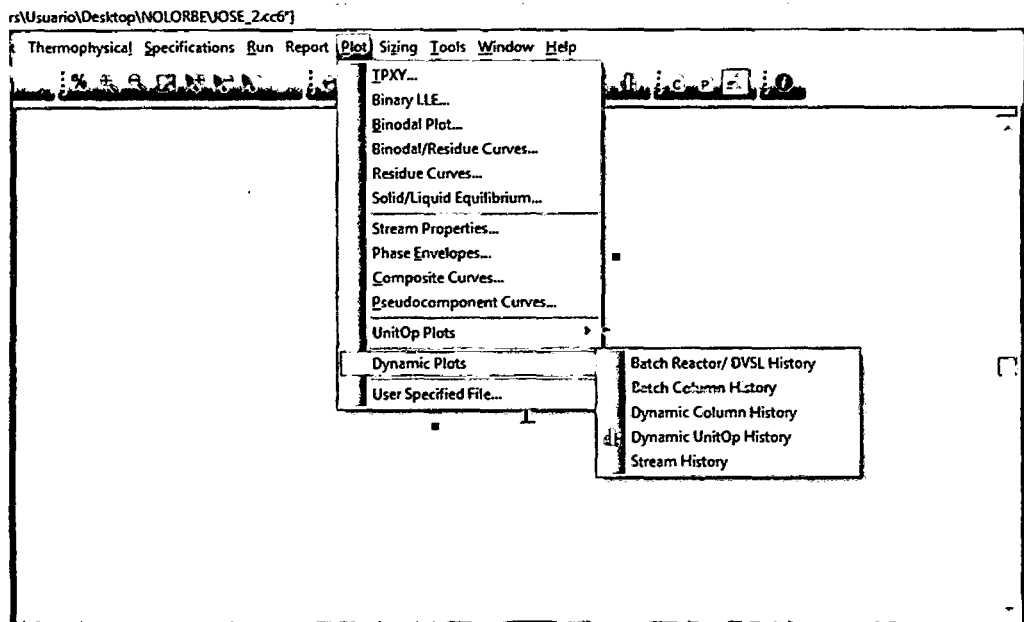
Ventana 6.20: Nos muestra la variación de la conversión del Acetato de Sodio, respecto al tiempo, se nota la formación de este producto.



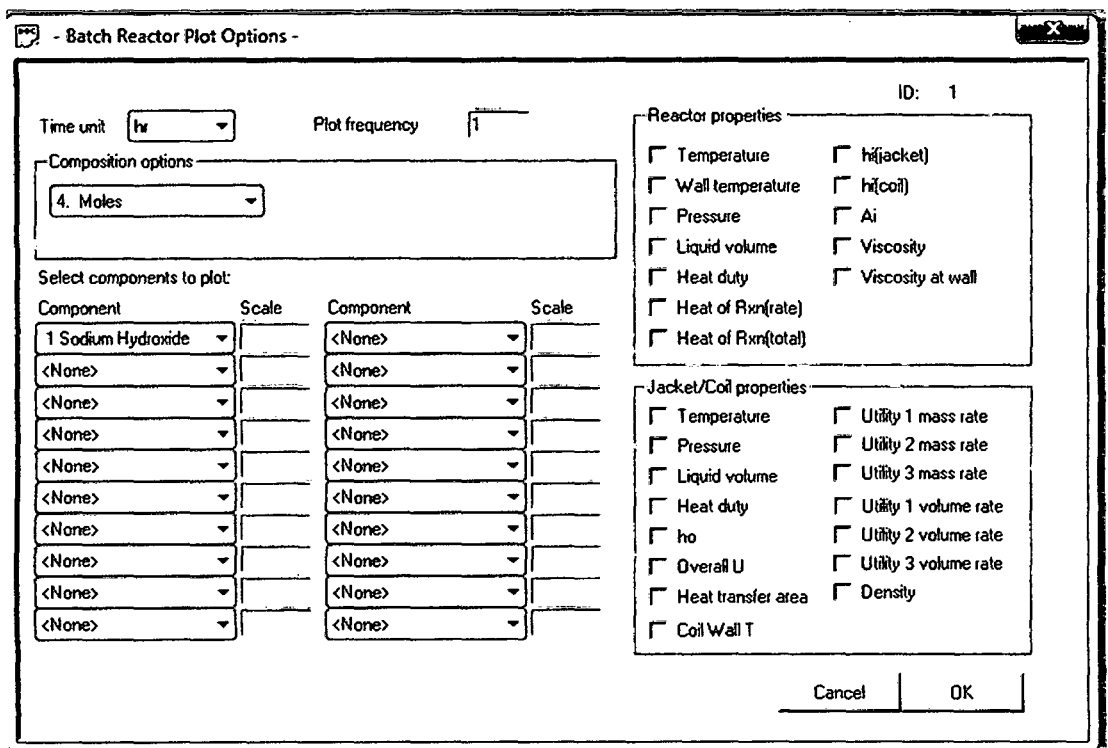
Ventana 6.21: Nos muestra la variación de la conversión del Etanol, respecto al tiempo, se nota la formación de este producto.

Para tener los datos en una hoja de cálculo (Excel), seguimos el siguiente procedimiento:

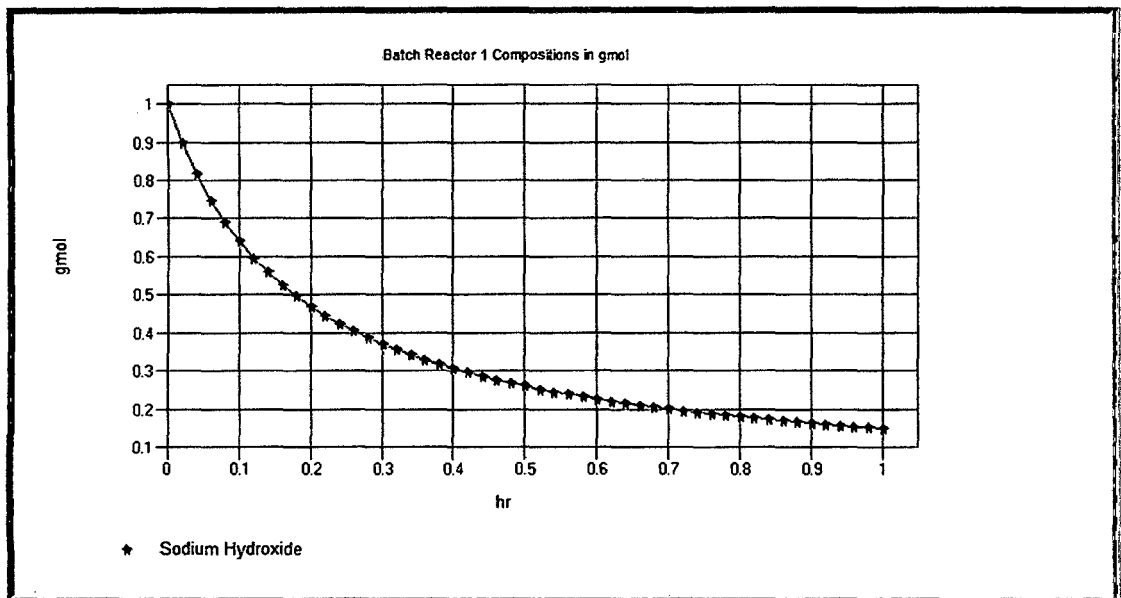
Ir a plot y seleccionar Batch Reactor/DVSL History. Aparece una ventana similar a las opciones Batch Reactor Run time Plot. Clic en ok para continuar.



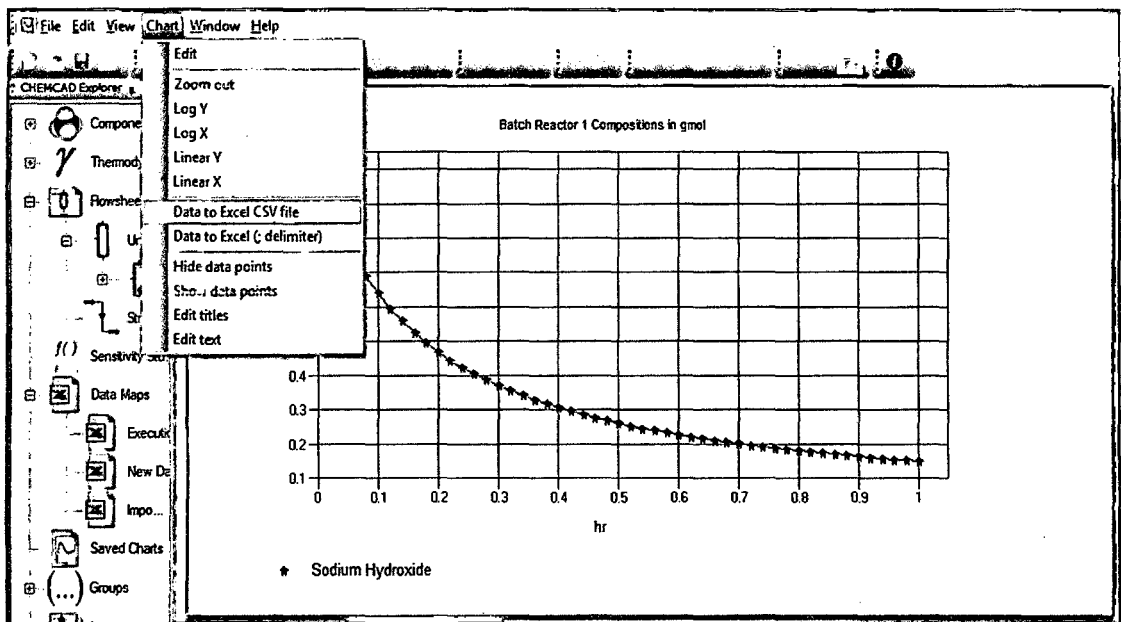
Ventana 6.22. Pasos previos para obtener los datos en una hoja de Excel, aparece la siguiente ventana.



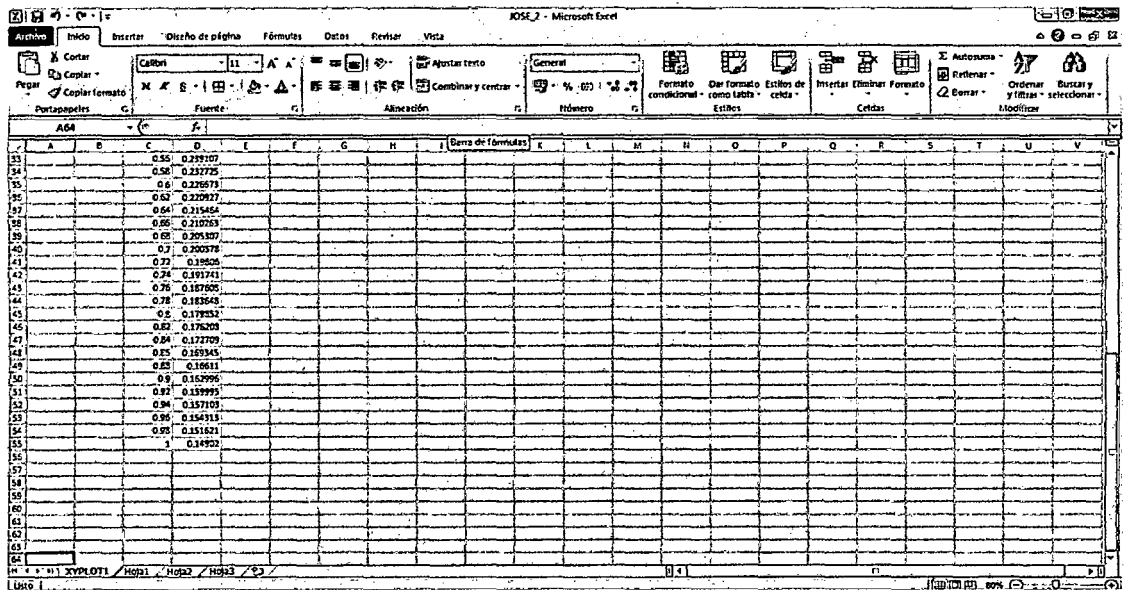
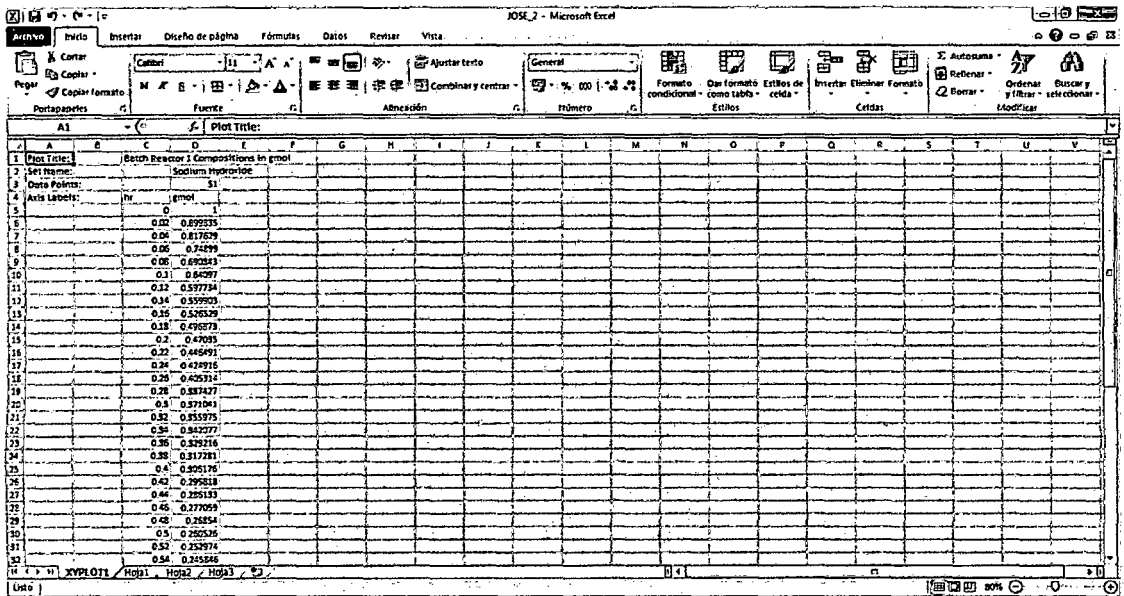
Ventana 6.23. Pasos previos para obtener los datos en una hoja de Excel.



Ventana 6.24: Primero obtenemos los datos en Excel del hidróxido de sodio, aparece la siguiente gráfica, hacemos clic en chart, llevamos el cursor DATA TO EXCEL CSV/FILE, y hacemos clic.



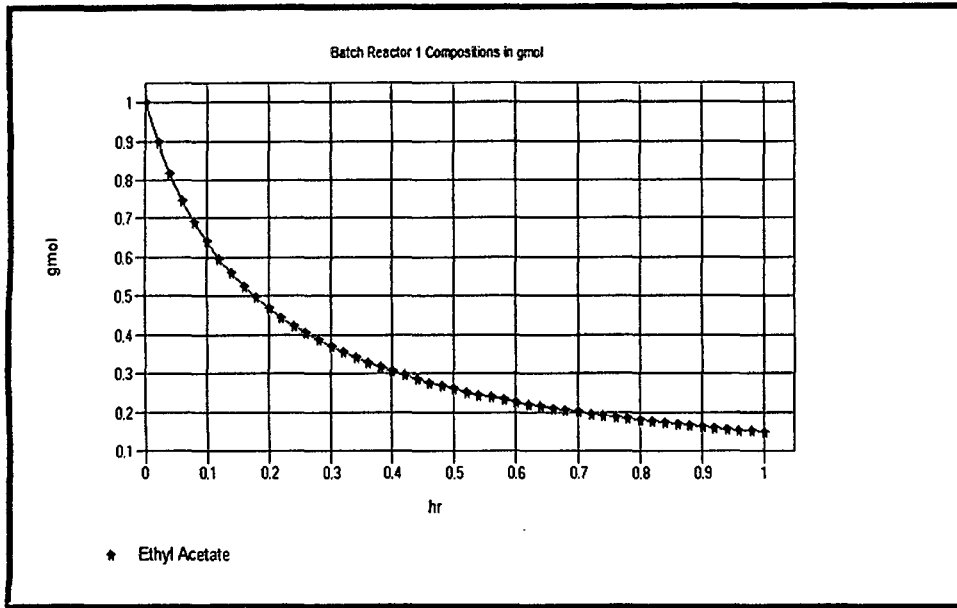
Ventana 6.25. Paso previo para obtener los datos en Excel.



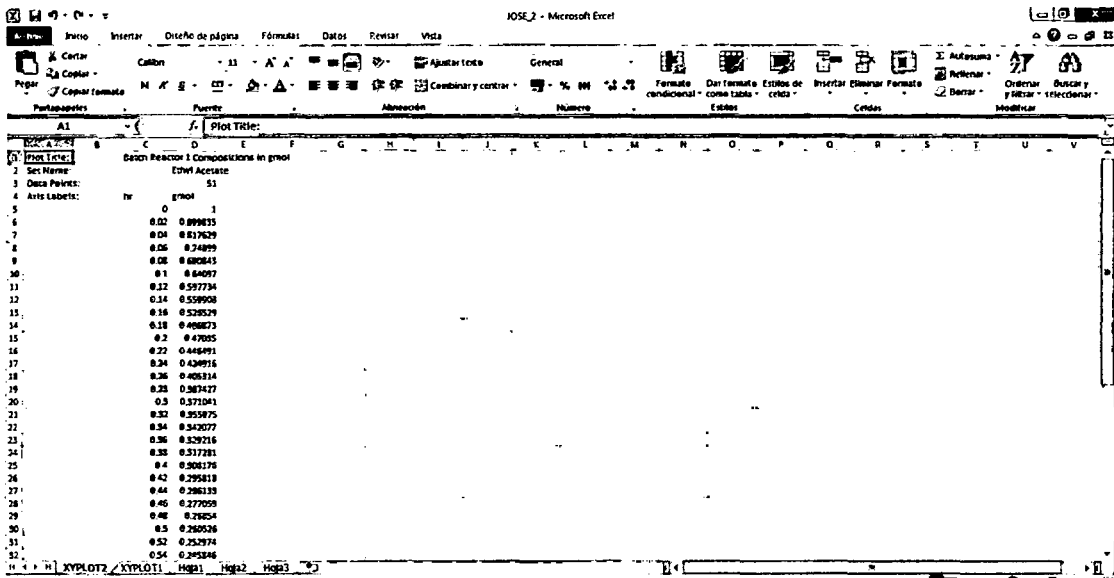
Ventana 6.26. Hoja de Excel, donde muestra la serie histórica de los datos de la variación del hidróxido de sodio.

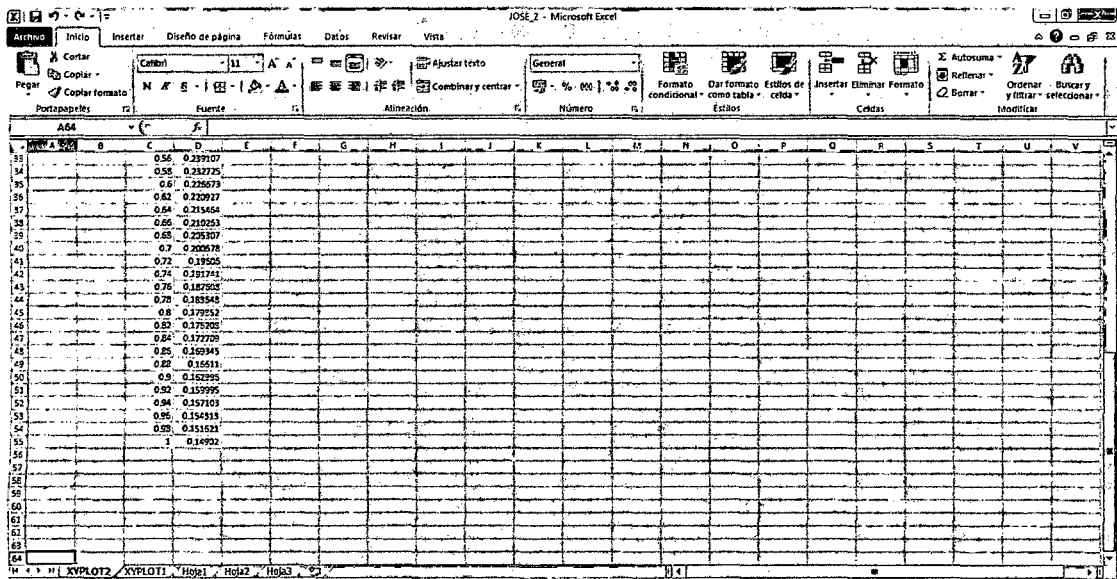
EL MISMO PROCEDIMIENTO PARA EL RESTO DE COMPONENTES.

ACETATO DE ETILO

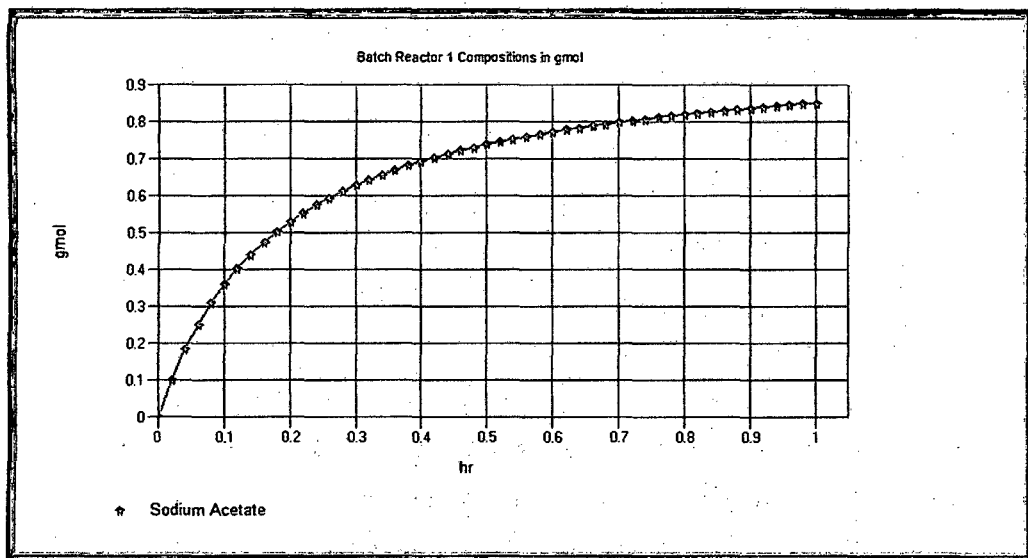


Ventana 6.27. Paso previo para obtener los datos en Excel del Acetato de etilo.





Ventana 6.28. Hoja de Excel, donde muestra la serie histórica del los datos de la variación del Acetato de etilo



Ventana 6.29. Paso previo para obtener los datos en Excel del Acetato de sodio.

JOSE_2 - Microsoft Excel

Archivo Inicio Insertar Diseño de página Fórmulas Datos Referencias Vista

Portapapeles Fuente Alineación Número Formato condicional Dar formato como tabla Estilos de celdas Insertar Eliminar Formato Celdas

Autosuma Refinar Ordenar y filtrar Buscar y seleccionar Modificar

Plot Title:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	
1																							
2																							
3																							
4																							
5																							
6																							
7																							
8																							
9																							
10																							
11																							
12																							
13																							
14																							
15																							
16																							
17																							
18																							
19																							
20																							
21																							
22																							
23																							
24																							
25																							
26																							
27																							
28																							
29																							
30																							
31																							
32																							
33																							
34																							

JOSE_2 - Microsoft Excel

Archivo Inicio Insertar Diseño de página Fórmulas Datos Referencias Vista

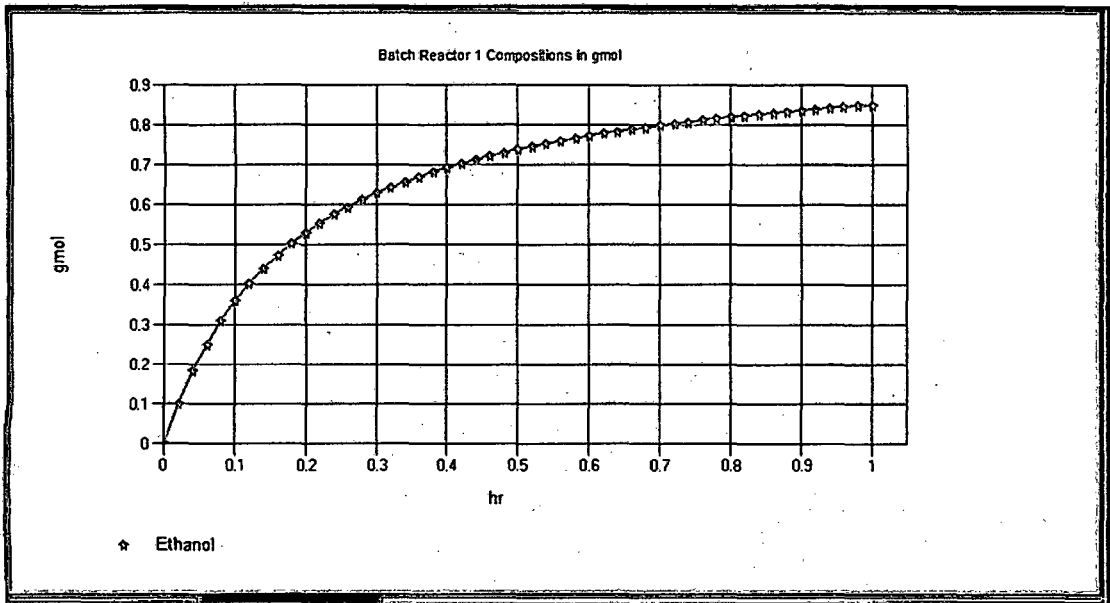
Portapapeles Fuente Alineación Número Formato condicional Dar formato como tabla Estilos de celdas Insertar Eliminar Formato Celdas

Autosuma Refinar Ordenar y filtrar Buscar y seleccionar Modificar

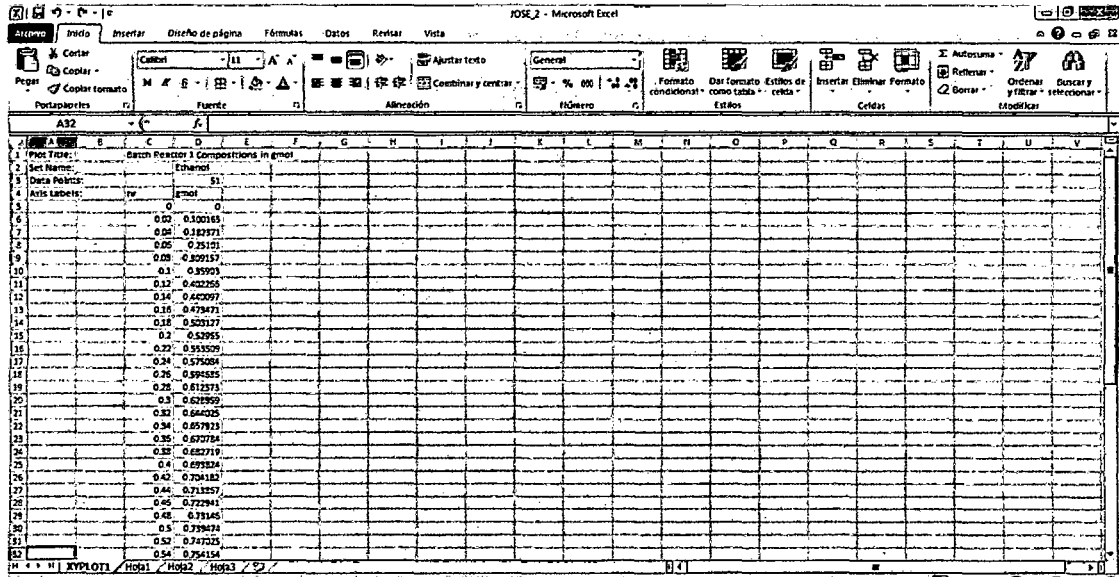
AGA

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	
33																							
34																							
35																							
36																							
37																							
38																							
39																							
40																							
41																							
42																							
43																							
44																							
45																							
46																							
47																							
48																							
49																							
50																							
51																							
52																							
53																							
54																							
55																							
56																							
57																							
58																							
59																							
60																							
61																							
62																							
63																							
64																							

Ventana 6.30. Hoja de Excel, donde muestra la serie histórica de los datos de la variación del Acetato de sodio.



Ventana 6.31. Paso previo para obtener los datos en Excel del Etanol



JOSE 2 - Microsoft Excel

Inicio Insertar Diseño de página Fórmulas Datos Referir Vista

Portapapeles Pegar Copiar Copiar formato Fuente Alineación Combinar y centrar General Formato condicional Dar formato Estilos de celdas Insertar Eliminar Formato Celdas Autosuma Rellenar Ordenar y filtrar Buscar y Modificar

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
33			0.56	0.790293																		
34			0.58	0.787275																		
35			0.6	0.773326																		
36			0.62	0.770973																		
37			0.64	0.765136																		
38			0.66	0.757735																		
39			0.68	0.749489																		
40			0.7	0.739422																		
41			0.72	0.728994																		
42			0.74	0.718256																		
43			0.76	0.711292																		
44			0.78	0.716352																		
45			0.8	0.820145																		
46			0.82	0.823792																		
47			0.84	0.827791																		
48			0.86	0.835055																		
49			0.88	0.83829																		
50			0.9	0.837004																		
51			0.92	0.840005																		
52			0.94	0.842827																		
53			0.96	0.845527																		
54			0.98	0.848379																		
55			1	0.85093																		
56																						
57																						
58																						
59																						
60																						
61																						
62																						
63																						
64																						

XVPL011 Hoja1 Hoja2 Hoja3

Ventana 6.32. Hoja de Excel, donde muestra la serie histórica de los datos de la variación del Etanol.

VI. CONCLUSIONES

1. Se realizó el modelado y simulación de reactor químico con convección forzada, empleando un sistema operativo computarizado, como es el simulador CHEMCAD Versión 6.2 (programa de simulación de procesos químicos).
2. La importancia de los modelos termodinámicos aplicados a la simulación de procesos químicos, ha permitido avanzar a la industria de proceso en el diseño de equipos (reactores, columnas de destilación, intercambiadores de calor, etc), nuevas plantas y en la operación de las existentes.

La elección del correcto conjunto de ecuaciones que puedan representar las propiedades físicas y termodinámicas y el equilibrio de las fases fluidas en los equipos o en la planta química en su conjunto, se denota como etapa crítica para el éxito del proyecto de simulación. Para que los ingenieros químicos puedan ejecutar dichos procesos y estudios de producto, deben realizar la modelización del proceso y, previamente, disponer del conocimiento necesario de las propiedades termodinámicas y del comportamiento de las fases de los sistemas químicos con los que van a trabajar.

3. La importancia de los métodos numéricos en sistemas de procesos químicos simulados, radica en que existe un elevado número de métodos numéricos, por lo tanto deben establecerse criterios eficaces de decisión que permitan seleccionar el más adecuado de acuerdo con los requerimientos del problema y tomando en cuenta las limitaciones del equipo en el que se planea llevar a cabo los cálculos. Los criterios deben considerar la estabilidad del método, el tipo de sistema a resolver y su posible rigidez, el manejo de errores y el tamaño del paso, entre otros.

Por lo tanto es muy importante que el Ingeniero químico adquiera conocimiento acerca del funcionamiento de los métodos numéricos. Este conocimiento permitirá, seleccionar, modificar y programar un método adecuado para cualquier problema de procesos químicos.

VII. RECOMENDACIONES

1. El programa puede ser utilizado para los diferentes cursos que se dictan en el área de Ingeniería, transporte de fluidos, transferencia de calor, transferencia de masa (destilación binaria, destilación de multicomponentes, absorción de gases, extracción líquido-líquido, extracción líquido-sólido, etc).
2. El programa no es un paquete informático sofisticado, por su versatilidad y diferentes aplicaciones, por lo que se recomienda su uso permanente.
3. En cuanto a requisitos previos, es recomendable tener una base sólida en Operaciones Unitarias y Fundamentos de Química-Física. Para el uso del simulador comercial CHEMCAD, es recomendable que el alumno tenga un buen conocimiento de un nivel mínimo de informática a nivel de usuario.
4. Incorporar las nuevas tecnologías de innovación docente en la impartición de las enseñanzas de nivel medio y superior.

VIII. BIBLIOGRAFIA

Chapra, S; Canele R. (2007). Métodos numéricos para Ingenieros, México, McGraw Hill.

Denbigh, K.G., Turner, J.C.R (1990). "Introducción a la teoría de los reactores químicos". Limusa. México.

DÍAZ DE LOS RÍOS, Manuel. Simulación dinámica de reactores tipo tanque agitado. En: Ingeniería Química (Nov. 1998); p. 97-103.

FOGLER, H. Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Tercera Edición. México: Pearson Educación, 2001. 968p.

Gutierrez, J.A.; Otros (2010). "Análisis Numérico". Editorial McGraw Hill. Ciudad de México.

HENAO U., Carlos Andrés. Simulación y evaluación de los procesos químicos. Primera Edición. Medellín: Editorial Universidad Pontificia Bolivariana, 2006.

HENAO, C. A. y VELÁSQUEZ, J. Simulación de procesos químicos empleando MS EXCEL®: aplicación de la EOS Patel-Teja-Valderrama.

Henry, C., Simancas, D. (1996) "Modelaje y simulación de un reactor químico". Proyecto de Grado. Universidad Simón Bolívar. Venezuela.

Levenspiel, O. (1998). "Ingeniería de las reacciones químicas". Reverté. México.

Luyben, W.L. (1990). "Process modeling, simulation, and control for chemical engineers". McGraw-Hill. New York.

Nagle, R. (2005). Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera, México, Pearson Educación.

Nieves, A; Dominguez, F. (2005). "Métodos Numéricos aplicados a la Ingeniería". Compañía Editorial Continental. México.

Perry, H., Green, D., Maloney, J., (1992). "*Perry manual del ingeniero químico*". McGraw-Hill. Mexico.

SMITH, Allen W. Análisis Numérico. México: Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana, 1988.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. y ABBOTT, M. M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Sexta edición. México: McGraw-Hill Interamericana, 2003.

VALDERRAMA, José O. The state of the cubic equations of state. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 42, No. 8 (2003).

Wiley, C (1982). Matemáticas superiores para Ingeniería. México, McGraw Hill.

Williams, Theodore J. (1971). "Ingeniería de los procesos industriales". Alambra. Madrid.