



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



**LABORATORIO DE DINAMICA DE
PROCESOS**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MARCO ANTONIO ROSAS SPECIA

ASESOR: M. EN C. RICARDO P. HERNANDEZ GARCIA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LABORATORIO DE DINAMICA DE PROCESOS

INDICE

OBJETIVOS

INTRODUCCION

CAPITULO 1

BASES TEORICAS

1.1 Conceptos y Generalidades

CAPITULO 2

MODELOS MATEMATICOS Y SU SOLUCION

2.1 Ejemplos de modelos matemáticos y su solución.

CAPITULO 3

IMPLEMENTACION EXPERIMENTAL DE LOS MODELOS MATEMATICOS

3.1 Sugerencias para la implementación en un laboratorio de los sistemas presentados.

3.2 Análisis y Resultados

CONCLUSIONES

APENDICE A. METODOS NUMERICOS Y PROGRAMAS.

BIBLIOGRAFIA

LABORATORIO DE DINAMICA DE PROCESOS

OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es establecer las bases para la creación de un laboratorio de modelación y simulación de procesos químicos para la docencia, en el cual se pueda comprobar la validez de determinados modelos matemáticos que describan procesos en estado transitorio. Además, como objetivos particulares se tienen:

a) Obtener una mejor apreciación de los procesos dinámicos de sistemas en Ingeniería Química.

b) Utilizar los modelos planteados de los sistemas presentados, para llevar a cabo simulaciones computacionales.

c) Estudiar técnicas para la solución de las ecuaciones que conforman el modelo matemático.

d) Introducir la modelación matemática a la práctica experimental en el laboratorio para comprobar la validez de los modelos.

e) Partiendo de lo anterior, éste trabajo está encaminado a la obtención de expresiones matemáticas que conforman determinados modelos, y su verificación mediante la comprobación de un sistema real construido en un laboratorio.

INTRODUCCION

La importancia de un modelo matemático radica en la posibilidad de poder predecir el comportamiento de un sistema bajo condiciones predeterminadas. Esto permite comprobar si un sistema que ha sido diseñado bajo ciertos parámetros realmente se comportará de acuerdo a lo que esperamos.

Además, permite establecer criterios para la optimización, diseño y control de un sistema.

Los modelos usados en Ingeniería Química pueden ser clasificados en dos grupos principales:

- 1.- Aquéllos basados en leyes fundamentales (teóricos).
- 2.- Empíricos.

Los modelos basados en leyes fundamentales, son planteados a partir de las leyes de la Física, la Química, y la Fisicoquímica.

Aunque en Ingeniería Química es muy difícil encontrar modelos que correspondan únicamente al grupo 1, ya que en realidad, todos los modelos tienen una parte obtenida empíricamente y otra parte obtenida de leyes fundamentales, los modelos de los sistemas que se analizan serán aquellos en los que se utilicen las leyes fundamentales como punto de partida.

En el presente trabajo se pretende modelizar algunos sistemas a muy pequeña escala, análogos a los que operan en plantas químicas con el material comúnmente encontrado en un laboratorio, esto con el fin de generar una alternativa dirigida a la comunidad estudiantil de la carrera de Ingeniería Química, para poder elaborar modelos en estado transitorio, que se puedan construir en un laboratorio y que su exactitud pueda ser comprobada.

Los programas de los modelos que se analizan son presentados en lenguaje de computación BASIC. Se selecciona este lenguaje de computación debido a su versatilidad y facilidad de programación.

CAPITULO 1. BASES TEORICAS

1.1 Conceptos y Generalidades

En este punto, se revisará la terminología que frecuentemente se utiliza en modelación y simulación de procesos, para familiarizarse más con los conceptos frecuentemente manejados dentro de este campo".

Análisis de procesos. Se refiere a la aplicación de métodos científicos para desarrollar procedimientos de solución de un problema. La especificación matemática de un problema se determina por su situación real, analizando los detalles para obtener modelos matemáticos, sintetizando y presentando resultados.

Proceso. Denota una serie de operaciones o transformaciones de información o materiales.

Modelo Matemático. Es la representación matemática de un proceso real.

Sistema. Es un grupo de elementos (abstraído de una división arbitraria de un proceso) el cual se enlaza por flujos de materiales o información. La salida del sistema es una función de las características de éste y sus interrelaciones.

Parámetro. Es una propiedad del proceso o de sus alrededores, el cual puede ser un valor de una constante o el coeficiente de una ecuación.

Simulación. Es el estudio del comportamiento de un sistema o alguna de sus partes, por la manipulación de un modelo matemático.

La estrategia general para el análisis de problemas es establecer primeramente los puntos que deben ser evaluados, para

delimitar las necesidades del modelo. Por ello es necesario establecer los objetivos a los que se quiere llegar, con la finalidad de definir los requerimientos de ejecución posteriores. Después debemos hacer una inspección preliminar para clasificar el proceso. Así, podremos dividirlo en subsistemas para poderlo analizar mejor y poder llevar a cabo un estudio cuantitativo sobre las variables y sus relaciones lo cual permitirá comprobar la consistencia matemática del sistema. Aquí se debe asegurar que el modelo contenga las relaciones en los términos de las variables que se encuentren en cuestión dentro del modelo, ya sean variables dependientes o independientes.

Una vez que se han planteado las relaciones entre las variables del sistema, (son las ecuaciones que constituyen el modelo matemático), se tendrá que evaluar qué tan exactamente el modelo se ajusta a la realidad, representando el proceso real con las relaciones matemáticas que se determinaron necesarias a usar.

Tipos de Modelos. En el campo de la ingeniería tenemos dos tipos principales de modelos que pueden ser planteados, así como combinaciones de ellos:

1.-Modelos Teóricos de Fenómenos de Transporte. Las bases para los modelos matemáticos son principalmente las leyes físicas, químicas y las leyes de la conservación de la materia y energía.

2.-Modelos Empíricos. Son aquellos que resultan de ajustar estadísticamente datos reales para generar ecuaciones empíricas que permitan describir el comportamiento de un proceso real.

Una relación de los modelos matemáticos es considerada en la figura 1.1. En ésta se puede ver la complejidad de solución de un modelo matemático. A medida que vamos hacia abajo de la figura 1.1, el nivel de dificultad de solución del modelo comunmente se incrementa. En otras palabras, las ecuaciones algebraicas son usualmente fáciles de resolver, en comparación con las ecuaciones diferenciales ordinarias, y éstas a su vez, son fáciles de

resolver en comparación con las ecuaciones diferenciales parciales. Esto no es siempre cierto, pues una ecuación diferencial puede ser tan fácil de resolver como una ecuación algebraica.

RELACION DE LOS PRINCIPALES TIPOS DE MODELOS MATEMATICOS

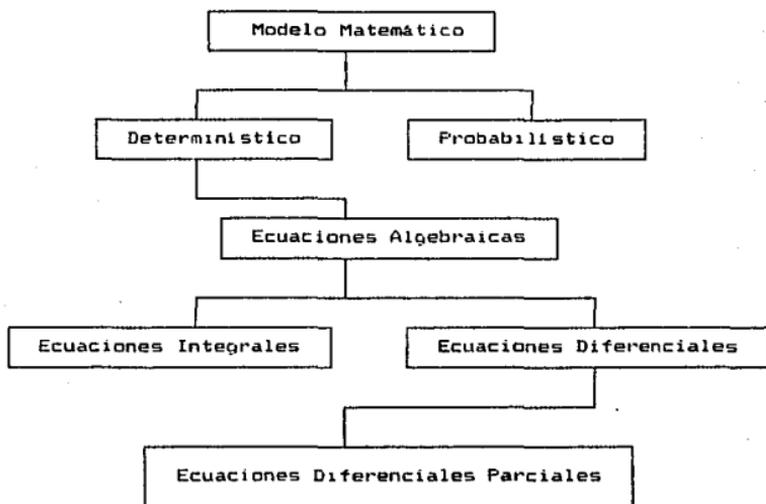


Figura 1.1

La exactitud del sistema físico descrito por el modelo matemático, suele incrementar su grado de dificultad a medida que se va hacia abajo de la figura 1.1, entre más variables independientes y parámetros se tomen en cuenta, el modelo matemático es mejor, pero también en la misma proporción crece el grado de dificultad de resolución del modelo.

En las ecuaciones algebraicas no hay relación de las variables con respecto al tiempo, al espacio u otra variable. Ejemplo de estas ecuaciones lo son los balances de materiales en estado estacionario.

Las ecuaciones diferenciales ordinarias tienen una variable independiente, la cual cambia continuamente con relación al tiempo o al espacio, pero no ambas. Ejemplos del primer caso lo son los sistemas con acumulación de materiales. Ejemplos del segundo caso lo son los reactores que tienen variaciones en una dimensión, también lo son los sistemas de transferencia de calor en una dimensión.

Los modelos que utilizan ecuaciones diferenciales ordinarias son muy frecuentes, debido a que las matemáticas no son muy complicadas y nos dan una buena descripción del proceso físico.

Las ecuaciones diferenciales parciales pueden matemáticamente tener cualquier número de variables independientes; además, en el análisis de un proceso usualmente se utilizan cuatro variables, tres espaciales y una temporal.

Debe hacerse mención que existe otro tipo de ecuaciones llamadas integro-diferenciales. Estas ecuaciones no se mencionan en la figura 1.1 ya que no son muy comunes. Estas expresiones son una combinación de ecuación integral y diferencial. Las ecuaciones integro-diferenciales se sitúan abajo de las ecuaciones diferenciales en su posición en la figura 1.1. Una de sus aplicaciones, es la determinación de corrientes y potenciales en redes eléctricas las cuales incluyen capacitores, resistencias, etc.

Implementación. Para tratar de implementar un modelo adecuadamente, nosotros podemos organizar las herramientas o conocimientos más usuales de una manera ordenada de tal forma que se puedan visualizar fácilmente; así, los podemos tener organizados esquemáticamente y se les puede consultar cuando se requiera. A continuación presentamos los pasos a seguir para la implementación de un modelo matemático:

1.- DEFINIR EL SISTEMA A MODELIZAR

Aquí es posible que se trasladen las palabras y conceptos a un

nivel matemático, una vez que ya se han fijado las variables dependientes e independientes del problema. Una vez que se ha hecho esto se puede simplificar el problema introduciendo ciertas suposiciones cuando sea necesario, que harán el análisis matemático más fácil.

2.-DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO

Es necesario tener todos los antecedentes del fenómeno para poder desarrollar el modelo. Así, por ejemplo, los modelos más frecuentemente desarrollados son los basados en fenómenos de transporte. Por lo tanto, se deberá contar con el soporte teórico en materia de fenómenos de transporte, como lo son los principios fisicoquímicos los cuales nos servirán de reglas para poder construir el modelo. Las leyes de fenómenos de transporte, son en este caso las reglas para la construcción del modelo, que pueden reducirse a unas tres o cuatro leyes principalmente. Estas leyes están dadas en su forma global, y tienen su principal diferencia en la fuerza impulsora, que determina el transporte de materia, calor o momentum. Estas leyes de transporte están en forma de un flujo (velocidad de transferencia por unidad de área) proporcional a la fuerza impulsora (gradiente de concentración, temperatura o momentum). El factor de proporcionalidad de cada una de las leyes de transporte es una propiedad física del sistema (conductividad térmica, difusividad o viscosidad).

Para el estudio de fenómenos de transporte, estas leyes tienen los nombres más familiarmente conocidos como leyes de Fourier, Fick y Newton, respectivamente. Resumiendo las relaciones antes mencionadas para el desarrollo de modelos podemos observar la tabla 1.1.

Para la construcción de modelos matemáticos, además requeriremos de las leyes de la conservación de la materia y energía, ecuaciones de estado que nos digan cómo son las propiedades físicas del sistema, principalmente densidad o concentración y entalpia. Si se van a modelar reactores químicos, se requieren las relaciones necesarias en la descripción cinética

de una reacción química, como lo es la ley de acción de masas y la ecuación de Arrhenius de la dependencia de una constante de reacción con la temperatura.

El principio de la conservación de la materia y la energía cuando es aplicado a un sistema dinámico dice:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Flujo de la cantidad} \\ \text{que entra al} \\ \text{sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Flujo de la cantidad} \\ \text{que sale del} \\ \text{sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Razón de cambio} \\ \text{de la cantidad} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right)$$

Si en el sistema hay alguna transformación o cambio de alguno de los componentes, el balance es el siguiente:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Flujo de la cantidad} \\ \text{que entra al} \\ \text{sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Flujo de la cantidad} \\ \text{que sale del} \\ \text{sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Flujo de la cantidad} \\ \text{que se forma o} \\ \text{desaparece del sist.} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Razón de cambio} \\ \text{de la cantidad} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right)$$

Donde la cantidad en cuestión puede ser materia o energía.

Las unidades de esta ecuación son masa o energía por unidad de tiempo. Del lado derecho de la ecuación anterior, puede ser una derivada parcial $\partial/\partial t$ o una derivada ordinaria d/dt , de la materia o la energía con respecto de la variable independiente t (tiempo).

Muchos fenómenos de transporte obedecen a ecuaciones más complicadas que las que se mencionan en la tabla 1.1, las cuales se deben considerar sólo como una primera aproximación, aunque suficientemente satisfactoria. Como se puede observar, todas las leyes de transporte tienen la siguiente forma:

$$\text{Flujo de la propiedad} = \frac{\text{(Fuerza Impulsora)}}{\text{(Resistencia al Transporte)}}$$

Estas leyes son las ecuaciones básicas de transporte unidireccional.

LEYES DE TRANSPORTE

Cantidad	Calor	Masa	Momentum
Velocidad de transferencia	q	N_A	r
Dimensiones	$\text{Energía}/t-L^2$	$\text{mol } A/t-L^2$	$L-M-t^{-2}/t-L^2$
Ley	Fourier	Fick	Newton
Relación	$q = \alpha \frac{\partial (TC_p \rho)}{\partial z}$	$N_A = D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z}$	$r = \frac{\mu}{g_c} \frac{\partial (V \rho)}{\partial z}$

Tabla 1.1

3. SOLUCION DEL MODELO MATEMATICO.

De manera general, podemos decir que la construcción de un modelo es el obtener las ecuaciones matemáticas que requerimos para describir un comportamiento real, en donde se pueden incluir ecuaciones algebraicas, ecuaciones diferenciales, etc. Las ecuaciones que se han de seleccionar para la construcción de un modelo, deben ser relaciones fáciles de visualizar y fáciles de manipular, y para propósitos de cálculos repetitivos, deberán relacionar las variables dependientes y las variables independientes, así como los parámetros necesarios.

Para dar solución a los modelos se cuenta con diversas herramientas matemáticas. En la tabla 1.2 se ilustran algunos de los tipos de técnicas matemáticas analíticas y numéricas para la solución de modelos matemáticos. En esta tabla se manejan algunas de las herramientas matemáticas más comunes para la solución de un gran número de ecuaciones. Adicionalmente a las técnicas mencionadas, existen muchas otras técnicas analíticas y numéricas para la solución de las ecuaciones que pueden ser encontradas en literatura especializada.

Usualmente la descripción más compleja es la solución más difícil para la modelación de un proceso, por lo tanto, el proceso debe estar suficientemente detallado de manera tal que el

modelo nos dé información suficiente del comportamiento del proceso con una exactitud adecuada.

Las técnicas numéricas son más adecuadas dado que la capacidad de las computadoras incrementa la velocidad de operación haciendo más rápidos los métodos numéricos para la solución de las ecuaciones diferenciales, diferenciales parciales, integrales e incluso el ajuste estadístico de modelos empíricos. De otra manera las ecuaciones antes mencionadas, en muchos casos difícilmente podrían ser manejadas.

En el siguiente capítulo analizaremos cómo se aplican las herramientas anteriormente descritas, para la construcción de modelos matemáticos presentando varios ejemplos que pueden ser construidos a nivel experimental en un laboratorio sin tener que hacer uso de instalaciones complejas de mayor capacidad o de un gasto excesivo para su comprobación.

**EJEMPLOS DE HERRAMIENTAS MATEMATICAS Y ANALITICAS USADAS EN LA
SOLUCION DE MODELOS MATEMATICOS**

<i>ECUACIONES ALGEBRAICAS</i>	
Métodos Analíticos	Métodos Numéricos
1. METODOS DE SOLUCION DE MATRICES	NEWTON RAPHSON
2. REGLA DE DESCARTES	ITERACION
3. DIVISION SINTETICA	ELIMINACION GAUSSIANA
4. SUMA Y RESTA, SUSTITUCION	BISECCION
5. DETERMINANTES	GAUSS SEIDEL



<i>ECUACIONES INTEGRALES</i>	
Métodos Analíticos	Métodos Numéricos
1. FRACCIONES PARCIALES	REGLA DE SIMPSON
2. INTEGRACION POR PARTES	REGLA DEL TRAPEGIO
3. SUSTITUCION TRIGONOMETRICA	SERIES DE TAYLOR
4. CAMBIO DE VARIABLE	



<i>ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS</i>	
Métodos Analíticos	Métodos Numéricos
1. SEPARACION DE VARIABLES	METODO DE EULER
2. CAMBIO DE VARIABLE	METODO DE RUNGE KUTTA
3. TRASFORMADA DE LAPLACE	METODO DE MILNE
4. VARIACION DE PARAMETROS	
5. OPERADORES DIFERENCIALES	



<i>ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES</i>	
Métodos Analíticos	Métodos Numéricos
1. - SEPARACION DE FUNCIONES	METODO DE DIFERENCIAS FINITAS
	METODO DE ELEMENTO FINITO

Tabla 1.2

CAPITULO 2
MODELOS MATEMATICOS Y SU SOLUCION

2.1 Ejemplos de Modelos Matemáticos y su Solución.

Ahora estamos en condición para iniciar la resolución de los sistemas que se modelizaran.

En todos los sistemas que se presentarán, se hará uso de la simulación digital, ya que las ecuaciones de los modelos deberán ser trasladadas a un programa para poder trabajar con ellas y poder obtener una solución lógica. Se ha preferido la simulación digital en lugar de la simulación analógica debido a la facilidad que ofrecen las computadoras actuales, su velocidad y precisión.

En la resolución de los modelos, es necesario usar herramientas analíticas y en ocasiones de métodos numéricos para su solución.

EJEMPLO 1. Se disuelve W kg de un soluto en un tanque que contiene V lt de agua en su interior, tal como lo muestra la figura 2.1. Se bombea solución al tanque a razón de F_1 lt/min con una concentración CA_1 kg/lt. Luego, la solución adecuadamente mezclada se bombea fuera del tanque a razón de F_2 lt/min = F_1 . Se requiere determinar la concentración en el tanque en un instante cualquiera.

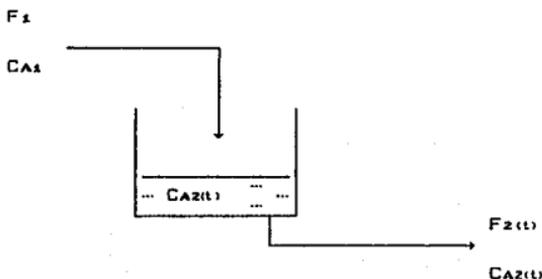


Figura 2.1

La ecuación que describe el comportamiento de la concentración de un tanque de dilución es la siguiente, de acuerdo al principio de conservación de la materia y la energía:

$$\text{Flujo de soluto que entra al sistema} = F_1 C_{A1}$$

$$\text{Flujo de soluto que sale del sistema} = F_1 C_{A2}$$

$$\text{Razón de cambio del soluto en el sistema} = V \frac{dC_{A2}}{dt}$$

Por lo tanto la ecuación que describe el sistema es la siguiente:

$$V \frac{dC_{A2}}{dt} = F_1 C_{A1} - F_1 C_{A2} \quad (2-1)$$

En donde (2-1) tiene unidades de: $\left[\frac{1t}{min} \right] \left[\frac{kg}{1t} \right] = \left[\frac{kg}{min} \right]$.

Procediendo a integrar la ecuación (2-1) tenemos:

$$\frac{dC_{A2}}{dt} = \frac{F_1}{V} (C_{A1} - C_{A2})$$

$$\tau = \frac{F_1}{V}$$

Sustituyendo τ en la ecuación anterior y separando variables en la ecuación diferencial:

$$\frac{dC_{A2}}{(C_{A1} - C_{A2})} = \tau dt$$

Integrando la ecuación desde $C_{A2} = C_{A20}$, hasta C_{A2} :

$$\int_{C_{A20}}^{C_{A2}} \frac{dC_{A2}}{(C_{A1} - C_{A2})} = \int_{t=0}^t \tau dt$$

Por lo tanto obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln \left[\frac{(C_{A1} - C_{A2})}{(C_{A1} - C_{A20})} \right] = -\tau t$$

Ahora debemos despejar CA_2 , que es la concentración en función del tiempo en el tanque. La expresión queda como sigue:

$$CA_2 = CA_1 - (CA_1 - CA_{20}) e^{(-\tau t)} \quad (2-2)$$

La ecuación anterior describe el comportamiento del sistema en función del tiempo, si asignamos valores a la expresión anterior y la evaluamos, tendremos una ecuación con los siguientes parámetros, cómo a continuación presentamos:

$$V=300 \text{ lt}$$

$$F_1 = F_2 = 3 \text{ lt/min}$$

$$CA_{20} = 0.1666 \text{ kg/lt}$$

$$CA_1 = 0.01 \text{ kg/lt}$$

$$\tau = F_1/V = 3 \text{ lt/min}/300 \text{ lt} = 0.01 \text{ min}^{-1}$$

$$\tau = F_2/V = 3 \text{ lt/min}/300 \text{ lt} = 0.01 \text{ min}^{-1}$$

La ecuación finalmente queda como sigue:

$$CA_2 = 0.01 - (0.01 - 0.1666) * e^{(-0.01 t)} \quad (2-3)$$

Evaluando la ecuación anterior en función del tiempo tenemos los resultados que se muestran en la tabla 2.1

Como podemos observar, a medida que transcurre el tiempo, la concentración del soluto va disminuyendo, lo cual es lógico que ocurra en este sistema.

Una derivación de este sistema más compleja será considerando volumen variable, es decir, el flujo de entrada y salida son diferentes y hacen que el volumen crezca o baje, de acuerdo con las condiciones que se planteen al modelo. Este modelo es el que desarrollaremos en el siguiente ejemplo.

TABLA DE RESULTADOS DEL SISTEMA DE DILUCION

t (min)	CA (Kg/L)
0	0.1667
1	0.1223
2	0.0904
3	0.0676
4	0.0513
5	0.0396
6	0.0312
7	0.0252
8	0.0209
9	0.0178
10	0.0156
11	0.0140
12	0.0129
13	0.0121
14	0.0115
15	0.0111

Tabla 2.1

La variación de la concentración con el tiempo, se muestra en la figura 2.2.

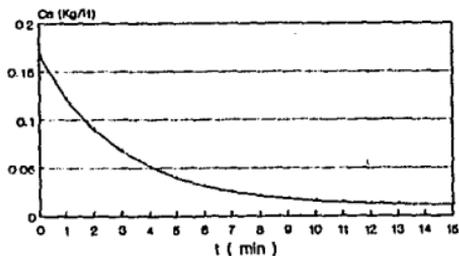


Figura 2.2.

Variación de la concentración con el tiempo (ejemplo 1).

El programa que simula este modelo es el siguiente, esta desarrollado en lenguaje BASIC y con él se pueden variar las condiciones del proceso.

```

10 REM      TANQUE DE DILUCION ISOTERMICO
20 INPUT" CANTIDAD INICIAL DE SOLUTO (Kg)      "W
30 INPUT" VOLUMEN INICIAL DEL TANQUE      (lt) "V
40 INPUT" FLUJO DEL SISTEMA      (lt/min) "F
50 INPUT" CONC. EN EL FLUJO ENTRANTE (Kg/lt) "CA1
60 INPUT" TIEMPO INICIAL DE CALCULO      (min) "TO
70 INPUT" TIEMPO FINAL DE CALCULO      (min) "TF
80 INPUT" PASO DE CALCULO      "S
90 CA20=W/V
100 PRINT "          TIEMPO (min)          CONC (Kg/lt) "
100 FOR T=TO TO TF STEP S
120 CA2=CA1-(CA1-CA20)*EXP(-F/V*T)
130 PRINT TAB(50);T;TAB(45);CA2
140 NEXT T
150 END

```

EJEMPLO 2. Sistema con acumulación de materiales. Se tiene un sistema análogo al ejemplo anterior, la diferencia radica ahora en los flujos de entrada y de salida únicamente. En este caso el flujo de entrada será mayor al flujo de salida, por lo tanto, tendremos acumulación de materiales. Se desea conocer la concentración de soluto a cualquier tiempo t que se desee.

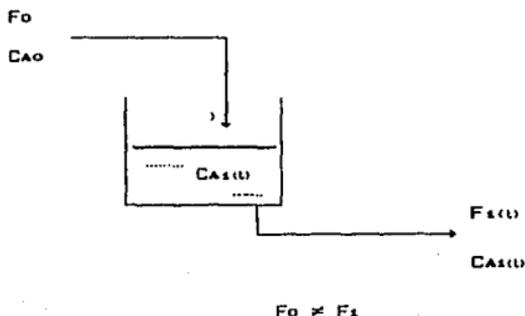


Figura 2.3

Haciendo balance de materia:

Flujo de soluto que entra al sistema = $F_1 C_{A1}$

Flujo de soluto que sale del sistema = $F_2 C_{A2}$

Razón de cambio del soluto en el sistema = $V \frac{dC_{A1}}{dt}$

$$V \frac{dC_{A1}}{dt} = F_0 C_{A0} - F_2 C_{A1}$$

Introduciendo una relación entre masa de soluto y volumen para la ecuación anterior tenemos:

$$C_{A1} = \frac{m}{V}$$

$$\frac{dm}{dt} = F_0 C_{A0} - F_2 \frac{m}{V} \quad (2-4)$$

Donde m es la masa del soluto disuelto en el sistema.

Como la concentración C_{A1} cambia con respecto al tiempo influido por una parte por el flujo que entra o sale del sistema y por otra, por el aumento de volumen del sistema, debemos plantear una ecuación para conocer el cambio de volumen en función del tiempo, esta ecuación es una función lineal de los flujos de entrada y de salida.

$$\frac{dV}{dt} = F_0 - F_2 \quad (2-5)$$

Resolviendo la ecuación, el volumen para un sistema con acumulación de materiales nos queda de la siguiente manera:

$$V = V_0 + (F_0 - F_2)t \quad (2-6)$$

Donde V_0 es el volumen inicial del sistema.

Por lo tanto C_{A1} , que es función del tiempo, nos queda de la siguiente manera, introduciendo la variable volumen de la ecuación 2-4.

$$C_{A1} = \frac{n}{V_0 + (F_0 - F_1)t}$$

$$\frac{dn}{dt} = F_0 C_{A0} - F_1 \left[\frac{n}{V_0 + (F_0 - F_1)t} \right] \quad (2-7)$$

Para simplificar la resolución del sistema, asignamos las variables conocidas a constantes .

$$\begin{aligned} a &= V_0 \\ b &= (F_0 - F_1) \\ c &= F_0 C_{A0} \end{aligned}$$

Reordenando la ecuación (2-7) tenemos:

$$\frac{dn}{dt} + \frac{F_1 n}{a + bt} = c \quad (2-8)$$

La ecuación anterior, es una ecuación diferencial lineal, la cual se puede resolver por medio de un factor integrante.

$$R(u) = e^{\int P(t) dt} = e^{\int \frac{F_1}{a + bt} dt} = e^{\frac{F_1}{b} \ln(a + bt)} = (a + bt)^{F_1/b}$$

Multiplicando la ecuación (2-8) por el factor integrante:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} (a + bt)^{F_1/b} + \frac{F_1 n}{a + bt} (a + bt)^{F_1/b} &= c (a + bt)^{F_1/b} \\ \frac{d}{dt} \left[n (a + bt)^{F_1/b} \right] &= c (a + bt)^{F_1/b} \end{aligned}$$

$$d \left[a (a+bt)^{F_1/b} \right] = c \int (a+bt)^{F_1/b} dt$$

$$u = a+bt$$

$$du = b dt$$

$$c \cdot \frac{1}{b} \int (a+bt)^{F_1/b} b dt = \frac{c}{b} \frac{(a+bt)^{(F_1/b)+1}}{(F_1/b)+1}$$

$$m \cdot (a+bt)^{F_1/b} = \frac{c}{b} \frac{(a+bt)^{(F_1/b)+1}}{(F_1/b)+1} + C_1$$

$$m = \frac{c}{b} \frac{(a+bt)}{(F_1/b+1)} + C_1 (a+bt)^{-F_1/b} \quad (2-9)$$

Sustituyendo la ecuación (2-6) y (2-9) en la fórmula de la concentración para el sistema:

$$C_{A1} = \frac{m}{V} = \frac{c}{b} \frac{(a+bt)}{(F_1/b+1)} + \frac{C_1 (a+bt)^{-F_1/b}}{(a+bt)}$$

Simplificando la ecuación anterior y sustituyendo los valores de a, b y c tenemos:

$$C_{A1} = C_{A0} + C_1 (V_0 + (F_0 - F_1)t)^{-F_1/(F_0 - F_1) - 1} \quad (2-10)$$

Así, el sistema queda definido por la ecuación (2-10). Las variables que debemos conocer para la solución del sistema son: el volumen inicial V_0 ; los flujos de entrada y de salida del

sistema F_o y F_i y la concentración inicial de soluto en el tanque C_{A1} . El sistema entonces se puede resolver, quedando constituido el modelo matemático que describe este comportamiento físico.

Asignando valores al modelo (ecuación (2-10)) :

$$V_o = 2.0 \text{ lt} \quad \text{Volumen inicial (t=0)}$$

$$C_{A1} = 0.1 \text{ Kg/lt} \quad \text{Conc. en el tanque (t=0)}$$

$$C_{A0} = 0.3 \text{ Kg/lt} \quad \text{Conc en el flujo } F_{A0}$$

$$F_o = 1.0 \text{ lt/min} \quad \text{Flujo de entrada}$$

$$F_i = 0.1 \text{ lt/min} \quad \text{Flujo de salida}$$

$$C_i = -0.43202 \quad \text{Constante de integración (t=0 y } C_{A1}=0.1)$$

Donde C_i es una constante de integración, que debe ser evaluada a las condiciones iniciales del sistema para poder conocer su valor. Esta constante se calcula despejando C_i de la ecuación 2-11 y asignando valores a esta para calcular su valor a $t=0$, cómo a continuación presentamos:

$$C_i = \frac{C_{A1} - C_{A0}}{(V_o + (F_o - F_i)t) \left[-F_i / (F_o - F_i) - 1 \right]}$$

$$C_i = \frac{0.1 - 0.3}{(2 + (1 - 0.1)t) \left[-0.1 / (1 - 0.1) - 1 \right]}$$

Por lo tanto:

$$C_i = -0.43202$$

Entonces la ecuación 2-10 queda:

$$C_A = 0.3 - 0.4302 * (2 + 0.9*t)^{-1.1111} \quad (2-11)$$

Tabulando la ecuación 2-11 en función del tiempo, obtenemos el siguiente resultado:

TABLA DE RESULTADOS DEL SISTEMA CON ACUMULACION DE MATERIALES

t (min)	CA (Kg/Lt)
0	0.1000
1	0.1676
2	0.2020
3	0.2226
4	0.2363
5	0.2460
6	0.2533
7	0.2589
8	0.2633
9	0.2669
10	0.2699
11	0.2724
12	0.2746
13	0.2764
14	0.2780
15	0.2794
16	0.2807
17	0.2818
18	0.2828
19	0.2837
20	0.2845

Tabla 2.2

En la figura 2.4 se observa el comportamiento del sistema. Como es de esperarse, hay acumulación de materiales. Debe hacerse la observación que este modelo también sirve cuando $F_0 = F_1$ y cuando $F_0 < F_1$, sólo deben ajustarse los parámetros correspondientes para obtener el modelo para el caso que se desee.

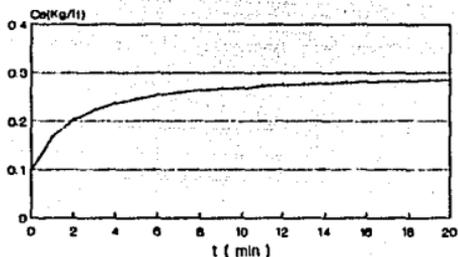


Figura 2.4

Comportamiento del sistema con acumulación de materiales
(ejemplo 2).

El programa para simular el ejemplo anterior es el siguiente:

```

10 REM " TANQUE DE MEZCLA COMPLETA CON VOLUMEN VARIABLE "
20 INPUT "CANTIDAD DE SOLUTO INICIAL EN EL TANQUE (Kg) " ;W
30 INPUT "VOLUMEN INICIAL DEL TANQUE (l) " ;VO
40 INPUT "FLUJO DE ENTRADA AL TANQUE (l/min) " ;FO
50 INPUT "FLUJO DE SALIDA DEL TANQUE (l/min) " ;F1
60 INPUT "CONG. FLUJO ENTRADA AL TANQUE (Kg/min) " ;CAO
70 INPUT "TIEMPO INICIAL DE CALCULO (min) " ;TO
80 INPUT "TIEMPO FINAL DE CALCULO " ;TF
90 INPUT "PASO DE CALCULO " ;S
100 REM ECUACION QUE DEFINE AL MODELO:
110 REM CA=CAO+C1*(VO+(FO-F1)*U)^(-F1/(FO-F1)+1)
120 REM DONDE A t=0 Y CA=CAO1
130 REM C1=(CAO1-CAO)*(VO+(FO-F1)*U)^(F1/(FO-F1)+1)
140 CAO1=W/VO :REM CALCULA CONG. INICIAL
150 C1=(CAO1-CAO)*(VO+(FO-F1)*U)^(F1/(FO-F1)+1)
160 PRINT TAB(25);"TIEMPO(mln)";TAB(40);"CONCENTRACION (Kg/lt)"
170 PRINT TAB(20);"=====
180 FOR T=TO TO TF STEP S
190 CA=CAO+C1*(VO+(FO-F1)*U)^(-F1/(FO-F1)+1)
200 PRINT TAB(30);T;TAB(45);CA
210 NEXT T
220 PRINT TAB(20);"=====
230 END

```

EJEMPLO 3. Tanques de Mezcla Completa a Volumen Constante, en Serie.

El sistema está representado en la figura 2.5. Consta de tres tanques en serie. Inicialmente en el tanque A se tiene un soluto de concentración C_{A0} y volumen de líquido V_0 , los tanques B y C no tienen soluto, sólo un volumen de líquido V_0 . Posteriormente, se introduce al sistema una corriente constante de agua F (lt/min) tal que no hay acumulación de materiales, por lo tanto $F_A = F_B = F_C = F$ en los tres tanques. El soluto A es diluido por la corriente que se introduce al sistema, llevándose esta corriente una concentración de soluto al tanque B, y posteriormente al tanque C. Mediante el flujo de agua, se va generando un perfil de concentración de soluto en los tres tanques en función del tiempo, al irse diluyendo la concentración en el tanque A e irse incrementando en el tanque B y C. Cuando el tiempo tiende a infinito, la concentración en los tres tanques va a tender a cero, es decir, el soluto va a ser arrastrado totalmente por el solvente.

Deducir el modelo matemático que representa el sistema físicamente.

Con lo dicho anteriormente, el siguiente paso es el planteamiento del modelo matemático, que es el planteamiento de las ecuaciones que describen el sistema en cuestión.

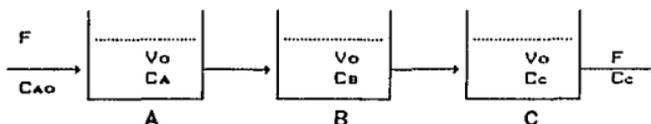


Figura 2.5

donde:

- $F = [\text{lt}/\text{min}]$
- $C_{A0} = 0$
- $C_A, C_B, C_C = [\text{mol}/\text{lt}]$
- $V_0 = [\text{lt}]$

La ecuación de balance de materia aplicada a cada uno de los tres tanques nos da el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{dC_A}{dt} = -F C_A \quad (2-12)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = F C_A - F C_B \quad (2-13)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = F C_B - F C_C \quad (2-14)$$

Solucionando la ecuación diferencial 2-12 tenemos:

$$\frac{dC_A}{dt} = -F C_A$$

$$\frac{dC_A}{C_A} = -F dt$$

$$\int_{C_{A0}=0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -F \int_0^t dt$$

$$\ln C_A - \ln C_{A0} = -F t$$

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = -F t$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-F t}$$

Finalmente despejando C_A , la ecuación final queda como sigue:

$$C_A = C_{A0} e^{-F t} \quad (2-15)$$

De la ecuación 2-13 para el cálculo de C_B tenemos:

$$\frac{dC_B}{dt} = F C_A - F C_B \quad (2-13)$$

Sustituyendo el valor de C_A la ecuación (2-15) en la ecuación (2-13)

$$\frac{dC_B}{dt} = FC_{A0} e^{-Ft} - FC_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} + FC_B = FC_{A0} e^{-Ft}$$

Integrando la ecuación anterior, por medio de un factor integrante para las ecuaciones de la forma:

$$y' + ay = R(x)$$

$$R(x) = e^{\int a dx} \cdot R(x)$$

Tenemos:

$$\frac{dC_B}{dt} e^{Ft} + FC_B e^{Ft} = FC_{A0} e^{-Ft} e^{Ft}$$

$$\frac{dC_B}{dt} e^{Ft} + FC_B e^{Ft} = FC_{A0}$$

$$\frac{d}{dt} [C_B \cdot e^{Ft}] = FC_{A0} + C_2$$

$$C_B = tFC_{A0} e^{-Ft} + C_2 e^{-Ft} \quad (2-16)$$

Ahora, para encontrar el valor de C_c , se sustituye el valor obtenido para C_B en la ecuación 2-16 en la ecuación 2-14. Para esta ecuación seguimos el mismo procedimiento de cálculo utilizado para resolver la ecuación 2-15.

$$\frac{dC_C}{dt} = FC_B - FC_C \quad (2-14)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = F \left[tFC_{A0} e^{-Ft} + C_2 e^{-Ft} \right] - FC_C$$

$$\frac{dC_c}{dt} + FC_c = F^2 t C_{A0} e^{-Ft} + FC_2 e^{-Ft}$$

Solucionando la ecuación mediante el factor integrante:

$$y' + ay = R(x)$$

$$R(x) = e^{\int F dt} = e^{Ft}$$

$$\frac{dC_c}{dt} e^{Ft} + FC_c e^{Ft} = \left(F^2 t C_{A0} e^{-Ft} + FC_2 e^{-Ft} \right) e^{Ft}$$

$$\int d[C_c e^{Ft}] = \left[F^2 t C_{A0} + FC_2 \right] \int dt$$

$$\int d[C_c e^{Ft}] = F^2 C_{A0} \int t dt + FC_2 \int dt$$

Por lo tanto:

$$C_c = \left[F^2 C_{A0} \frac{t^2}{2} + FC_2 t + C_3 \right] e^{-Ft}$$

Así, las tres ecuaciones que definen el modelo para el ejemplo 3 son las siguientes:

$$C_A = C_{A0} \left[\text{EXP}^{-Ft} \right]$$

$$C_B = tF C_{A0} \text{EXP}^{-Ft} + C_2 \text{EXP}^{-Ft} \quad (2-17)$$

$$C_C = \left[F^2 \frac{t^2}{2} C_{A0} + FC_2 t + C_3 \right] \text{EXP}^{-Ft}$$

De esta manera, queda definido el sistema para tres tanques en serie de mezcla completa. Para este modelo debemos conocer el flujo F que va a través del sistema, las condiciones iniciales de concentración del soluto en cada tanque a tiempo igual a cero y las constantes C_2 y C_3 que son calculadas con las condiciones iniciales de concentración en el tanque B y C respectivamente.

Si sustituimos valores en el ejemplo anterior tenemos el sistema de ecuaciones como sigue:

t	$= 0$	min
C_{A0}	$= 0.1$	mol/lit
C_{B0}	$= 0$	mol/lit
C_{C0}	$= 0$	mol/lit
F	$= 1$	lt/min

Por lo tanto:

$$C_2 = 0$$

$$C_3 = 0$$

Sustituyendo los valores anteriores en el sistema de ecuaciones 2-17:

$$C_A = 0.1 * \left[e^{-t} \right]$$

$$C_B = t * 0.1 * \left[e^{-t} \right]$$

$$C_C = \left[t^2 * 0.05 \right] * \left[e^{-t} \right]$$

Tabulando el sistema de ecuaciones anterior contra el tiempo, desde tiempo cero tenemos (tabla 2.3):

PERFIL DE CONCENTRACIONES EN LOS TANQUES DE MEZCLA COMPLETA
A VOLUMEN CONSTANTE EN SERIE

Tiempo (min)	CA (mol/l)	CB (mol/l)	CC (mol/l)
0	0.1000	0.0000	0.0000
1	0.0368	0.0368	0.0184
2	0.0135	0.0271	0.0271
3	0.0050	0.0149	0.0224
4	0.0018	0.0073	0.0147
5	0.0007	0.0034	0.0084
6	0.0002	0.0015	0.0045
7	0.0001	0.0006	0.0022
8	0.0000	0.0003	0.0011
9	0.0000	0.0001	0.0005
10	0.0000	0.0000	0.0002

Tabla 2.3

Gráficamente tenemos el siguiente comportamiento:

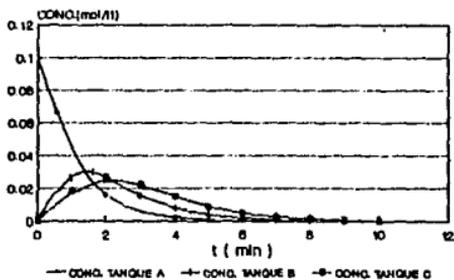


figura 2.6

Perfil de concentraciones de los tres tanques de mezcla
completa a volumen constante, en serie.

El programa para simular el ejemplo anterior, lo presentamos a continuación. Debe mencionarse que dentro de las condiciones iniciales que se fijan para el sistema se puede tener concentración de soluto a $t=0$ en el tanque b y el tanque c , lo cual cambia el comportamiento del sistema que presentamos, además de poderse implementar al programa tiempos mayores de cálculo.

Programa para simular el modelo de tres tanques de mezcla en serie

```

10 REM SIST. DE TRES TANQUES DE MEZCLA A VOL. CTE
20 REM ECUACIONES DEL SISTEMA:
30 REM CA=CA0*EXP(-F*T)
40 REM CB=T*F*CA0*EXP(-F*T)+C2*EXP(-F*T)
50 REM CC=(F^2*T^2*CA0/2+F*C2*T)*EXP(-F*T)+C3*EXP(-F*T)
60 PARA LAS CONDICIONES INICIALES TENEMOS:
70 REM C2=CBO*EXP(F*T)-T*F*CA0
80 REM C3=CCO*EXP(-F*T)-(F^2*T^2*CA0/2+F*C2*T)
90 REM PARAMETROS :
100 T=0
110 CA0=0.1
120 CBO=0
130 CCO=0
140 F=1
150 C2=CBO*EXP(F*T)-T*F*CA0
160 C3=CCO*EXP(-F*T)-(F^2*T^2*CA0/2+F*C2*T)
170 REM ITERACION DEL SISTEMA DE ECUACIONES
180 PRINT TAB(25)"T(MIN)      CA      CB      CC"
190 PRINT TAB(18)"=====
200 FOR T=0 TO 10
210 CA=CA0*EXP(-F*T)
220 CB=T*F*CA0*EXP(-F*T)+C2*EXP(-F*T)
230      CC=(F^2*T^2*CA0/2+F*C2*T)*EXP(-F*T)+C3*EXP(-F*T)      240      PRINT
TAB(20);T;TAB(25);CA;TAB(40);CB;TAB(55);CC
250 NEXT T
260 PRINT TAB(18)"=====": END

```

El siguiente ejemplo es una variante de los modelos anteriormente citados. En la práctica este tipo de sistemas no se dan, pero es un ejercicio interesante para ser modelizado, motivo por el cual lo incluimos.

EJEMPLO 4. Dos reactores 1 y 2, de mezcla completa están interconectados como se muestra en la figura 2.7. El tanque 1 contiene inicialmente un volumen de reactivo A de concentración C_{A0} , el tanque 2 contiene inicialmente V_2 litros de solvente. A partir del instante $t > 0$, fluye solvente hacia el tanque 1 a razón de F_0 lt/min. Comienza la reacción en el tanque 1 con una cinética de primer orden, fluye el producto de la reacción del tanque 1 al tanque 2 a razón de F_1 lt/min, la mezcla reaccionante del tanque 2 se recircula del tanque 2 al tanque 1 a razón de F_R lt/min, el producto de la reacción en el tanque 2 sale de éste a razón de F_2 lt/min. En ambos tanques la mezcla es completamente agitada y la temperatura es constante. Determinar el modelo matemático para este tipo de sistema para calcular la concentración del reactivo A en el tanque 1 y 2 a cualquier tiempo $t > 0$. La reacción que se lleva a cabo en ambos reactores es de primer orden irreversible. La reacción comienza al entrar en contacto el reactivo A con el solvente.

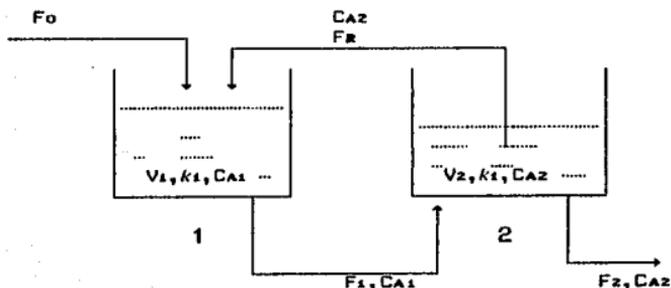


Figura 2.7

Primeramente, debemos plantear el balance diferencial de materia para el componente A para cada reactor, así como fijar parámetros de operación para el modelo.

$$\begin{array}{ll}
 T = \text{cte} & ^\circ\text{C} \\
 C_{A0} = 0 & \text{mol/lit} \\
 V_1 = V_2 = \text{cte} & \text{lit} \\
 F_0 = F_2 & \text{lit/min}
 \end{array}$$

Para el reactor 1 el balance es el siguiente:

$$\text{Cantidad de A que entra al reactor 1} = F_0 C_{A0} + F_R C_{A2}$$

$$\text{Cantidad de A que sale del reactor 1} = -F_1 C_{A1}$$

$$\text{Cantidad de A que reacciona en 1} = -V_1 k C_{A1}$$

$$\text{Razón de cambio de A en el reactor 1} = \frac{V_1 dC_{A1}}{dt}$$

Para el reactor 2 el balance es el siguiente:

$$\text{Cantidad de A que entra al reactor 2} = F_1 C_{A1}$$

$$\text{Cantidad de A que sale del reactor 2} = -F_2 C_{A2} - F_R C_{A2}$$

$$\text{Cantidad de A que reacciona en 2} = -V_2 k C_{A2}$$

$$\text{Razón de cambio de A en el reactor 2} = \frac{V_2 dC_{A2}}{dt}$$

Expresando lo anterior de acuerdo al principio de conservación de la materia y la energía, obtenemos las siguientes ecuaciones de balance del componente A en cada reactor:

$$\begin{array}{l}
 \text{Reactor 1} \\
 \frac{V_1 dC_{A1}}{dt} = F_0 C_{A0} - F_1 C_{A1} - V_1 k C_{A1} + F_R C_{A2} \quad (2-17)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Reactor 2} \\
 \frac{V_2 dC_{A2}}{dt} = F_1 C_{A1} - F_2 C_{A2} - V_2 k C_{A2} - F_R C_{A2} \quad (2-18)
 \end{array}$$

Simplificando el sistema anterior, pues $C_{A0}=0$ tenemos:

$$\frac{V_1 dC_{A1}}{dt} = -F_1 C_{A1} - V_1 k C_{A1} + F_R C_{A2} \quad (2-19)$$

$$\frac{V_2 dC_{A2}}{dt} = F_1 C_{A1} - F_2 C_{A2} - V_2 k C_{A2} - F_R C_{A2} \quad (2-20)$$

Factorizando variables del sistema anterior:

$$\frac{V_1 dCA_1}{dt} = CA_1(-F_1 - V_1 k) + F_R CA_2 \quad (2-21)$$

$$\frac{V_2 dCA_2}{dt} = F_1 CA_1 - CA_2(F_2 + V_2 k + F_R) \quad (2-22)$$

Simplificando el sistema anterior:

$$\frac{dCA_1}{dt} = CA_1 \frac{(-F_1 - V_1 k)}{V_1} + \frac{F_R CA_2}{V_1} \quad (2-21)$$

$$\frac{dCA_2}{dt} = \frac{F_1 CA_1}{V_2} - CA_2 \frac{(F_2 + V_2 k + F_R)}{V_2} \quad (2-22)$$

Definiendo constantes:

$$a = \frac{(-F_1 - V_1 k)}{V_1}$$

$$b = \frac{F_R}{V_1}$$

$$c = \frac{F_1}{V_2}$$

$$d = \frac{(F_2 + V_2 k + F_R)}{V_2}$$

Sustituyendo los valores anteriores en las ecuaciones 2-21 y 2-22 para simplificarlas:

$$\frac{dCA_1}{dt} = aCA_1 + bCA_2 \quad (2-23)$$

$$\frac{dCA_2}{dt} = cCA_1 - dCA_2 \quad (2-24)$$

$$\frac{dCA_1}{dt} - aCA_1 - bCA_2 = 0 \quad (2-25)$$

$$\frac{dCA_2}{dt} - cCA_1 + dCA_2 = 0 \quad (2-26)$$

Solucionando el sistema anterior por el método de operadores diferenciales⁽²⁾:

$$DCA_1 - aCA_1 - bCA_2 = 0 \quad (2-27)$$

$$DCA_2 - cCA_1 + dCA_2 = 0 \quad (2-28)$$

Factorizando:

$$CA_1(D - a) - bCA_2 = 0 \quad (2-29)$$

$$-cCA_1 + CA_2(D+d) = 0 \quad (2-30)$$

Multiplicando la primera ecuación por (c) y la segunda ecuación por (D - a) y sumando miembro a miembro:

$$[CA_1(D - a) - bCA_2 = 0](c)$$

$$[-cCA_1 + CA_2(D+d) = 0](D-a)$$

$$-bcCA_2 + CA_2(D+d)(D-a) = 0$$

Desarrollando la expresión anterior en su forma cuadrática:

$$D^2CA_2 + DCA_2(d-a) - CA_2(da + bc) = 0 \quad (2-31)$$

Como podemos observar, tenemos una ecuación de segundo grado, la cual podemos solucionar aplicando la fórmula de la ecuación cuadrática general, cuyas raíces serán los coeficientes de la siguiente ecuación, la cual describirá el comportamiento de $CA_2^{(2)}$.

$$CA_2(t) = C_1 e^{X_1 t} + C_2 e^{X_2 t}$$

$$CA_1(t) = C_3 e^{X_1 t} + C_4 e^{X_2 t}$$

Donde: $C_1 + C_2 = CA_2(0)$ y $C_3 + C_4 = CA_1(0)$

$$X_{1,2} = \frac{-\beta}{2} \pm \sqrt{\frac{\beta^2}{4} - \gamma}$$

Sustituyendo en la fórmula general los valores de la ecuación 2-31.

$$X_1 = \frac{-(d-a)}{2} + \sqrt{\frac{(d-a)^2}{4} + (da+bc)} \quad (2-32)$$

$$X_2 = \frac{-(d-a)}{2} - \sqrt{\frac{(d-a)^2}{4} + (da+bc)} \quad (2-33)$$

Por lo tanto, la expresión para la ecuación diferencial que describe el comportamiento de CAz es:

$$CAz(t) = C_1 e^{X_1 t} + C_2 e^{X_2 t} \quad (2-34)$$

Ahora tenemos que obtener una relación que contenga a la incógnita CAz en función de la derivada DCAz, que se obtiene fácilmente de la ecuación (2-30). El siguiente paso es sustituir el valor de DCAz que es la derivada de la ecuación (2-34) en la ecuación (2-30).

Despejando de la ecuación (2-30):

$$CAz = \frac{DCAz}{C} + \frac{d}{C} CAz \quad (2-35)$$

Derivando (2-34)

$$dCAz/dt = C_1 X_1 e^{(X_1 t)} + C_2 X_2 e^{(X_2 t)} = DCAz$$

Sustituyendo en (2-35) la expresión anterior:

$$CAz(t) = \frac{C_1 X_1}{C} e^{(X_1 t)} + \frac{C_2 X_2}{C} e^{(X_2 t)} + \frac{d}{C} C_1 e^{(X_1 t)} + \frac{d}{C} C_2 e^{(X_2 t)}$$

Finalmente el sistema de ecuaciones que describen el comportamiento del sistema son:

$$CAz(t) = \frac{C_1}{C} e^{X_1 t} (X_1 + d) + \frac{C_2}{C} e^{X_2 t} (X_2 + d) \quad (2-36)$$

$$CAz(t) = C_1 e^{X_1 t} + C_2 e^{X_2 t} \quad (2-37)$$

De las condiciones iniciales se obtiene:

$$\frac{C_1}{C} (X_1 + d) + \frac{C_2}{C} (X_2 + d) = CAz(0) \quad (2-38)$$

$$C_1 + C_2 = CAz(0) \quad (2-39)$$

El siguiente paso es asignar valores al modelo para observar su comportamiento. Como podemos observar, no hay acumulación de materiales por lo que el flujo de entrada es igual al de salida. Las constantes C_1 y C_2 se calculan con las ecuaciones (2-38) y (2-39) y los valores propuestos para los parámetros del modelo son los siguientes:

$$\begin{aligned}
 F_0 &= 3 \quad \text{lt/min} & V_1 &= 50 \text{ lt} \\
 F_1 &= 4 \quad \text{lt/min} & V_2 &= 50 \text{ lt} \\
 F_R &= 1 \quad \text{lt/min} & k &= 0.15 \text{ s}^{-1} \\
 F_2 &= 3 \quad \text{lt/min} & C_{A1(0)} &= 1 \text{ mol/lt} \\
 C_{A2(0)} &= 0 \text{ mol/lt}
 \end{aligned}$$

$$a = \frac{(-F_1 - V_1 k)}{V_1} = \frac{(-4 - 50 \cdot 0.15)}{50} = -0.23$$

$$b = \frac{F_R}{V_1} = \frac{1}{50} = 0.02$$

$$c = \frac{F_1}{V_2} = \frac{4}{50} = 0.08$$

$$d = \frac{(F_2 + V_2 k + F_R)}{V_2} = \frac{(3 + 50 \cdot 0.15 + 1)}{50} = 0.23$$

Evaluando X_1 y X_2 en las ecuaciones 2-32 y 2-33:

$$X_1 = -0.19 \quad \text{y} \quad X_2 = -0.27$$

$$\frac{C_1(-0.19 + 0.23)}{0.08} + \frac{C_2(-0.27 + 0.23)}{0.08} = 1 \quad (2-40)$$

$$C_1 + C_2 = 0 \quad (2-41)$$

Por lo tanto:

$$C_1 = 1 \quad \text{y} \quad C_2 = -1$$

El modelo matemático para este sistema queda:

$$C_{A1(t)} = 0.5 e^{-0.19t} + 0.5 e^{-0.27t}$$

$$C_{A2(t)} = 0.5 e^{-0.19t} - 0.5 e^{-0.27t}$$

Tabulando para diferentes valores de t , tenemos:

Reactor	1	2
Tiempo (min)	CA (mol/l)	CB (mol/l)
0	1.0000	0.0000
1	0.7951	0.0635
2	0.6333	0.1011
3	0.5051	0.1206
4	0.4036	0.1280
5	0.3229	0.1275
6	0.2588	0.1219
7	0.2077	0.1134
8	0.1670	0.1033
9	0.1344	0.0928
10	0.1083	0.0823
11	0.0874	0.0723
12	0.0707	0.0631
13	0.0572	0.0546
14	0.0463	0.0471
15	0.0376	0.0404

Tabla 2.4

Gráficamente tendríamos:

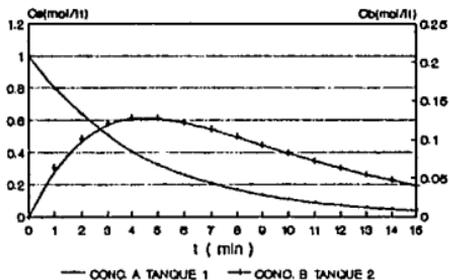


Figura 2.8. Comportamiento gráfico del sistema de dos reactores en serie con recirculación.

El programa para simular el ejemplo anterior es el siguiente:

```

10  REM  MODELO DOS REACTORES EN SERIE CON RECIRCULACION
20  REM  ECUACIONES DEL SISTEMA:
30  REM  CA1 = C1*(X1+D)*EXP(X1*T)/C+C2*(X2+D)*EXP(X2*T)/C
40  REM  CA2 = C1*EXP(X1*T) + C2*EXP(X2*T)
50  REM
60  REM  LOS VALORES DE C1 Y C2 CON CA1(I=0) Y CA2(I=0)
70  REM
80  REM  C1=CA10*C/((X1+D)-(X2+D))
90  REM  C2=-C1
100 REM  LOS PARAMETROS QUE DEBEN FIJARSE SON LOS SIGUIENTES VALORES:
110 T=0
120 CA10=1
130 CA20=0      :V1 =50
140 FO =3      :V2 =50
150 F1 =4      :K =0.15
160 F2 =FO      :FR =ABS(F1-F2)
170 A =-(F1-V1*K)/V1
180 B =FR/V1
190 C =F1/V2
200 D =(F2+V2*K+FR)/V2
210 REM
220 X1=-(D-A)/2+((D-A)^2/4+(A*D+B*C))^0.5
230 X2=-(D-A)/2-((D-A)^2/4+(A*D+B*C))^0.5
240 REM
250 REM ITERACION DEL SISTEMA DE ECUACIONES
260   C1=CA10*C/((X1+D)-(X2+D))
270   C2=-C1
280  CLS
290  PRINT TAB(2B);"(t(min)      CA1(mol/L)      CA2(mol/L))"
300  PRINT TAB(18);"=====
310  FOR T=0 TO 15
320  CA1 = C1*(X1+D)*EXP(X1*T)/C+C2*(X2+D)*EXP(X2*T)/C
330  CA2 = C1*EXP(X1*T) + C2*EXP(X2*T)
340  PRINT TAB(20);T;TAB(25);CA1;TAB(40);CB1
350  NEXT T;PRINT TAB(18);"====="; END

```

EJEMPLO 5. Reactor isotérmico con reacción de segundo orden en dos etapas. Se hace reaccionar $A + bB \longrightarrow P$ en un tanque. La reacción se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa consiste en el llenado del tanque con el reactivo a desde un volumen $V=V_0$ lt del reactivo A de concentración C_{A0} mol/lt hasta un volumen $V=V_R$ lt, que es el volumen del reactor, el cual se llena con un flujo F_R lt/min de concentración C_{A0} mol/lt. Al entrar en contacto ambos fluidos se inicia la reacción en el tanque, de acuerdo a una cinética de segundo orden irreversible.

Una vez alcanzado el volumen V_R , se inicia la segunda etapa del sistema, se deja de alimentar el flujo F_R , y el sistema se convierte en un reactor por lotes. El sistema se muestra en la figura 2.9.

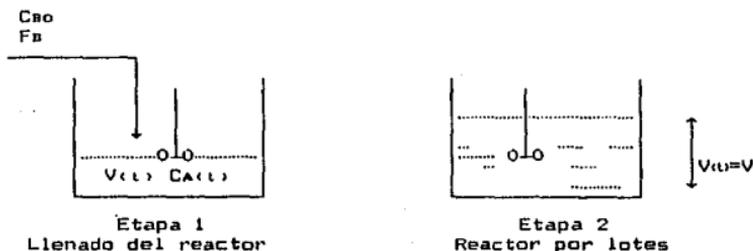
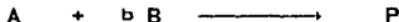


Figura 2.9

La reacción se lleva a cabo de la siguiente forma:



Haciendo el balance diferencial de materia para la etapa 1 con respecto al cambio de los moles de A (N_A) y al cambio de los moles de B (N_B) en el sistema tenemos:

Moles de A que entran al reactor en la etapa 1 = 0

Moles de A que salen del reactor en la etapa 1 = 0

Moles de A que reaccionan en la etapa 1 = $-kN_A N_B / V$

Razón de cambio de A en el reactor, etapa 1 = dN_A/dt

De lo anterior deducimos rápidamente la ecuación de balance de materia para A en la etapa 1 (b=1).

$$\frac{dN_A}{dt} = -k \frac{N_A N_B}{V} \quad (2-42)$$

Para el componente B en la etapa 1 tenemos:

Moles de B que entran al reactor en la etapa 1 = $C_{B0} F_B$

Moles de B que salen del reactor en la etapa 1 = 0

Moles de B que reaccionan en la etapa 1 = $-k N_A N_B / V$

Razón de cambio de A en el reactor, etapa 1 = dN_A / dt

De lo anterior deducimos rápidamente la ecuación de balance de materia para B en la etapa 1 (b=1).

$$\frac{dN_B}{dt} = C_{B0} F_B - k \frac{N_A N_B}{V} \quad (2-43)$$

Esta ecuación tiene unidades de mol/min.

Donde el volumen está determinado por la siguiente expresión, para considerar el efecto del cambio de este en función del tiempo:

$$V = V_0 + F_B t \quad (2-44)$$

Por lo tanto, la concentración de A y B queda:

$$C_A = \frac{N_A}{(V_0 + F_B t)} \quad (2-45)$$

$$C_B = \frac{N_B}{(V_0 + F_B t)}$$

Como se ve, C_B y C_A varían con el tiempo, pues están siendo adicionados al reactor más moles del componente B (N_B) por medio del flujo F_B y además están desapareciendo moles de A y de B por la reacción química.

Para la etapa 2, ya no es necesario tomar en cuenta el efecto del cambio de volumen del reactor, ya que permanece constante, por lo cual las ecuaciones de balance son:

$$\frac{dN_A}{dt} = -k \frac{N_A N_B}{V} \quad (2-46)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -k \frac{N_A N_B}{V} \quad (2-47)$$

Por lo tanto, el modelo matemático que describe el sistema está determinado por las siguientes ecuaciones matemáticas:

PRIMERA ETAPA: [t=0, t=t]

$$\frac{dN_A}{dt} = -k \frac{N_A N_B}{V}$$

$$\frac{dN_B}{dt} = C_{B0} F_B - k \frac{N_A N_B}{V}$$

$$V = V_0 + F_B t \quad (2-48)$$

SEGUNDA ETAPA: [t > t, t = ∞]

$$\frac{dN_A}{dt} = -k \frac{N_A N_B}{V}$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -k \frac{N_A N_B}{V} \quad (2-49)$$

Una vez calculado N_A y N_B , pueden conocerse fácilmente las concentraciones mediante las ecuaciones (2-45).

Para solucionar este sistema de ecuaciones, utilizaremos uno de los métodos de Runge Kutta de cuarto orden, auxiliado de un programa de computadora.

En este ejemplo, tomaremos datos cinéticos para el reactivo A y el reactivo B. Estos datos corresponderán a los de la cinética de la hidrólisis del acetato de etilo, reacción que ya ha sido estudiada exhaustivamente. El reactivo A es el acetato de etilo y el reactivo B es el hidróxido de sodio, reacción que produce etanol y acetato de sodio y que se comporta de acuerdo a una cinética de segundo orden, irreversible¹⁴. Los parámetros que debemos conocer en la resolución del sistema son los siguientes:

$F_B = 0.048 \text{ lt/min}$
 $C_{A0} = 0.020 \text{ mol/lt}$
 $C_{B0} = 0.020 \text{ mol/lt}$
 $V_R = 3.000 \text{ litros}$
 $k = 3.300 \text{ lt/(mol*seg)}^{1/2}$
 $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
 $P = 586 \text{ mm Hg}$

Además de las condiciones iniciales del sistema:

$t = 0.00 \text{ min}$
 $N_{A0} = 0.02 \text{ mol}$
 $N_{B0} = 0.00 \text{ mol}$
 $V_0 = 1.00 \text{ lt}$

Aplicando uno de los métodos de Runge-Kutta de cuarto orden:

$$\frac{dN_A}{dt} = f_1(t, N_A, N_B)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = f_2(t, N_A, N_B)$$

$$k_{11} = f_1(t, N_A, N_B)$$

$$k_{12} = f_2(t, N_A, N_B)$$

$$k_{21} = f_1(t+h/2, N_A+h/2*k_{11}, N_B+h/2*k_{12})$$

$$k_{22} = f_2(t+h/2, N_A+h/2*k_{11}, N_B+h/2*k_{12})$$

$$k_{31} = f_1(t+h/2, N_A+h/2*k_{21}, N_B+h/2*k_{22})$$

$$k_{32} = f_2(t+h/2, N_A+h/2*k_{21}, N_B+h/2*k_{22})$$

$$k_{41} = f_1(t+h, N_A+h*k_{31}, N_B+h*k_{32})$$

$$k_{42} = f_2(t+h, N_A+h*k_{31}, N_B+h*k_{32})$$

Por lo tanto, las fórmulas de recurrencia para predecir un próximo valor de N_A y N_B quedan así:

$$N_{A_{i+1}} = N_{A_i} + h/\delta * (k_{11} + 2k_{21} + 2k_{31} + k_{41})$$

$$N_{B_{i+1}} = N_{B_i} + h/\delta * (k_{12} + 2k_{22} + 2k_{32} + k_{42})$$

$$t_{i+1} = t_i + h$$

Las relaciones anteriores predicen un nuevo valor de N_A y N_B utilizando la derivada de la función que es la pendiente y extrapolando linealmente sobre un tamaño de paso h . Comenzando

con las condiciones iniciales, se evalúa el sistema de ecuaciones mediante las relaciones antes mencionadas iterativamente. A continuación mostramos el programa para simular este modelo y los resultados obtenidos gráficamente.

Programa para simular el reactor isotérmico con reacción de segundo orden irreversible en dos etapas:

```

10 CLS
20 REM ETAPA 1 * LLENADO *
30 DEF FN F11(T,NA,NB)=-K*NA*NB/V
40 DEF FN F12(T,NA,NB)=FB+CBO-B*K*NA*NB/V
50 REM
60 REM
70 REM ETAPA 2 * ESTADO ESTACIONARIO *
80 REM
90 DEF FN F21(T,NA,NB)=-K*NA*NB/V
100 DEF FN F22(T,NA,NB)=-B*K*NA*NB/V
110 REM
120 REM
130 REM AHORA INTRODUCES LAS CONDICIONES INICIALES
140 REM
150 REM
160 PRINT * INTRODUCES LAS CONDICIONES INICIALES *
170 PRINT
180 K=3.33 : REM* CONSTANTE DE REACCION *
190 CA0=.02 : REM* CONCENTRACION INICIAL DEL SISTEMA (mol/lit) *
200 V=1 : REM VOLUMEN INICIAL DEL SIST. (lts)
210 NA0=V*CA0: REM MOLES DE A INICIALES
220 T0=0 : REM TIEMPO INICIAL DEL SISTEMA (min) *
230 INPUT* TIEMPO HASTA EL CUAL SE DESEA CALCULAR*:X1
240 REM
250 FB=.048 : REM* FLUJO DE B QUE ENTRA AL SISTEMA Fb (lit/min) *
260 CBO=.02 : REM CONCENTRACION INICIAL DE B EN FB (mol/lit)
270 NB0=0 : REM MOLES INICIALES EN EL TANQUE A t=0
280 VR=3 : REM* VOLUMEN MAXIMO DE OPERACION DEL SISTEMA V *
290 B=1 : REM RELACION ESTEQUIOMETRICA DE B
300 H=.5 : REM ENTRA EL PASO DE CALCULO PARA EL SISTEMA*
310 INPUT* ENTRA EL PASO DE IMPRESION ADECUADO *:I1
320 TR=VR/FB
330 NP=(X1-T0)/PI :REM CALCULA No IMPRESIONES
340 IC=PI/H :REM CAL. No DE ITERACIONES
350 T=0
360 NA=NA0
370 NB=NB0
380 LPRINT
390 LPRINT
400 LPRINT

```

CONTINUACION DEL PROGRAMA

```

390 LFRINT
400 LFFINT
410 LFRINT*      t(min)   Ca:mol/l(t)   Cb:mol/l(t)   Vol.Reactor (lt)
420 LFRINT*
430 LFRINT USING*  ###.##*T:;LFRINT USING*  ###.#####;NA;VO:;LFRINT U
SING*  #.#####;NB;V:;LFRINT USING*  ##.##*V;
440 FOR I=1 TO NF
450 FOR J=1 TO NC
460 BDSUB 0+0
470 NA=NA0+H;0*SL1
480 NB=NB0+H;0*SL2
490 T=T+H
500 NA0=NA
510 NB0=NB
520 NEXT J
530 LFRINT USING*  ###.##*T:;LFRINT USING*  ###.#####;NA;V:;LFRINT USI
NG*  #.#####;NB;V:;LFRINT USING*  ##.##*V;
540 NEXT I
550 LFRINT*
560 END
570 REM
580 REM
590 REM
600 REM
610 REM
620 REM
630 REM
640 IF V>=VR THEN 760
650 V=VO+FB*T
660 K11=FN F11(T,NA,NB)
670 K12=FN F12(T,NA,NB)
680 K21=FN F11(T+H/2,NA+H/2*K11,NB+H/2*K12)
690 K22=FN F12(T+H/2,NA+H/2*K11,NB+H/2*K12)
700 K31=FN F11(T+H/2,NA+H/2*K21,NB+H/2*K22)
710 K32=FN F12(T+H/2,NA+H/2*K21,NB+H/2*K22)
720 K41=FN F11(T+H,NA+H*K31,NB+H*K32)
730 K42=FN F12(T+H,NA+H*K31,NB+H*K32)
740 SL1=(K11+2*K21+2*K31+H)
750 SL2=(K12+2*K22+2*K32+H)
760 REM
770 RETURN
780 K11=FN F21(T,NA,NB)
790 K12=FN F22(T,NA,NB)
800 K21=FN F21(T+H/2,NA+H/2*K11,NB+H/2*K12)
810 K22=FN F22(T+H/2,NA+H/2*K11,NB+H/2*K12)
820 K31=FN F21(T+H/2,NA+H/2*K21,NB+H/2*K22)
830 K32=FN F22(T+H/2,NA+H/2*K21,NB+H/2*K22)
840 K41=FN F21(T+H,NA+H*K31,NB+H*K32)
850 K42=FN F22(T+H,NA+H*K31,NB+H*K32)
860 SL1=(K11+2*K21+2*K31+H)
870 SL2=(K12+2*K22+2*K32+H)

```

CONTINUACION DEL PROGRAMA

```

810 F22=FN F22(T+H/2,NA+H/2*K11,NB+H/2*K12)
820 K31=FN F21(T+H/2,NA+H/2*K21,NB+H/2*K22)
830 K32=FN F22(T+H/2,NA+H/2*K21,NB+H/2*K22)
840 K41=FN F21(T+H,NA+H*K31,NB+H*K32)
850 K42=FN F22(T+H,NA+H*K31,NB+H*K32)
860 SL1=(K11+2*K21+2*K31+K41)
870 SL2=(K12+2*K22+2*K32+K42)
880 FEN
890 FETUFN
    
```

Resultados con los parámetros anteriormente establecidos:

REACTOR EN DOS ETAPAS

t(min)	C _A (mol/lit)	C _B (mol/lit)	Vol.Reactor(lit)
0.000	0.02000	0.00000	1.00
5.000	0.01593	0.00343	1.22
10.00	0.01237	0.00523	1.46
15.00	0.00965	0.00635	1.70
20.00	0.00756	0.00714	1.94
25.00	0.00594	0.00778	2.18
30.00	0.00468	0.00832	2.42
35.00	0.00370	0.00882	2.66
40.00	0.00292	0.00927	2.90
45.00	0.00240	0.00929	3.00
50.00	0.00206	0.00996	3.00
55.00	0.00178	0.00867	3.00
60.00	0.00154	0.00844	3.00
65.00	0.00134	0.00824	3.00
70.00	0.00117	0.00807	3.00
75.00	0.00103	0.00792	3.00
80.00	0.00090	0.00780	3.00
85.00	0.00079	0.00769	3.00
90.00	0.00070	0.00759	3.00
95.00	0.00061	0.00751	3.00
100.0	0.00054	0.00744	3.00

Tabla 2.5

Variación de la concentración C_A y C_B mol/lit en el reactor de dos etapas

Graficando los resultados anteriores, podemos observar el siguiente comportamiento en la figura 2.10

REACTOR EN DOS ETAPAS

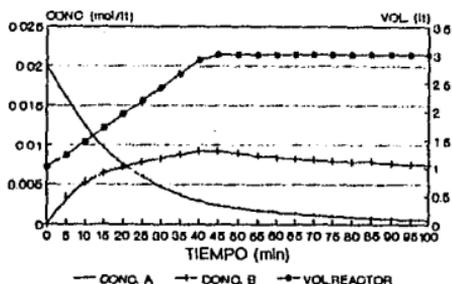


Figura 2.10. Reactor en dos etapas

EJEMPLO 6. Una olla se carga originalmente con L_0 moles de una mezcla que contiene x_1 % de benceno y x_2 % en mol de tolueno. En esta olla se lleva a cabo una destilación tipo diferencial de la mezcla de benceno y tolueno. Los vapores de la olla V moles/min pasan directamente a un condensador total y el condensado se recoge en un tanque receptor. Por otro lado, se está agregando continuamente un flujo de F moles/min de líquido de composición z_1 % mol de benceno. El calor de la olla se regula para poder obtener una cantidad V de vapor de composición y_1 . El contenido molar de la olla varía con el tiempo, ya que la cantidad de vapor que sale no es igual al flujo molar que está siendo alimentado.

Se requiere conocer la composición desde un tiempo $t=0$ hasta $t=t$ (conociéndose a $t=0$ la composición inicial y la carga molar inicial) del líquido y del vapor del benceno.

El medio de calentamiento es vapor de agua, pero puede ser resistencia eléctrica o algún otro medio de calentamiento.

La figura 2.11 muestra esquemáticamente el sistema.

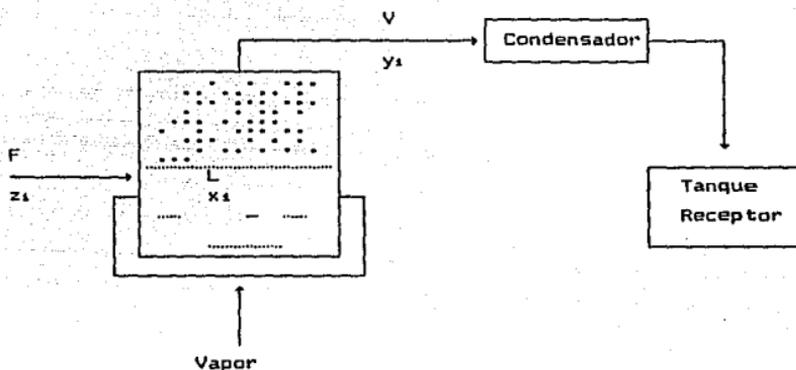


Figura 2.11

Los parámetros y condiciones iniciales son los siguientes:

$\alpha = 2.51$	Volatilidad relativa benceno-tolueno.
$F = 15.00$	Flujo molar alimentado al destilador mol/min.
$V = 18.00$	Flujo molar de vapor formado mol/min.
$L_0 = 30.00$	Carga molar inicial de la mezcla benceno-tolueno, $t=0$ mol.
$L =$	Moles de benceno-tolueno a $t>0$.
$z_i = 0.40$	Composición del flujo molar de la alimentación $X\%$ mol.
$x_{i(0)} = 0.40$	Composición inicial de benceno cargado en la olla $X\%$ mol.
$y_{i(0)} = 0.00$	Composición inicial del vapor, $t=0$.
$T = \text{constante}$	Temperatura
$P = \text{constante}$	Presión

En este caso, se desarrollará el modelo con respecto al benceno, que es el componente i y es también el más volátil. Además, si conocemos la composición de alguno de los componentes en una mezcla binaria, el otro componente queda definido

automáticamente. Las ecuaciones que relacionan las fracciones mol para una mezcla binaria son las siguientes:

Componente 1: benceno. Componente 2: tolueno.

$$\begin{array}{ll} x_1 + x_2 = 1 & \text{Fracciones mol del líquido.} \\ y_1 + y_2 = 1 & \text{Fracciones mol del vapor.} \\ z_1 + z_2 = 1 & \text{Fracciones mol de la alimentación.} \end{array}$$

En este ejemplo, vamos a suponer que la volatilidad relativa es constante en el sistema y que la separación es 100% eficiente teóricamente.

Ahora estamos en condición de establecer el balance de materia del sistema para el benceno, que es el componente 1.

Moles de benceno que entran al destilador = $F z_1$

Moles de benceno que salen del destilador = $V y_1$

Razón de cambio de los moles de benceno en el destilador = $\frac{d(Lx_1)}{dt}$

Balance de materia para el componente 1 (benceno).

$$\frac{d(Lx_1)}{dt} = Fz_1 - Vy_1 \quad (2-50)$$

$$\frac{(Ldx_1 + x_1dL)}{dt} = Fz_1 - Vy_1 \quad (2-51)$$

$$\frac{Ldx_1}{dt} + \frac{x_1dL}{dt} = Fz_1 - Vy_1 \quad (2-52)$$

Además el cambio molar en la olla está dado por la siguiente expresión:

$$\frac{dL}{dt} = F - V \quad (2-53)$$

Resolviendo (2-53) tenemos:

$$L = L_0 + (F - V) * t \quad (2-54)$$

Sustituyendo (2-53) y (2-54) en (2-52) y reacomodando la expresión:

$$\frac{(L_0 + (F-V)*t) dx_1}{dt} + x_1(F-V) = Fz_1 - Vy_1 \quad (2-55)$$

De acuerdo con la ecuación de la volatilidad relativa de una mezcla binaria, la composición del vapor en equilibrio con la composición del líquido, es la siguiente:

$$y_1 = \alpha x_1 / (1 + x_1(\alpha - 1)) \quad (2-56)$$

Sustituimos esta expresión para dejar la ecuación (2-55) en función de x y t , reacomodamos los términos de la ecuación y separamos el operador diferencial de la ecuación.

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{-x_1(F-V) + Fz_1 - V \alpha x_1 / (1 + x_1(\alpha - 1))}{L_0 + (F-V)*t} \quad (2-57)$$

Como la expresión (2-57) es una expresión no lineal, la integración analítica no es fácil, por lo que se requiere utilizar una técnica de métodos numéricos para la solución del problema. La técnica apropiada es uno de los métodos de Runge-Kutta de cuarto orden. A continuación se presenta este método.

$$\frac{dx_1}{dt} = f(t, x_2)$$

Donde $f(t, x_2)$ es la ecuación (2-57).

$$Y_{i+1} = Y_i + h/6 * (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

$$k_1 = f(t, x_i)$$

$$k_2 = f(t+h/2, x_i+h/2*k_1)$$

$$k_3 = f(t+h/2, x_i+h/2*k_2)$$

$$k_4 = f(t+h, x_i+h*k_3)$$

El paso de cálculo del sistema es h .

A continuación presentamos el programa que ejecuta el modelo

anterior. La ecuación que define el modelo matemático del sistema es la (2-57).

Los parámetros del sistema son los ya establecidos en la página 46.

```
10 CLS
20 PRINT
30 PRINT
40 PRINT
50 PRINT
60 PRINT*
-----
70 PRINT
80 PRINT* SIMULADOR DE DESTILADOR DIFERENCIAL O RAYLEIGHT
90 PRINT
100 PRINT *
110 PRINT * UNAM '92
120 PRINT*
-----
130 REM
140 REM
150 REM
160 REM DEFINE PARAMETROS DEL SISTEMA
170 REM
180 REM
190 ALFA=2.51 : REM VOLATILIDAD RELATIVA BENCENO/TOLUENO
200 F=15 : REM FLUJO DE ALIMENTACION AL DESTILADOR [mol/hr]
210 V=18 : REM FLUJO DE VAPOR QUE SALE DEL SISTEMA [mol/hr]
220 L0=30 : REM CARGA INICIAL EN DESTILADOR [mol/hr]
230 Z1=.4 : REM COMPOSICION MOLAR DE LA ALIMENTACION
240 XH= 4 : REM VALOR HASTA EL CUAL SE DESEA CALCULAR [hrs]
250 REM
260 REM : ASIGNACION DE VALORES CONSTANTES
270 REM
280 A=F*Z1 : REM CONSTANTE
290 B=(F-V) : REM CONSTANTE
300 P1=1/6 : REM PASO DE IMPRESION
310 H=P1/10 : REM PASO DE CALCULO PARA EL SISTEMA
320 NC=P1/H : REM NUMERO DE UNIDADES DE CALCULO
330 REM - ECUACION DIFERENCIAL DEL SISTEMA
340 REM
350 DEF FIF(X,Y)=(-Y**2*B(ALFA-1)+Y*(A*(ALFA-1)-V*ALFA-B)+A)/((L0+B*X)**(1+Y*(ALFA
-1)))
360 REM
370 REM - ENTRA CONDICIONES INICIALES DEL SISTEMA
380 PRINT
390 PRINT*NAME VALORES DE LAS CONDICIONES INICIALES DE TIEMPO Y COMPOSICION DEL
SISTEMA *
400 PRINT
410 INPUT* TIEMPO INICIAL t[hrs] *,X0
420 PRINT
```

CONTINUACION DEL PROGRAMA

```

400 PRINT
410 INPUT " TIEMPO INICIAL t[hrs] ", X0
420 PRINT
430 INPUT " COMPOSICION INICIAL DEL SISTEMA X 1 (mol) ", Y0
440 PRINT
450 CLS
460 X=X0
470 Y=Y0
480 GOSUB 750
490 NP=(XN-X0)/PI: REM NUMERO DE UNIDADES DE IMPRESION
500 PRINT
510 LPRINT
520 LPRINT " DESTILACION DIFERENCIAL MEZCLA BENZENO-TOLUENO"
530 LPRINT
540 LPRINT
550 LPRINT " tiempo (min)      Xa 1 (mol)      Ya v (mol)      "
560 LPRINT " _____ "
570 LPRINT USING " 000.0";X*60:LPRINT USING " 0.000";Y:LPRINT US
ING " 0.000";Y1
580 FOR I=1 TO NP
590 FOR J=1 TO NC
600 GOSUB 700
610 Y=Y0+H/6*(K1+2*K2+2*H*3+K4)
620 X=X+H
630 Y0=Y
640 NEXT J
650 GOSUB 750
660 LPRINT USING " 000.0";X*60:LPRINT USING " 0.000";Y:LPRINT US
ING " 0.000";Y1
670 NEXT I
680 LPRINT " _____ "
690 END
700 K1=FN1(X,Y0)
710 K2=FN1(X+H/2,Y0+H*(1/2))
720 K3=FN1(X+H/2,Y0+H*K2/2)
730 K4=FN1(X+H,Y0+H*K3)
740 RETURN
750 Y1=ALFAY/(1+Y*(ALFA-1))
760 RETURN

```

DESTILACION DIFERENCIAL MEZCLA BENCENO-TOLUENO

t (min)	X _{al} (mol)	Y _{av} (mol)
0.00	0.400	0.626
10.0	0.376	0.602
20.0	0.354	0.579
30.0	0.333	0.556
40.0	0.314	0.535
50.0	0.297	0.515
60.0	0.282	0.497
70.0	0.268	0.479
80.0	0.256	0.464
90.0	0.245	0.449
100.0	0.236	0.437
120.0	0.220	0.415
140.0	0.209	0.398
160.0	0.200	0.386
180.0	0.194	0.376
200.0	0.190	0.370

Tabla 2.6

Gráficamente, los resultados anteriores se observan de la figura 2.12.

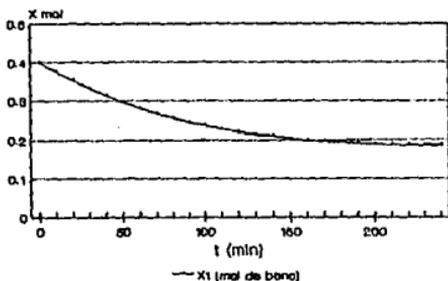


Figura 2.12.

Destilación diferencial de una mezcla de benceno y tolueno

EJEMPLO 7 Conducción de calor en una barra en estado transitorio⁽⁹⁾. Considere una barra recta de material homogéneo y sección trasversal recta uniforme, orientada de modo que el eje x esté a lo largo del eje de la barra (figura 10.13). Supondremos que la barra está perfectamente aislada excepto en sus caras

laterales, las cuales designaremos por $x=0$ y $x=L$. Sobre estas caras laterales es aplicada una cantidad de calor tal que la temperatura T ($^{\circ}\text{F}$) en los extremos de la barra se mantienen sin cambio. También supondremos que la difusión del calor es sólo en el sentido del eje x , por lo tanto, la temperatura dentro de la barra depende de la posición en el eje x y del tiempo t .

Encontrar cómo la temperatura T varía dentro de la barra con el tiempo y la posición.

Sistema en Estado Transitorio

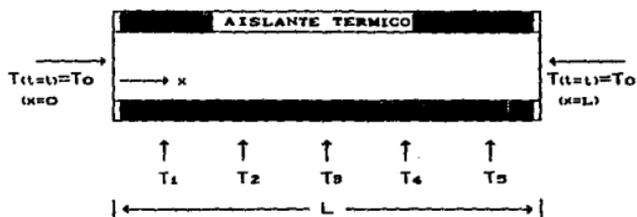


Figura 2.13

La ecuación de conducción de calor en una dimensión es la siguiente:

$$\alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2-58)$$

la cual se puede resolver numéricamente por el método implícito de diferencias hacia adelante para una ecuación diferencial. Este consiste en representar la temperatura T_i en una forma finita evaluada en un punto adelantado de tiempo T^{i+1} a partir de un punto conocido como lo es T^i que al principio es la condición inicial del sistema que nos sirve para evaluar el punto T_i^j , donde i es la posición del punto en cuestión, que a la vez nos servirá para evaluar los siguientes puntos del sistema.

La siguiente relación existe entre la ecuación (2-58) y los valores de T con respecto al espacio y al tiempo

$$\frac{T_l^{j+1} - T_l^j}{\Delta t} = \alpha \frac{T_{l+1}^{j+1} - 2 T_l^{j+1} + T_{l-1}^{j+1}}{(\Delta x)^2} \quad (2-59)$$

Despejando de (2-59) T_l^j tenemos

$$T_l^j = -\alpha \lambda T_{l+1}^{j+1} + T_l^{j+1} [2\alpha\lambda + 1] - \alpha \lambda T_{l-1}^{j+1} \quad (2-60)$$

Donde :

$$\alpha = k/\rho C_p$$

k =Conductividad térmica	Btu/(hr ft °F)
ρ =Densidad	lb/ft ³
C_p =Capacidad Calorífica	Btu/(lb °F)

$$\lambda = \Delta t/(\Delta x)^2$$

Δt = Incremento de tiempo (hr).

Δx = Incremento de longitud (ft).

Las condiciones iniciales son:

$T_0^{j+1} = T_0$ Temperatura al instante $j+1$ en el punto 0

$T_L^{j+1} = T_1$ Temperatura en el otro extremo de la barra

$T_0^j = T_x$ Temperatura inicial de la barra antes de transmitirse calor (temperatura ambiente).

A cualquier tiempo, la ecuación (2-60) debe ser escrita para cualquier punto de la barra entre 1 y $L-1$, recordando que el punto $x=0$ y el punto $x=L$ tienen una temperatura constante y conocida a cualquier tiempo. Esto nos genera un sistema de $L-1$ ecuaciones con $L-1$ incógnitas como presentamos a continuación, resultado de cada incremento de tiempo.

$$(1+2\alpha\lambda)T_1^{j+1} - \alpha\lambda T_2^{j+1} = T_1^j + \alpha\lambda T_0^{j+1}$$

$$\alpha\lambda T_{l-1}^{j+1} + (1+2\alpha\lambda)T_l^{j+1} - \alpha\lambda T_{l+1}^{j+1} = T_l^j \quad [2 \leq l \leq L-2] \quad (2-61)$$

$$-\alpha\lambda T_{L-2}^{j+1} + (1+2\alpha\lambda)T_{L-1}^{j+1} = T_{L-1}^j + \alpha\lambda T_L^{j+1}$$

Más claramente, el sistema (2-61) puede ser expresado como sigue:

$$b_1 T_1 + c_1 T_2 = d_1$$

$$a_2 T_1 + b_2 T_2 + c_2 T_3 = d_2$$

$$a_3 T_2 + b_3 T_3 + c_3 T_4 = d_3$$

$$a_l T_{l-1} + b_l T_l + c_l T_{l+1} = d_l \quad (2-62)$$

$$a_{L-1} T_{L-2} + b_{L-1} T_{L-1} + c_{L-1} T_L = d_{L-1}$$

$$a_L T_{L-1} + b_L T_L = d_L$$

Como podemos observar, las temperaturas suscritas en $j+1$ han caído al lado derecho, formando una matriz del tipo tridiagonal, la cual puede ser resuelta por el método de eliminación de Gauss-Jordan o Gauss Seidel. Con un máximo de tres variables por ecuación, el sistema puede ser expresado consistentemente.

Para la solución de esta matriz vamos a utilizar la siguiente fórmula de recurrencia propuesta por Carnahan y Luther⁽⁶⁾, la cual facilita el cálculo y la convergencia de la solución.

$$T_i = \gamma_i - \frac{c_i}{\beta_i} T_{i+1}$$

Donde β_i y γ_i son constantes que deben ser determinadas mediante las siguientes relaciones:

$$\beta_1 = b_1, \quad \gamma_1 = d_1 / \beta_1$$

$$\beta_i = b_i - \frac{a_i c_{i-1}}{\beta_{i-1}} \quad (i=2, 3, 4, \dots, L) \quad (2-63)$$

$$\gamma_i = \frac{d_{l-a} \gamma_{l-1}}{\beta_l} \quad i=2,3,4,\dots,L$$

$$T_L = \gamma_L \quad (2-63)$$

$$T_i = \gamma_i - \frac{c T_{i+1}}{\beta_i} \quad i = L-1, L-2, \dots, 1$$

El método de solución emplea el algoritmo de las ecuaciones (2-63), para solucionar el sistema de ecuaciones algebraicas obteniéndose una temperatura para cada incremento de tiempo a lo largo de la barra.

Aquí mostramos el programa del algoritmo anterior con la resolución del sistema de ecuaciones y su resultado, mostrándose el perfil de temperaturas para cada incremento de tiempo hasta llegar a una temperatura máxima predeterminada, la cual tiende hacia la temperatura de las condiciones iniciales cuando el tiempo crece.

Los parámetros para el cálculo del sistema se obtienen con respecto a las propiedades del acero, pero pueden ser cambiados por los de cualquier otro material, teniendo cuidado en conservar la consistencia de las unidades de las ecuaciones.

$$\alpha = k/\rho C_p$$

Donde:

$$k = 27 \quad \text{Btu}/(\text{hr ft } ^\circ\text{F})$$

$$\rho = 488 \quad \text{lb}/\text{ft}^3$$

$$C_p = 0.11 \quad \text{Btu}/(\text{lb } ^\circ\text{F})$$

$$\lambda = \Delta t / (\Delta x)^2$$

$$\Delta t = 1/12 \text{ hr (cinco minutos).}$$

$$\Delta x = 1/7 \text{ ft (7 divisiones en un ft de longitud)}$$

Las condiciones iniciales son:

Condiciones iniciales:

$$T_o^{j+1} = T_o = 212 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$T_L^{j+1} = T_i = 212 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$T_c^j = T_x = 68 \text{ } ^\circ\text{F} \quad (\text{Temperatura ambiente})$$

El programa para el cálculo de temperaturas en una barra es el siguiente:

```

5 CLS
10 REM DEFINICION DE CONDICIONES INICIALES DEL SISTEMA
20 REM
30 DEF FN F(DIST)=68
40 DEF FN G(TIME)=212
50 DEF FN G1(TIME)=212
60 REM
70 DIM A(21),B(21),C(21),D(21),T(21),BETA(101),GAMA(101)
90 REM PARAMETROS DEL SISTEMA
100 DTAU=1/6 : REM INCREMENTO DE TIEMPO [hrs]
110 TMAX=210 : REM TEMPERATURA MAXIMA DEL SISTEMA [° F]
120 M=7 : REM NUMERO DE DIVISIONES DE LA BARRA
130 IFREC =2! : REM INTERVALO DE FRECUENCIA DE CALCULO
140 KT=25 : REM CONDUCTIVIDAD PARA ACERO [BTU/HR*FT^2*F/FT]
150 RHD=488 : REM DENSIDAD DEL ACERO [LB/FT^3]
160 CP= .11 : REM CAPACIDAD CALORIFICA ACERO [BTU/(LB*F)]
165 L=1 : REM LONGITUD DE LA BARRA [ ft ]
170 ALFA=KT/(RHD*CP)
180 DX=L/M
190 RATIO=DTAU/DX^2*ALFA
200 CLS
210 PRINT " CONDUCCION DE CALOR EN UNA BARRA "
220 PRINT
230 PRINT " DX DTAU TMAX M IFREC RATIO "
240 PRINT USING " ##.####";DX;PRINT USING " ##.####";DTAU;PRINT USING "
###.###";TMAX;PRINT USING " ##.####";M;PRINT USING " ##.####";IFREC;PR
INT USING " ##.###";RATIO
250 FOR I=2 TO M
260 A(I)=-RATIO
270 B(I)=1+2*RATIO
280 C(I)=-RATIO
290 NEXT I
300 REM
310 REM FIJA E IMPRIME CONDICIONES INICIALES
320 REM
330 PF1=PI
340 FOR J=1 TO MP1
350 T(1)=FN F(1)*DX
360 NEXT J
370 TAU=0
380 PRINT

```

CONTINUACION DEL PROGRAMA

```

390 PRINT* VALORES DE TEMPERATURA DE TODA LA RED DE PUNTOS *
400 PRINT
410 PRINT* t (min) TEMPERATURAS *C *
420 PRINT*
430 PRINT USING"###.### " ;TAU;:FOR I=1 TO N1:PRINT USING" ##.##" ;T(I);:NEXT I
440 PRINT
450 ICOUNT=0
460 REM
470 REM EJECUTA CALCULOS
480 REM
490 TAU=TAU+DTAU
500 ICOUNT=ICOUNT+1
510 REM
520 REM FIJA LAS CONDICIONES A LA FRONTERA
530 T(1)=FN G0(TAU)
540 T(NP1)=FN G1(TAU)
550 REM
560 REM COMPUTA EL VECTOR DEL LAGO DERECHO
570 REM
580 FOR I=1 TO M
590 D(I)=T(I)
600 NEXT I
610 D(2)=D(2)+P*ATIQ*T(1)
620 D(M)=D(M)+R*ATIQ*T(NP1)
630 REM
640 REM CALCULA NUEVAS TEMPERATURAS
650 REM
660 GOSUB 750
670 REM
680 REM IMPRIME TEMPERATURAS
690 IF ((ICOUNT/IFREC)*IFREC <> ICOUNT) THEN 490
700 MOVER2=INT(M/2+.5)
710 PRINT USING"###.### " ;TAU;:FOR I=1 TO N1:PRINT USING" ##.##" ;T(I);:NEXT I
720 IF ( T(MOVER2) ) < THAZ THEN 490
725 PRINT*
730 GOTO 990
740 REM
750 REM
760 REM SUBROUTINA PARA LA SOLUCION DEL SISTEMA LINEAL DE ECUACIONES
770 REM TRIDIAAGONALES
770 REM
780 REM
790 REM*****
800 REM
810 IFA=2
820 L=M
830 BETA(IFA)=B(IFA)
840 GAMA(IFA)=D(IFA)/BETA(IFA)
850 IFF1=IFA+1
860 FOR I=IFF1 TO L
870 BETA(I)=B(I)-A(I)*C(I-1)/BETA(I-1)
880 GAMA(I)=(D(I)-GAMA(I-1)*R(I))/BETA(I)

```

CONTINUACION DEL PROGRAMA

```

690 NEXT I
900 REM
910 REM
920 T(L)=GAMA(L)
930 LAST=L-1FA
940 FOR K=1 TO LAST
950 I=L-K
960 T(I)=GAMA(I)-C(I)*T(I+1)/BETA(I)
970 NEXT K: RETURN: END
    
```

Los resultados obtenidos al ejecutar el programa anterior se muestran en la tabla 2.7.

VALORES DE TEMPERATURA EN LA BARRA

t(min)	Posición en la Distancia L							
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
0	68	68	68	68	68	68	68	68
10	212	160	131	118	118	131	160	212
20	212	186	167	157	157	167	186	212
30	212	198	187	181	181	187	198	212
40	212	204	198	195	195	198	204	212
50	212	208	204	202	202	204	208	212
60	212	209	208	206	206	208	209	212
70	212	210	209	208	208	209	210	212
80	212	211	210	210	210	210	211	212

Temperatura
(*F)

Tabla 2.7

Grificando los resultados anteriores tenemos (figura 2.14).

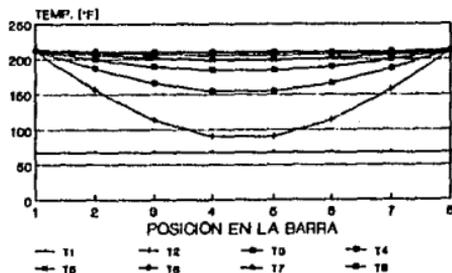


Figura 2.14. Conducción de calor en una barra.

CAPITULO 3

IMPLEMENTACION EXPERIMENTAL DE LOS MODELOS MATEMATICOS

3.1 Sugerencias para la Implementación de un Laboratorio de los Sistemas Presentados.

En el presente capítulo analizaremos alternativas prácticas para la implementación experimental de los modelos matemáticos presentados. Estas alternativas están enfocadas para plantear los modelos a nivel experimental empleando equipos e instrumentos que comunmente se encuentran en un laboratorio.

Para la construcción de un sistema experimental en el laboratorio, requerimos sustituir los materiales y equipos más importantes que se utilizarían para la construcción de un sistema real, por materiales y equipos a nivel laboratorio, como lo son tanques, tuberías, bombas, agitadores, codos, etc. A continuación presentamos una relación de los materiales que se utilizan y su sustituto.

Principales Materiales para Simular Modelos que Involucran Reacción o Dilución

Material o Equipo	Substituto
Reactor	Vaso de precipitado de 1 lt.
Agitador, flecha y hélice.	Motor 12 V CD, tubo de plástico de 2/16" y rehilete de plástico o metal.
Tubería	Manguera de plástico de 3/16 ".
Codos y Tes	Codos y Tes de plástico 3/16 ".
Válvulas	Válvulas de 3/16 ".
Controlador de velocidad de la bomba	Potenciómetro 50 Ω de alambre.

Subestación	Eliminador de 12 V y 3 Amp.
Cable	Cable calibre 21.
Bomba	Bomba de 1/64 hp.

**Principales Materiales para Simular
Modelos que Involucran Destilación**

Material o Equipo	Substituto
Destilador	Matraz de tres bocas de 1 lt.
Medidor de Temperatura	Dos termómetros con dos portatermómetros.
Condensador	Un refrigerante recto de 40 cm.
Tubería	Tubo de hule de 1/2 ".
Chaqueta del reactor	Baño térmico de temperatura constante.
Tanque de Productos	Vaso de precipitado 1/2 lt.
Tubería	Manguera de plástico de 3/16 ".
Codos y Tes	Codos y Tes de plástico 3/16 ".
Válvulas	Válvulas de 3/16 ".
Controlador de velocidad de la bomba	Potenciómetro 50 Ω .
Subestación	Eliminador de 12 V y 3 Amp.
Cable	Cable cal. 21.
Bomba	Bomba de 1/64 hp.

**Principales Materiales para Simular
Modelos que Involucran Transferencia de Calor**

Placa	Placa, barra o bloque de metal
Aislante	Fibra de vidrio, algodón o poliuretano.
Medidores de temp.	Termómetros
Medio de calentamiento	Resistencia eléctrica

En la figura 3.1 se muestra un sistema hecho con los materiales antes mencionados para llevar a cabo reacciones, mezclas, etc. Con este modelo se pueden simular sistemas bajo diversas condiciones de proceso.

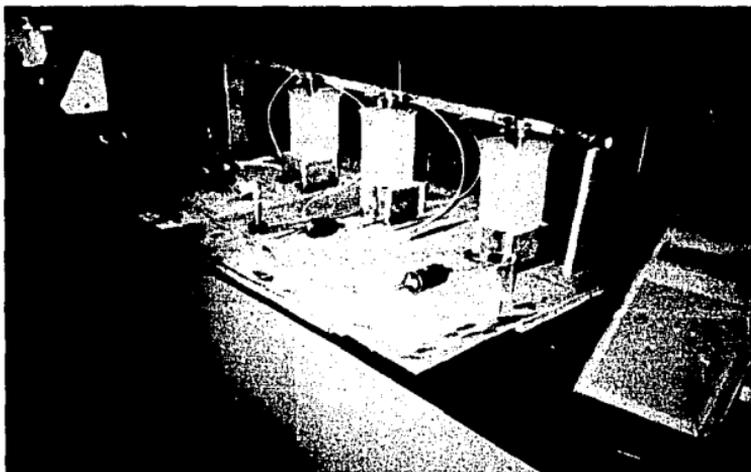


Figura 3.1

Ejemplos de sistemas que pueden ser contruidos con el material ya citado se observan en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4.

El material antes presentado puede ser substituido o incrementado con las ideas de cada persona, ya que existen muchos elementos para poder hacer un modelo en miniatura y poder comprobar, a nivel experimental, el comportamiento de los modelos matemáticos que en ingeniería se plantean; sólo se requiere de ingenio y deseos de hacer algo creativo. En la figura 3.4, se muestra un sistema con tres tanques en serie.

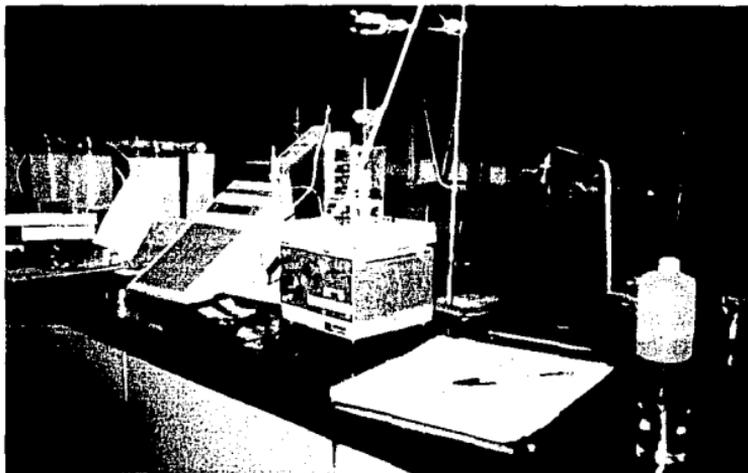


Figura 3.2

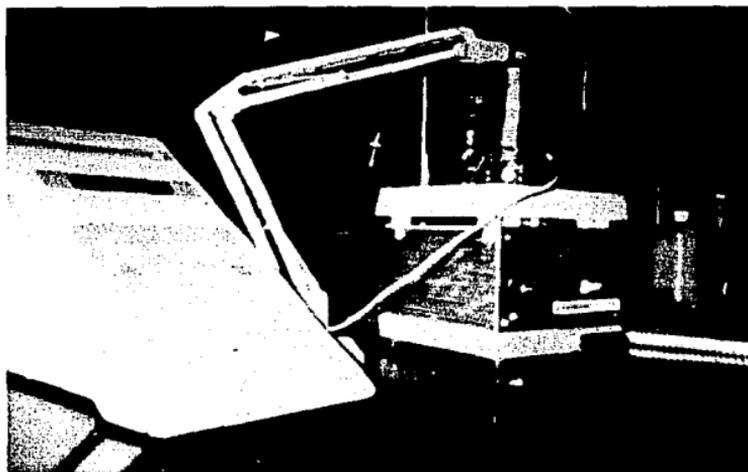


Figura 3.3

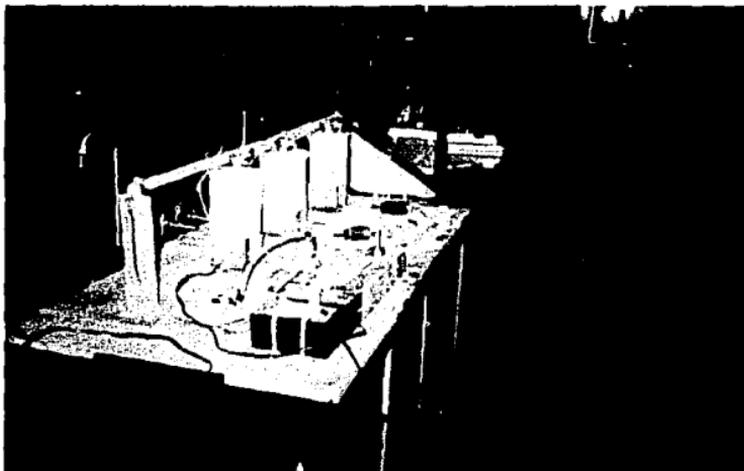


figura 3.4

3.2 Análisis y Resultados.

Hemos llegado a un punto en el cual contamos con los elementos necesarios para concretar lo que hemos planteado teóricamente a lo largo del presente trabajo. En estos momentos contamos con las herramientas teóricas y prácticas para poder plantear un modelo matemático (de alguna de las principales operaciones unitarias), predecir el comportamiento de un sistema estableciendo parámetros y comprobar la validez del modelo construyéndolo en el laboratorio.

Como un ejemplo de comprobación de un modelo, hemos tomado el ejemplo 5 del capítulo 2 para su validación y que retomaremos ajustando los parámetros de acuerdo con la experimentación que se llevó a cabo en el laboratorio. Una vez obtenidos los resultados experimentales los comparan con los teóricamente obtenidos, de lo cual obtendremos nuestras conclusiones finales.

Reactor Isotérmico con Reacción de Segundo Orden en Dos Etapas.

Se hace reaccionar $A + bB \longrightarrow P$ en un reactor. La reacción se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa consiste en el llenado del tanque con el reactivo a , donde inicialmente se encuentra el reactivo A de concentración C_{A0} mol/lit y volumen V_0 lit. El reactivo b es alimentado al reactor a razón de F_b lit/min y concentración C_{B0} mol/lit desde un volumen $V=V_0$ hasta un volumen $V=V_R$, que es el volumen del reactor. Al entrar en contacto ambos fluidos, se inicia la reacción en el tanque de acuerdo a una cinética de segundo orden. La reacción es isotérmica irreversible.

Una vez alcanzado el volumen V_R , se inicia la segunda etapa del sistema. Se deja de alimentar el flujo F_b y el sistema se convierte en un reactor por lotes. El sistema se muestra en la figura 3.5 y también en las figuras 3.2 y 3.3.

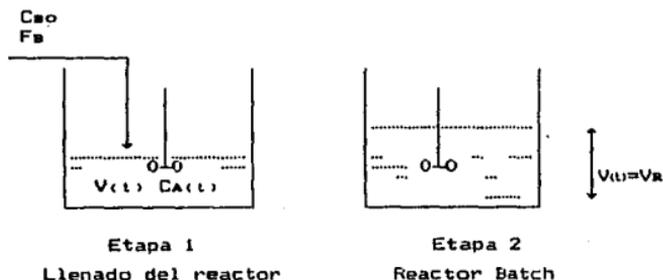


Figura 3.5

La reacción se lleva a cabo de la siguiente forma:



Por lo tanto, el modelo matemático que describe el sistema está determinado por las siguientes ecuaciones matemáticas:

PRIMERA ETAPA:

($t=0, t=t$)

$$\frac{dN_A}{dt} = -kN_A N_b / V$$

$$\frac{dN_b}{dt} = C_{B0} F_b - b k N_A N_b / V$$

$$V = V_0 + F_b t$$

(3-1)

SEGUNDA ETAPA:

[$t > t_c, t = \infty$)

$$\frac{dN_A}{dt} = -kN_A N_B / V$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -kN_A N_B / V \quad (3-2)$$

Una vez calculado N_A y N_B , pueden conocerse fácilmente las concentraciones C_A y C_B .

Para solucionar este sistema de ecuaciones, utilizaremos un método numérico de Runge Kutta de cuarto orden. Los parámetros para el programa son los siguientes:

$$\begin{aligned} F_B &= 0.0010 \text{ lt/min} \\ C_{A0} &= 0.0025 \text{ mol/lt} \\ C_{B0} &= 0.0025 \text{ mol/lt} \\ V_R &= 0.3000 \text{ litros} \\ k &= 3.3400 \text{ lt/(mol*s)} \end{aligned}$$

Además de las condiciones iniciales del sistema:

$$\begin{aligned} t &= 0.0000 \text{ min} \\ C_{A0} &= 0.0025 \text{ mol/lt} \\ N_{B0} &= 0.0000 \text{ mol} \\ V_0 &= 0.1500 \text{ lts} \end{aligned}$$

La reacción se seguirá por la variación del pH del sistema, colocándose inicialmente la solución diluida de hidróxido de sodio (C_{A0} y V_0) la cual se irá consumiendo paulatinamente hasta que se neutralize la alcalinidad de la solución por la acción del acetato de etilo (F_B y C_B). El método para medir el pH es por medio del electrodo de vidrio. La variación en el pH que presentan las especies químicas involucradas como lo es el etanol, acetato de sodio, acetato de etilo y agua, se consideran despreciables por su débil actividad como ácidos o bases comparada con el hidróxido de sodio, que es una base fuerte. Se han escogido concentraciones iniciales diluidas porque en estas condiciones la concentración tiende a ser igual que la actividad, por lo que el error en la medición es menor.

Los resultados experimentales se muestran en la tabla 3.1 y en la figura 3.6. El programa de este modelo se muestra en el apéndice, así como otros programas de cálculo.

Como podemos observar, los resultados teóricos no varían mucho con respecto a los experimentales, por lo cual este modelo es una excelente aproximación a la realidad.

PARAMETROS DE MODELACION: REACTOR ISOTERMICO EN DOS ETAPAS
CON REACCION DE SEGUNDO ORDEN

CONSTANTE DE REACC. 3.34 l/m³ s VOLUMEN INICIAL 0.15 lt
CONCENTRACION Ca 0.0025 mol/lit TEMPERATURA SIST 20 °C
CONCENTRACION Cb 0.0025 mol/lit FLUJO AGREGADO 0.001 lt/min

t (min)	Ca(mol/lit)	Cb(mol/lit)	PH TEORICO	PH Exp	% DIF	Vol. REAC. (lt)
0	0.00250	0.00000	11.40	11.40	0.00	0.15
10	0.00235	0.00015	11.37	11.32	0.44	0.16
20	0.00220	0.00027	11.34	11.25	0.79	0.17
30	0.00205	0.00039	11.31	11.18	1.15	0.18
40	0.00192	0.00046	11.28	11.15	1.15	0.19
50	0.00179	0.00053	11.25	11.13	1.07	0.20
60	0.00167	0.00060	11.22	11.11	0.98	0.21
70	0.00156	0.00065	11.19	11.09	0.89	0.22
80	0.00146	0.00070	11.16	11.07	0.81	0.23
90	0.00137	0.00074	11.14	11.05	0.81	0.24
100	0.00128	0.00078	11.11	11.03	0.72	0.25
110	0.00120	0.00081	11.08	11.00	0.72	0.26
120	0.00112	0.00084	11.05	10.98	0.63	0.27
130	0.00105	0.00087	11.02	10.96	0.54	0.28
140	0.00099	0.00090	10.99	10.94	0.45	0.29
150	0.00092	0.00092	10.97	10.92	0.46	0.30
160	0.00089	0.00090	10.95	10.91	0.37	0.30
170	0.00087	0.00088	10.94	10.90	0.37	0.30
180	0.00084	0.00085	10.93	10.90	0.27	0.30
190	0.00082	0.00083	10.91	10.88	0.18	0.30
200	0.00080	0.00081	10.90	10.89	0.09	0.30
210	0.00078	0.00078	10.89	10.88	0.09	0.30
220	0.00076	0.00076	10.88	10.86	0.18	0.30
230	0.00074	0.00075	10.87	10.84	0.28	0.30
240	0.00072	0.00073	10.86	10.83	0.28	0.30

PH TEORICO = PH CALCULADO POR EL MODELO MATEMATICO
PH EXPERIMENTAL = PH REGISTRADO EN EL LABORATORIO

EXPERIMENTO LLEVADO A CABO EL 13 DE NOV DE 1992, EN LOS LABORATORIOS DE ANALISIS, FESC-1

TABLA (3.1)

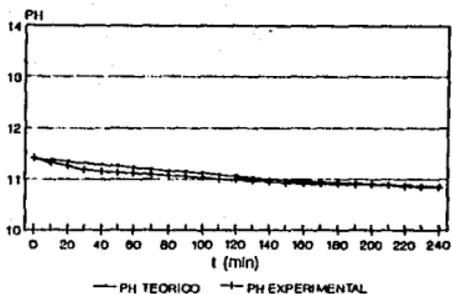


Figura 3.6

Reactor isotérmico con reacción de segundo orden irreversible. El resultado teórico es muy similar al experimental.

CONCLUSIONES

En conclusión, podemos decir que la presente tesis cumple con su propósito que consiste en desarrollar una mejor apreciación de los procesos dinámicos de sistemas en ingeniería química, usando los modelos planteados de los sistemas presentados para hacer simulaciones y estudiar técnicas para la solución de ecuaciones que conforman el modelo matemático.

Otro objetivo importante que se ha logrado ha sido el comprobar la validez de la modelación matemática en la práctica experimental del laboratorio, ya que se verificó la exactitud de uno de los modelos presentados obteniéndose resultados experimentales bastante aproximados al resultado teórico obtenido mediante el modelo.

Una vez que ha sido comprobada la validez de uno de los modelos, se cuenta con el soporte teórico y práctico para continuar modelizando sistemas análogos, ya que se ha demostrado que tanto las herramientas matemáticas utilizadas, como la técnica experimental desarrollada, realmente funcionan describiendo éste tipo de fenómenos.

A P E N D I C E A

METODOS NUMERICOS
Y
PROGRAMAS

ESTA TESIS NO DEBE
SER DE LA BIBLIOTECA

```

10 CLS
20 REM *****
30 REM
40 REM  ITERACION DE ECUACIONES
50 REM
60 REM *****
70 REM
80 REM DEFINE PARAMETROS
90 REM
100 REM
110 REM
120 REM
130 REM
140 DEF FNF(X)=2*IN(X)
150 PRINT
160 INPUT " LIMITE INFERIOR ";LI:INPUT " LIMITE SUPERIOR ";LS: INPUT " INCREME
NTO DE LA FUNCION ";I5
170 PRINT "      x          "
180 MIN=0:MAX=0
190 PRINT "
-----"
200 FOR I=LI TO LS STEP (LS-LI)/I5
210 VOL=FNF(I)
220 PRINT USING "      *****.###";I;PRINT USING " *****.###";VOL
230 IF VOL<MIN THEN MIN=VOL
240 IF VOL>MAX THEN MAX=VOL
250 NEXT I
260 PRINT "
-----"
270 PRINT
280 PRINT
290 PRINT " 1.- FINALIZAR      2.- IMPRIMIR GRAFICO ";
300 INPUT R
310 ON R GOTO 490,320
320 CLS
330 SCREEN 2
340 DIF=ABS(LS-LI)
350 D2=ABS(MAX-MIN)
360 WINDOW (LS+.25*DIF,MAX+.25*D2)-(LI-.25*DIF,MIN-.5*D2)
370 LINE (0+LI-.05*DIF,0)-(LS+.05*DIF,0): REM EJE X
380 LINE (0,0+MIN-.15*D2)-(0,MAX+.05*D2): REM EJE Y
390 T1=LI:V1=FNF(LI)
400 FOR T=LI TO LS STEP 5
410 VOL=FNF(T)
420 REM
430 REM DIBUJA LINEA
440 LINE (T1,V1)-(T,VOL)
450 T1=T
460 V1=VOL
470 NEXT T
480 INPUT R# :SCREEN 0,0,0
490 END

```

```

50 CLS
60 REM *****
*****
90 REM      METODO DE NEWTON RAPHSON.  FUNCION Y SU DERIVADA
      *
95 REM
100 DEF FN F(X)=EXP(-X)-X
110 DEF FN D(X)=-EXP(-X)-1
120 REM
130 REM
140 REM *****
*****
150 PRINT ***** METODO DE NEWTON RAPHSON *****
160 PRINT
170 PRINT
180 PRINT
190 INPUT * AFROXIMACION INICIAL DE LA FUNCION *;XR
200 INPUT * ERROR PORCENTUAL DE AFROXIMACION DE LA RAIZ *;ES
210 INPUT * NUMERO DE ITERACIONES *;IM
220 PRINT
230 PRINT
240 PRINT
250 FOR NI=1 TO IM
260 XN=XR-FN F(XR)/FN D(XR)
270 IF XN=0 THEN 300
280 EA=ABS((XN-XR)/XN)*100
290 IF EA<=ES THEN 340
300 XR=XN
310 NEXT NI
320 CLS:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT***** NO SE ENCONTRO RAIZ *****
330 NI=NI-1
340 FOR I=1 TO 14:PRINT:NEXT I:PRINT*****
*****
350 PRINT*                                     *
      *
360 PRINT*                                     *
      *
370 PRINT*      LA RAIZ QUE SE ENCONTRO ES:  *;XN;*
      *
380 PRINT*                                     *
      *
390 PRINT*      CON UN ERROR DE APROXIMACION *;EA;*
      *
400 PRINT*                                     *
      *
410 PRINT*      CON UN NUMERO DE ITERACIONES *;NI;*
      *
420 PRINT*                                     *
      *
430 PRINT*****
*****
440 PRINT*      *** **  **  **  **  **  **  **
450 PRINT*      *** **  *** **  *** **  *** **  *** **
460 PRINT*      *** **  **** **  **** **  **** **  **** **
470 PRINT*      *** **  **** **  **** **  **** **  **** **
480 PRINT*      *** **  **** **  **** **  **** **  **** **
490 PRINT*      **** **  **** **  **** **  **** **  **** **
500 PRINT*      **** **  **** **  **** **  **** **  **** **
600 PRINT*****
*****
700 END

```

```

1 REM PROGRAMA PARA CALCULAR MATRICES POR EL METODO DE GAUSS-JORDAN
10 CLS
20 PRINT "*****"
30 PRINT
40 PRINT "PROGRAMA PARA CALCULAR MATRICES POR EL METODO DE "
50 PRINT " "
60 PRINT "          GAUSS JORDAN "
70 PRINT "*****"
80 PRINT
90 PRINT "     DAME EL ORDEN DE LA MATRIZ  ":
100 INPUT N
110 DIM A(N,N+1)
120 M=N+1
130 CLS
140 FOR I=1 TO N
150 FOR J=1 TO M
160 PRINT " VALOR DE A("I","J") DE LA MATRIZ "
170 INPUT A(I,J)
180 NEXT J
190 NEXT I
200 FOR I=1 TO M: PRINT : NEXT I
210 PRINT " LA MATRIZ ORIGINAL ES:"
220 FOR I=1 TO N
230 FOR J=1 TO M
240 PRINT : "A("I","J")="A(I,J):
250 NEXT J
260 PRINT " B("I","J")="A(I,J)
270 NEXT I
280 GOSUB 300
290 PRINT Q:" LA SOLUCION DEL SISTEMA ES:"
300 FOR I=1 TO N
310 PRINT " x("I")="A(I,M)
320 NEXT I
330 PRINT
340 END
350 STOP
360 PRINT
370 PRINT
380 FOR I=1 TO N
390 FV=A(I,1)
400 REM DIVIDE LOS ELEMENTOS ENTRE EL PROF 10
410 FOR Z=1 TO M
420 A(I,Z)=A(I,Z)/FV
430 NEXT Z
440 REM ELIMINA LOS ELEMENTOS DE LA COLUMNA DEL PIVOTE
450 FOR K=1 TO N
460 IF K=1 THEN 510
470 CE=A(I,1)
480 FOR J=1 TO M
490 A(K,J)=A(K,J)-CE*A(I,J)
500 NEXT J
510 NEXT K
520 NEXT I
530 RETURN
540 END

```

```

10 CLS
20 PRINT
30 PRINT
40 PRINT
50 PRINT
60 PRINT
-----
70 PRINT
80 PRINT " METODO DE RUNGE KUTTA DE TERCER ORDEN PARA SOLUCION DE ECUACIONES
90 PRINT " DIFERENCIALES ORDINARIAS
100 PRINT "
110 PRINT " MARS UNAM, 90
120 PRINT "
-----
130 PRINT
140 REM "*****
150 A=(.17),1)/3 : B=(.1)^3
160 REM " - DEFINE AQUI TU FUNCION !
170 REM "
180 DEF FNF(X,Y)=A-B*((1-I)^2)
190 REM "
200 REM "
210 REM "
220 REM "
230 REM "*****
240 PRINT
250 PRINT " DAME LOS VALORES DE LAS CONDICIONES INICIALES " : INPUT " PARA X "
,X0: INPUT " PARA Y ", Y0
260 PRINT
270 INPUT " DAME EL VALOR DEL INTERVALO h " : ,H
280 PRINT
290 INPUT " (HASTA QUE VALORE DESEAS CALCULAR? " : ,XN
300 CLS
310 I=0
320 FOR X=X0 TO XN STEP H
330 K1=FNF(X,Y0)
340 K2=FNF(X+H/2, Y0+H*K1/2)
350 K3=FNF(X+H/2, Y0+H*K2/2)
360 K4=FNF(X+H, Y0+H*K3)
370 Y=Y0+H/6*(K1+2*K2+2*K3+K4)
380 PRINT TAB(10); " X="; INT(100*X)/100; TAB(25); " Y="; INT(Y0+100*Y)/100
390 I=I+1 : Y0=Y
400 NEXT X
410 END

```

```

1 REM *****
2 REM *
3 REM *
4 REM *
5 REM * PROGRAMA PARA EL CALCULO DEL REACTOR DE DOS ETAPAS
6 REM *
7 REM *
8 REM *
9 REM *****
10 CLS
20 REM ETAPA 1 * LLENADO *
30 DEF FN F11(T,NA,NB)=-K*NA*NB/V
40 DEF FN F12(T,NA,NB)=FB*CBO-B*NA*NB/V
50 REM
60 REM
70 REM ETAPA 2 * ESTADO ESTACIONARIO *
80 REM
90 DEF FN F21(T,NA,NB)=-K*NA*NB/V
100 DEF FN F22(T,NA,NB)=-B*NA*NB/V
110 VO=.15 : REM VOLUMEN INICIAL DEL SIST. (lts)
120 REM
130 REM
140 REM AHORA INTRODUCES LAS CONDICIONES INICIALES
150 REM
160 REM
170 PRINT " INTRODUCES LAS CONDICIONES INICIALES "
180 PRINT
190 K=3.34 : REM* CONSTANTE DE REACCION "
200 CAO=.0025 : REM* CONCENTRACION INICIAL DEL SISTEMA (mol/lit) "
210 VO=.15 : REM VOLUMEN INICIAL DEL SIST. (lts)
220 NAO=VO*CAO: REM MOLES DE A INICIALES
230 TO=0 : REM TIEMPO INICIAL DEL SISTEMA (min) "
240 INPUT " TIEMPO HASTA EL CUAL SE DESEA CALCULAR":X1
250 REM
260 FB=.001 : REM* FLUJO DE B QUE ENTRA AL SISTEMA Fb (lt/min) "
270 CBO=.0025 : REM CONCENTRACION INICIAL DE B EN FB (mol/lit)
280 NBO=0 : REM MOLES INICIALES EN EL TANQUE A t=0
290 VR=3 : REM* VOLUMEN MAXIMO DE OPERACION DEL SISTEMA V "
300 B=1 : REM RELACION ESTEQUIOMETRICA DE B
310 H=1 : REM* ENTRA EL PASO DE CALCULO PARA EL SISTEMA"
320 INPUT" ENTRA EL PASO DE IMPRESION ADECUADO ":PI
330 TR=VR/FB
340 NP=(X1-TO)/PI :REM CALCULA No IMPRESIONES
350 NC=PI/H :REM CAL. No de ITERACIONES
360 T=TO
370 NA=NAO
380 NB=NBO
390 CLS: PRINT:PRINT: PRINT:PRINT:PRINT
390 CLS: PRINT:PRINT: PRINT:PRINT:PRINT
400 PRINT" *****"
410 PRINT" *
420 PRINT" *
430 PRINT" * IMPRESION DE RESULTADOS:
440 PRINT" *
450 PRINT" * 1.- PANTALLA 2.- IMPRESORA
460 PRINT" *
470 PRINT" *
480 PRINT" *****"
490 INPUT F$

```

```

540 CLS
510 IF R#="1" THEN 620
520 LPRINT"*****"
530 LPRINT"  PARAMETROS DE MODELACION. REACTOR CON VOLUMEN VARIABLE
      "
540 LPRINT"
      "
550 LPRINT"  CONSTANTE DE REACCION=";K;"lt/mol*s";TAB(42);"VOLUMEN INICIAL  A
      =" ;V0;" lt*TAB(77);"s"
560 LPRINT"  CONCENTRACION      A  =" ;CA0;"mol/lt";TAB(42);"TEMPERATURA APROX
      ="20 +/- 1 *C";TAB(77);"s"
570 LPRINT"  CONCENTRACION      B  =" ;CB0;" mol/lt";TAB(42);"FLUJO AGREGADO DE B
      =" ;FB;"ml/min";TAB(77);"s"
580 LPRINT"
      "
590 LPRINT"*****"
600 LPRINT
610 LPRINT
620 PRINT
630 PRINT
640 PRINT
650 IF R#="1" THEN 690
660 LPRINT"      t(min)      Ca(mol/lt)      pH      Cb(mol/lt)      Vol.Reactor (lt
      )
670 LPRINT"
      "
680 LPRINT USING"      ###.0";T0;:LPRINT USING"      ###.0000";NA/V0;:LPRINT U
      SING"      ##.##"; LOG(NA/V0)/LOG(10)+14;:LPRINT USING"      0.00000";NB/V0;:LPR
      INT USING"      ##.##";V0
690 PRINT"      t(min)      Ca(mol/lt)      pH      Cb(mol/lt)      Vol.Reactor (lt)
700 PRINT"
710 PRINT USING"      ###.0";T0;:PRINT USING"      ###.00000";NA/V0;:PRINT USIN
      G"      ##.##"; LOG(NA/V0)/LOG(10)+14;:PRINT USING"      0.00000";NB/V0;:PRINT U
      SING"      ##.##";V0
720 FOR I=1 TO NP
730 FOR J=1 TO NC
740 GOSUB 950
750 NA=NA0+H/6*SL1
760 NB=NB0+H/6*SL2
770 T=T+H
780 NA0=NA
790 NB0=NB
800 NEXT J
810 IF R#="1" THEN 830
820 LPRINT USING"      ###.0";T;:LPRINT USING"      ###.00000";NA/V;:LPRINT USI
      NG"      ##.##";LOG(NA/V)/LOG(10)+14;:LPRINT USING"      0.00000";NB/V;:LPRINT
      USING"      ##.##";V
830 PRINT USING"      ###.0";T;:PRINT USING"      ###.00000";NA/V;:PRINT USING
      "      ##.##";LOG(NA/V)/LOG(10)+14;:PRINT USING"      0.00000";NB/V;:PRINT USING
      "      ##.##";V
840 NEXT I
850 IF R#="1" THEN 870
860 LPRINT"
      "
870 PRINT"
880 END
890 REM
900 REM
910 REM

```

```

920 REM
930 REM
940 REM
950 IF V=VR THEN 1050
960 V=V+FE+1
970 F.11=FN F11 T,NA,NB
980 F.12=FN F12(T,NA,NB)
990 F.21=FN F11(T+H/2,NA+H/2*K11,NB+H/2*K12)
1000 F.22=FN F12(T+H/2,NA+H/2*K11,NB+H/2*K12)
1010 F.31=FN F11(T+H/2,NA+H/2*K21,NB+H/2*K22)
1020 F.32=FN F12(T+H/2,NA+H/2*K21,NB+H/2*K22)
1030 F.41=FN F11(T+H,NA+H*K31,NB+H*K32)
1040 F.42=FN F12(T+H,NA+H*K31,NB+H*K32)
1050 SL1=(K11+2*K21+2*K31+K41)
1060 SL2=(K12+2*K22+2*K32+K42)
1070 REM
1080 RETURN
1090 K11=FN F21(T,NA,NB)
1100 F.12=FN F22(T,NA,NB)
1110 F.21=FN F21(T+H/2,NA+H/2*K11,NB+H/2*K12)
1120 F.22=FN F22(T+H/2,NA+H/2*K11,NB+H/2*K12)
1130 F.31=FN F21(T+H/2,NA+H/2*K21,NB+H/2*K22)
1140 F.32=FN F22(T+H/2,NA+H/2*K21,NB+H/2*K22)
1150 F.41=FN F21(T+H,NA+H*K31,NB+H*K32)
1160 F.42=FN F22(T+H,NA+H*K31,NB+H*K32)
1170 SL1=0.11+2*K21+2*K31+K41)
1180 SL2=(K12+2*K22+2*K32+K42)
1190 REM
1200 RETURN
1210 END

```

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- HIMMELBLAU AND BISHOP " Process Analysis and Simulation ", Wiley, 1968.
- 2.- LUYBEN. " Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers ", Mc Graw Hill, 1974.
- 3.- ZILL D. " Ecuaciones Diferenciales ", Mc Graw Hill, 1986.
- 4.- MARTINEZ G. " Cinética Química de Varias Reacciones ", Tesis UNAM FESC-1, 1989.
- 5.- CARNAHAN, LUTHER AND WILKES. " Applied Numerical Methods ", Wiley, 1969.
- 6.- RAMIREZ F. " Process Simulation ", Lexington Books, 1976.
- 7.- FRANKS R. " Modeling and Simulation in Chemical Engineering ", Wiley, 1976.
- 8.- LEVENSPIEL D. " Ingeniería de las Reacciones Químicas ", Reverté, 1968.
- 9.- ROSS S.L. " Ecuaciones Diferenciales ", Interamericana, 1968.
- 10.- RAINVILLE " Ecuaciones Diferenciales Elementales ", Trillas, 1969.
- 11.- CHAPRA Y CANALE " Métodos Numéricos para Ingenieros ", Mc Graw Hill, 1987.
- 12.- LUTHE, OLIVERA SCHUTS. " Métodos Numéricos ", Limusa, 1978.
- 13.- RIEDER AND BUSBY, " Introductory Engineering Modeling ", Wiley, 1986.