

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



METODOS MATEMATICOS APLICADOS AL
ANALISIS Y SIMULACION DE
REACTORES QUIMICOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

JORGE ALBERTO VILLALOBOS MONTALVO

1 9 7 9



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

... LAS TESIS 1929

AÑO M.T. 358

FECHA _____

PROG. _____

5 _____

~~358~~ 361

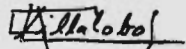


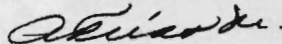
Jurado asignado originalmente según el tema

PRESIDENTE	<u>Pascual Larraza Smith</u>
V O C A L	<u>Martín Hernández Luna</u>
SECRETARIO	<u>Antonio Frías Mendoza</u>
1er. SUPLENTE	<u>José Luis Herce Vigil</u>
2do. SUPLENTE	<u>Raúl Macías Hernández</u>

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química, UNAM.

Nombre completo y firma del sustentante: Jorge Alberto Villalobos
Montalvo





Nombre completo y firma del asesor del tema: Antonio Frías Mendoza

El presente trabajo está especialmente dedicado a las cuatro personas que más quiero y a quien debo más. A mi madre: Dng. Rosa María Montalvo de Villalobos; a mi padre: Dng. Jorge Villalobos Ruiz; a mis abuelitas: Rosario Cárdenas Vda. de Montalvo y María del Carmen Ruiz Vda. de Villalobos.

Puesto que a muchísimas personas les debo tanto no podría olvidarlas nunca. A mis hermanos: Rosa María, Mapirol, Mapio, Leonor y Ricardo. A las familias Villalobos y Montalvo: Tíos, primos... A mis amigos y amigas: Moisés, Fernando, Jorge, Germán, Tordo, Carlos... Carmen, Martha Cecilia, Yiziel, Verónica, Martha Beatriz, Mariana, Tina... A las personas que faltan y que formaban una gran lista: mis maestros, compañeros; a los que directa o indirectamente participaron en la preparación, ejecución y revisión de esta tesis...

Más que una dedicatoria todos merecen mi eterna gratitud.

Villalobos

INDICE

INTRODUCCION.

I.- TEORIA DE DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA.

II.- DIMENSIONAMIENTO (Diseño).

III.- DINAMICA, ESTABILIDAD Y CONTROL.

IV.- METODOS DE OPTIMIZACION.

Apéndice 1. Referencias de Programas para Computadora.

Apéndice 2. Referencias Bibliográficas.

Apéndice 3. Nomenclatura.

INTRODUCCION.

Una de las áreas más fértiles para las matemáticas aplicadas - dentro de la ingeniería química es la de ingeniería de reactores químicos. Modelos matemáticos de todas las clases encuentran - - aplicación en esta área. Además, El diseño de reactores químicos es una actividad restringida al campo de la ingeniería química, siendo esta actividad la que más claramente diferenciaría al ingeniero químico de otros ingenieros. Un reactor químico es la parte medular de la industria de los procesos químicos, aquí se - le considerará aisladamente sin perder de vista esto.

La gran acumulación de información en el campo que nos ocupa, - el análisis de esta información mediante técnicas matemáticas cada día más complejas y sofisticadas, el empleo de calculadoras digitales de alta velocidad así como de analizadores analógicos e híbridos constituye un campo de estudio demasiado amplio, que parece alejarse cada día más de las expectativas de comprensión de los no especialistas. En principio, esto es resultado de la formación matemática del ingeniero químico, que aunque adecuada para ciertos propósitos no va más allá de lo estrictamente elemental. - Esto me ha inducido a escribir este breve tratado de Matemáticas, aplicadas a un tema muy particular, pero que es el que el autor - considera más rico en aplicaciones.

El presente trabajo tiene por objeto ilustrar métodos matemáticos de diversa especie, de diverso grado de complejidad (en la ma

yoría de los casos no elemental) y de comprobada eficacia, al problema de análisis y simulación matemática de reactores químicos. En las partes en que es necesario un conocimiento particular de algún tema no elemental y no enseñado comúnmente en la licenciatura este se expondrá brevemente o se remitirá al lector a la bibliografía más adecuada. Se observará que se pone un énfasis particular en los métodos numéricos e iterativos, en la estructura del desarrollo de los modelos y en las características físicas de los sistemas estudiados. Nunca se debe tratar de resolver una ecuación de representación si antes no se tiene una idea intuitiva de la forma de las soluciones, esto solo es posible si se conocen con detalle las características físicas del sistema, así que generalmente apuntaremos las más notables o determinantes.

1. Análisis y Simulación.

Por "análisis de reactores" entenderemos la aplicación de la información más adecuada al desarrollo de modelos matemáticos para el estudio particular en el área de la ingeniería de reactores.

El desarrollo del modelo matemático incluye:

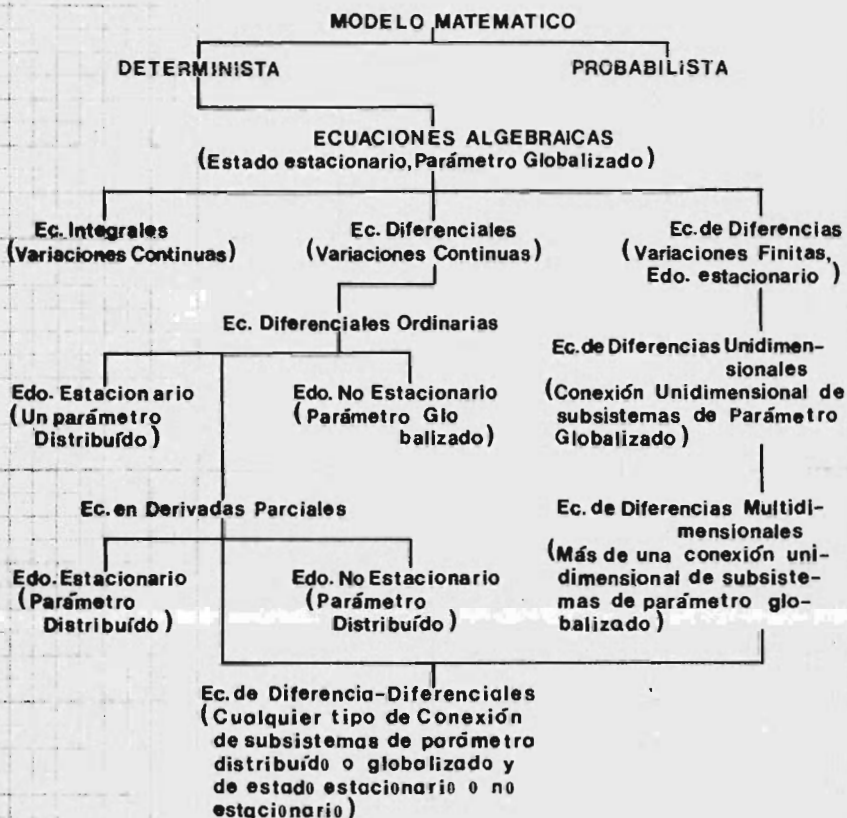
1. Formulación y definición de las variables y constantes.
2. Determinación de coeficientes o parámetros involucrados.
3. Formulación de la ecuación de representación.
4. Desarrollo de procedimientos para su solución.
5. Rango de validez y aplicabilidad. Limitaciones.

Por modelo se entiende la descripción matemática del proceso.

Los modelos pueden ser de los mostrados en el esquema (1). En dicho esquema, la resolución del tipo de modelo aumenta en grado de complicación conforme se desciende. Por supuesto "aumento de complejidad" no significa siempre "aumento de exactitud" respecto al proceso real.

En el esquema aparecen términos que necesitan ser comprendidos. Un modelo determinista fija la solución de un problema a valores específicos existiendo una clara relación causa-efecto, esto no sucede en los modelos probabilistas en los cuales no hay determinación causal y los valores que pueda tomar una variable no son específicos sino que dependen de una función de distribución (o densidad) de probabilidad. Un parámetro (término que usaremos en exceso) es una propiedad del sistema o sus alrededores a la que se puede asignar valores numéricos. La variación de parámetros físicos como T, P, C, etc. es continua y no discontinua; sin embargo, muchas veces podemos suponer que la variación es a saltos sin pérdida notable de información o generalidad, en estos casos es general el resultado de que mientras más pequeño tomemos un intervalo respecto a una coordenada, más nos aproximaremos al proceso real (Figura 1).

La diferencia entre un modelo de parámetro distribuido y uno de parámetro globalizado es esencialmente que en este último se ignoran las variaciones espaciales y las distintas propiedades y variables son homogéneas en el sistema considerado. Así, la supo



ESQUEMA 1⁺

⁺ HIMMELBLAU Y BISCHOFF (47)

sición de mezcla perfecta en un CSTR conduce a modelos de paráme-

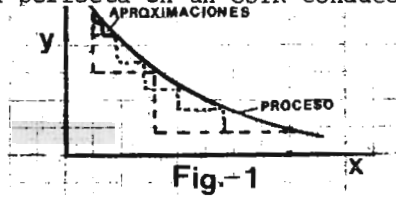


Fig.-1

tro globalizado y la consideración de gradientes radiales y axiales para la transferencia de masa y calor en un reactor de lecho fijo conduce a modelos de parámetro distribuido. Estado estacionario para una función ϕ significa que esta no depende del tiempo.

Por "simulación de reactores" entenderemos el estudio de estos o sus partes mediante manipulación de su representación matemática (modelo). Así, mientras el análisis nos provee del mejor modelo posible, la simulación moviendo parámetros o condiciones trata de obtener la mayor cantidad de información sobre el comportamiento del reactor. En vista de que la simulación requiere de una -- cantidad considerable de trabajo numérico es necesario el empleo de computadoras, necesario mas no indispensable (¡si contáramos -- con esclavos!) de aquí que se asocie generalmente el término "simulación" al de "computador". Para nosotros esta asociación (muy extendida) será "simulación digital", "simulación analógica" o -- "simulación híbrida", pero no "simulación" a secas.

Nos hemos basado para nuestras definiciones en Himmelblau y -- Bischoff (47) y en Crowe et al (21).

Ahora bien, ¿Cuál es la utilidad del análisis y simulación de un reactor químico? ¿ puede esto sustituir la información del -- equipo piloto? Aunque el análisis y simulación no pueden susti--

tuir la información experimental obtenida en equipo piloto los siguientes puntos clarifican su manifiesta utilidad:

1. Facilita el diseño y dimensionamiento tanto del reactor industrial como del reactor piloto, facilitando el proceso de escalamiento.
2. Ayuda a la predicción de efectos debidos a cambios en las condiciones de operación.
3. Es una herramienta fundamental en la optimización económica. Los estudios de optimización de plantas en operación son generalmente imposibles de llevar a cabo deteniendo la producción para experimentar sobre el equipo, más aún si no se sabe que sucederá. Por otra parte, sería posible ensayar en poco tiempo condiciones para las cuales el solo hecho de establecerlas llevaría un tiempo enorme.
4. Se pueden efectuar estudios de arranque o apagado y de cambios en los planes de operación, mantenimiento, etc.
5. Se pueden reproducir resultados con el fin de evaluar parámetros estadísticos tales como media, variancia, etc.
6. Proporcionan la base para estudios de Estabilidad. Sería, por ejemplo, imposible de efectuar en la práctica la explosión de un reactor, hecho relativamente fácil de simular.
7. Da la base para los estudios de control. Un reactor químico es un equipo difícil de controlar, no podríamos en ciertos casos permitir variaciones de temperatura mayores de 1°C , o variaciones de concentración de algunos mg de más (por ejem-

plo en productos farmacéuticos). Es necesario entonces un estudio exhaustivo de la dinámica del reactor que proporcione una base firme a los estudios de control.

8. La simulación es indispensable en ensayos de sensibilidad, mediante ella es fácil determinar que parámetros son más importantes que otros en diseño, estabilidad, control, etc.
9. El análisis y simulación conducirá siempre a una mayor certeza en los resultados de un proceso de escalamiento.
10. Permite la extrapolación de resultados cuando esto es posible y proporciona límites para la validez de esta extrapolación.

2. Estrategia de Análisis.

Existen tantas estrategias de análisis como autores hay, pero la mayoría de ellas coinciden en los siguientes puntos fundamentales:

1. Formular de manera clara y concisa el problema.
2. Hacer acopio de la información disponible seleccionando la más reciente y adecuada.
3. Descomponer y recomponer el objeto de estudio en partes más fáciles de analizar, observar interacciones y relaciones.

Por ejemplo, en el análisis de un reactor de lecho fijo se divide el problema en flujo del fluido (¿es importante la dispersión en tal dirección?); transferencia de masa y calor externa e intraparticular (¿presenta la partícula resistencia a la difusión

de reactivos y calor en su interior? ¿es esto significativo o puede despreciarse?), factores cinéticos y termodinámicos, etc. re-combinando los efectos tendríamos la vista del reactor, ese es el siguiente punto.

4. Integrar la nueva información y determinar relaciones entre las partes y del todo con cada una de las partes.
5. Análisis de las variables considerando sus relaciones, dependencias e interacciones.
6. Desarrollar el modelo matemático más adecuado.
7. Examinar las limitaciones y suposiciones implícitas del modelo. Fijar sus límites de validez.
8. Estimar parámetros ya sea experimental o teóricamente. La estimación es una teoría matemática completa y bien fundamentada, puede estudiarse con minuciosidad en Seinfeld y Lapidus (92).
9. Desarrollar el método de solución del modelo.
10. Aplicación del modelo interpretando resultados y obteniendo conclusiones. Comparar con datos experimentales o prácticos si se tienen disponibles.

Los puntos 2 y 7 merecen especial atención. Respecto del punto 2, debemos elegir un criterio adecuado para discernir qué información es mejor que otra. Un criterio acertado (pero no infalible) es preferir lo que provenga de los "monstruos sagrados": Aris, Amundson, Lapidus, Hlavacek, Luss, etc. Sería difícil creerle a alguien que le discuta a Aris sobre factores de efecti-

vidad, pero dado que todos podemos equivocarnos debemos tener -- otros criterios más objetivos. Un criterio es estudiar cuidadosa- mente la información y ver contra que se prueba; por ejemplo, se- tienen dos criterios de estabilidad uno probado con una reacción- de bajos efectos térmicos y otro que ha dado resultado comparado- contra datos industriales de la oxidación de naftaleno (una reac- ción muy agresiva) ¿Cuál preferiríamos?. Quizá el segundo, pero- sería posible que fuera un criterio excesivo o demasiado conserva- dor para el caso que estemos estudiando.

El punto 7 merece análisis detallado. Muchas veces la solu- ción de un modelo conduce a errores en la práctica porque no se - ha puesto especial cuidado en las limitaciones del análisis. Por ejemplo, se diseña para un determinado flujo con una ecuación de- terminada obteniéndose buenos resultados, en base a ello se em- plea el mismo modelo para una flujo menor para el que aparecen no- tablemente parámetros de dispersión no incluidos: Los resultados- serán erróneos. Otro ejemplo es el siguiente, supóngase que un - modelo particular no lineal ha sido linealizado en un cierto in- tervalo conduciendo a una magnífica representación de los datos - experimentales, pero ¿Qué puede suceder si se extrapolan los re- sultados y el proceso real está representado por la curva conti- nua de la figura 2?. En este caso es muy claro que se obtendrían errores considerables.

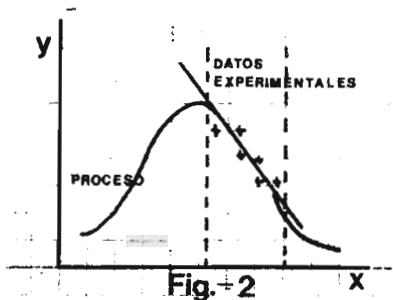
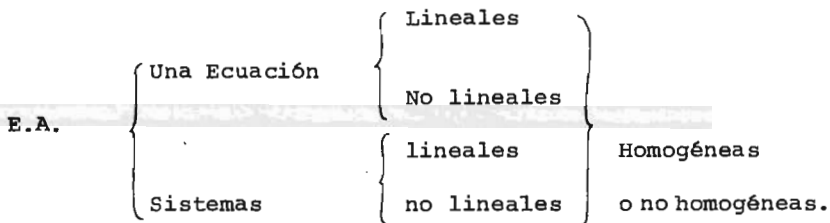


Fig. 2

3. Modelos.

En el esquema 1 se dió una primera clasificación de los modelos en deterministas y probabilistas. Debido a que hay diversas clasificaciones escogimos la única natural y que no conduce a ambigüedades: una clasificación en función de la estructura matemática del modelo. Tales son:

1. Ecuaciones Algebraicas. Estas se dividen en:



Una E.A. tiene la forma:

$$\prod_{i=1}^m (x - d_i) = 0$$

En la cual a m se le llama grado de la ecuación y a las d_i raíces. Ejemplo, ecuación de diseño para CSTR.

2. Ecuaciones Diferenciales Ordinarias. Pueden dividirse como -- las E.A. y además:

- a. Por su orden: $d^m y / dx^m$ donde m es el valor máximo.
- b. Por su grado: $(d^m y / dx^m)^m$ donde m es el valor máximo en la derivada que determina el orden.

La clasificación en lineal o no lineales depende solo de y . --

Una E.D.O. tiene la forma general:

$$\left[A(x) \frac{d^m y}{dx^m} \right]^a + \left[B(x) \frac{d^{m-1} y}{dx^{m-1}} \right]^b + \dots + \left[W(x) \frac{dy}{dx} \right]^w + \left[Z(x) y \right]^z = \alpha(x)$$

Ejemplo, descripción de estado transitorio en CSTR.

3. Ecuaciones en Derivadas Parciales ("diferenciales parciales"). Misma clasificación que E.D.O. Tienen la misma forma general de las ecuaciones anteriores si se cambia:

$$\begin{aligned} \frac{d^m y}{dx^m} &\rightarrow \frac{\partial^m y(x_1, x_2, x_3, \dots)}{\partial x_i^m} \\ A(x), B(x), \dots &\rightarrow A(x_1, x_2, x_3, \dots), B(x_1, x_2, x_3, \dots) \\ \alpha(x) &\rightarrow \alpha(x_1, x_2, x_3, \dots) \end{aligned}$$

Son de particular interés las ecuaciones de la forma:

$$\sum_{i=1}^m A_i \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} + \sum_{i=1}^m B_i \frac{\partial u}{\partial x} + C u + D = 0$$

Debido a que aparece frecuentemente (ecuación de difusión, modelo de dispersión, Modelo Bidimensional de FBCR, etc.) por ello se les ha tipificado como sigue:

- Tipo Elíptico: Todos los A_i no son cero y tienen el mismo signo.
- Tipo hiperbólico: Todos los A_i no son cero y tienen, con una excepción, el mismo signo.
- Tipo parabólico: si un A_i es cero y los demás no y tienen el mismo signo, y los B_i no son cero todos.

Si A_i, B_i, C, D son funciones la clasificación depende del punto particular que se considere y carece de utilidad excepto para definir condiciones frontera.

Ejemplo, estado transitorio de un reactor tubular.

4. Ecuaciones de Diferencias. Se clasifican igual que las E.A. agregándose además: si son unidimensionales o multidimensionales y por sus coeficientes (variables o constantes).

El grado es el de la diferencia de mayor orden. La forma funcional general es:

$$\underline{y}(x_{k+1}, u_{k+1}, \dots) = \underline{f} [x_k, u_k, \dots, \underline{x}(x_k, u_k, \dots), \underline{y}(x_k, u_k, \dots)]$$

(La línea inferior indica "MATRIZ").

Ejemplos, estado estacionario de baterías de CSTR, estado estacionario de modelos celulares de FBCR, Ecuación de Leonardo de Pisa (generadora de los números de Fibonacci).

5. Ecuaciones de diferencia-diferenciales. Se clasifican como las E.D. y las ecuaciones de diferencias ya que son una especie híbrida de ellas. Su forma funcional general es:

$$\sum_{i=1}^n A(x_1, x_2, \dots) \frac{\partial^{\alpha} y(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_i} + \dots = \underline{f} + \underline{x}$$

(Las derivadas parciales pueden ser ordinarias).

Ejemplo, estado no estacionario de baterías de CSTR.

6. Ecuaciones integrales. Según su tipo pueden ser:

a. Ec. de Fredholm de primera clase: $f(x) = \int_a^b K(x,t) \varphi(t) dt$

b. Ec. de Fredholm de segunda clase: $\varphi(x) = f(x) + \lambda \int_a^b K(x,t) \varphi(t) dt$

c. Ec. de Volterra de primera clase: $f(x) = \int_a^x K(x,t) \varphi(t) dt$

d. Ec. de Volterra de segunda clase: $\varphi(x) = f(x) + \lambda \int_a^x K(x,t) \varphi(t) dt$

e. Se agrega cuando es posible:

Tipo convolutorio $f(x) = F(x) + \int K(x-u) f(u) du$

Tipo de límites de integración

variables o constantes
singulares ($\infty, -\infty$, etc.)
no singulares (finitos)

Nota. Las integrales pueden ser múltiples:

$$\iiint \dots K(u, t, \dots) y_1(u) y_2(u) \dots du dt \dots$$

Ejemplos, transformadas integrales (sección 1.2), ecuaciones de transferencia de calor (2.159).

7. Ecs. Integro-Diferenciales. Se clasifican, separando la parte integral de la diferencial, como las ecuaciones que la forman. La forma funcional general es:

Forma general de E.D. = forma general de una E.I.

Ejemplos, ecuación de transferencia de calor con flujo de calor variable y estado no estacionario, cinética de redes reaccionantes complejas, por ejemplo:

$$\begin{aligned} \underline{A}(x) &\overset{k(x, x')}{\rightleftharpoons} \underline{A}(x') \\ &\underset{R(x', x)}{\leftarrow} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = -f(x)c(x, t) + \int_a^t k(x, x')c(x', t) dx'$$

$$f(x) = \int_a^t k(x, x') dx'$$

Otra clasificación de modelos útil pero ambigua es respecto al origen de los modelos (Himmelblau y Bischoff (47)). Ambigua porque dos teorías diferentes pueden llevar al mismo modelo. Entre otros el origen de los modelos es:

1. Fenómenos de Transporte.
2. Balance de Población.
3. Método de Momentos.
4. Método Variacional.
5. Método de Teoría de Gráficos.
6. Teoría de Probabilidad.
7. Etc., Etc.

Un método basado en la teoría de probabilidad no forzosamente conduce a un modelo probabilista ; puede originar un modelo deter-

minista! La suposición contraria está muy extendida.

Al tratarse de modelos matemáticos (los únicos plausibles para nuestros propósitos) se tienen dos características importantes:

1. Que al formular el modelo se cumple eso que dijera Humpty - - Dumpty a Alicia: "Cuando digo una palabra, significa lo que - quiero que signifique, ni más ni menos" (Lewis Carroll). Al formularse el modelo significa lo que significa matemáticamente, ni mas ni menos.
2. Que siempre es más fácil plantear un modelo matemático que represente estrictamente el proceso real ¡que resolverlo!

4. Modelos y Ecuaciones Diferenciales.

Los modelos que más emplearemos se basan en la teoría de los - fenómenos de transporte y en la teoría de balances de población - (que tiene mucho que ver con la estadística y la probabilidad). - Las ecuaciones resultantes en la mayor parte de los casos son - - ecuaciones diferenciales; ahora bien, ¿tienen alguna ventaja espe- cial este tipo de ecuaciones respecto a las demás? ¿No sería pre- ferible elaborar modelos a base solo de ecuaciones algebraicas, - mucho más fáciles de resolver? Los métodos de solución de ecua- ciones algebraicas son sencillos y bien conocidos, no así los de- ecuaciones diferenciales, las razones para preferir a éstas últi- mas son:

1. Las leyes Fisicoquímicas son válidas para elementos diferen- ciales de un sistema y las condiciones límite del sistema glo

bal son generalmente conocidas. Esto puede parecer trivial, pero abundan los ejemplos en que esto no es así: en mecánica cuántica no puede reducirse un sistema para que forme un "Diferencial"; en relatividad general se suponen las condiciones límite de la ecuación de campo (Universo cerrado sin límites, en expansión y generando sus propias singularidades).

2. Permiten fijar de modo definitivo la forma de la relación entrada-salida del sistema bajo análisis. Una ecuación algebraica se obtiene:

- a. Como correlación empírica.
- b. Como descripción de un proceso estacionario y estable.

Queda el problema de ¿Qué garantiza que la forma escogida polinomial, exponencial, etc. sea la correcta? Una forma exponencial puede ser aproximada (serie de Taylor) por un polinomio, no podríamos saber si se trata de un proceso "Exponencial" o "Polinómico". Por otra parte, nos queda el problema de representar sistemas dinámicos: su desarrollo, evolución, respuesta a estímulos, estabilidad, etc. Para la ecuación algebraica el sistema permanecerá ahí, estático e inmutable, por los siglos de los siglos.

3. Permiten fijar el número de parámetros o coeficientes que es necesario incluir en una descripción. Imaginemos un sistema que obedece al polinomio sencillo: $y = a + b x$

en un intervalo $[a', b']$, en el intervalo siguiente $[b', c']$ como que el ajuste ya no es tan bueno y la representación debe modifi-

carse: $y = a + bx + cx^2$

Esto podría seguir sucediendo, pero ¿significan algo los coeficientes? Posiblemente sólo son un truco para que el sistema marche por la senda, pero el sistema ¡es independiente de nuestras imposiciones! Si con argumentos de esta especie se han atacado modelos como el LHHW de: manifiesta utilidad, fundamentos teóricos y prácticos poderosos, etc. (Entre los etc. LH son ambos premio Nobel): que no se hará con otros, y con razón. (Ver Levenspiel -- (66)).

4. Si bien las técnicas de resolución de ecuaciones diferenciales no son sencillas, son menos complejas que las de modelos más elaborados como ecuaciones integrales e integrodiferenciales.

Termina aquí, por el momento, la apología de las E.D. pero a lo largo del presente trabajo se refinará lo dicho.

5. División del Análisis y Simulación de Reactores Químicos.

El presente trabajo se ha dividido de la siguiente forma:

1. Teoría de Distribución de Tiempos de Residencia.
2. Dimensionamiento (Diseño).
3. Dinámica, Estabilidad y Control.
4. Métodos de Optimización.

Cada capítulo tiene objetivos particulares:

1. Entender el fenómeno Físico de flujo de fluidos. Con este Estudio se espera la comprensión de parámetros útiles en diseño

y las limitaciones particulares de cada modelo.

2. Conociendo las características del flujo de reactivos en el reactor se introducirán los efectos de transferencia de masa y calor que acompañan a la reacción química. Esto nos permitirá dimensionar el reactor y comprender claramente las limitaciones de este diseño.
3. Los estudios de Dinámica nos permitirán predecir el comportamiento del reactor abandonado a su suerte: como responde a -- cambios de concentración y/o temperatura, fenómenos de encendido y apagado, etc. La Estabilidad dará las herramientas -- necesarias para saber si el reactor funcionará con buena educación, esto es, socialmente bien comportado. El control -- (teoría Matemática) será necesario para asegurarnos que el -- reactor se comporte bien.
4. La Optimización nos ayudará a sacarle el mayor partido posible al reactor: tanto Económica como funcionalmente.

Estos objetivos particulares están englobados en un objetivo -- general: aprender la base de las matemáticas aplicadas necesarias en Ingeniería de Reactores. Este es un programa exigente puesto -- que hasta del método más sencillo es posible escribir un amplio -- tratado. Sin embargo, a partir de unos cuantos principios básicos es posible desarrollar (con imaginación y ganas) un cuerpo poderoso de teoría útil: esto trataremos.

El trabajo se ha dividido (arbitrariamente) porque de alguna -- forma tiene que presentarse; pero, el funcionamiento del reactor-

es único, lo adecuado sería ver todo simultáneamente y sin sobreposiciones, aunque sí con interacciones. Esto equivaldría a escribir un libro de formato común con un número grande de hojas in finitamente delgadas, tan delgadas que fueran transparentes. En tonces debería leerse todo simultáneamente y sin sobreposiciones, por supuesto no es posible hacer esto: pero podemos empezar a acu mular la información para formar mentalmente tal libro.

Esta división del trabajo, puesto que se ha dividido una unidad indisoluble, debe ser arbitraria: pero desde mi punto de vista es pedagógicamente la mejor; la cuestión es cuanto tiempo se necesitaría para cubrir todos los aspectos, aquí solo estamos interesados en las matemáticas aplicadas a tres tipos particulares de reactores: CSTR, reactor tubular y FBCR.

6. Estructura del Diseño de Reactores.

Carberry (15) esquematiza con claridad dos extremos del diseño de reactores:

1. Diseño del reactor ideal (Figura 3).
2. Diseño tradicional de reactores (Figura 4).

El enfoque 1 se ha llamado "a Priori", es decir, solo un diseño matemático. Este diseño, aún para las modelos más exigentes, se desviará del comportamiento del reactor (en el momento actual). Quizá en el futuro los modelos, sus parámetros y los métodos de solución están en tal grado de avance o precisión que el diseño a priori daría resultado.

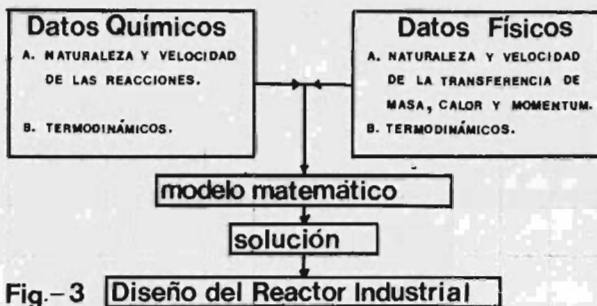


Fig.-3 **Diseño del Reactor Industrial**

En el momento actual es necesario obtener experimentalmente -- una gran cantidad de parámetros. ¿Por qué no hacer todo experimentalmente? Este es el enfoque 2, "a posteriori". Requiere de mucho tiempo, dinero y paciencia para realizar actividades innecesarias.



Fig.-4

Existente una versión moderada de este enfoque:

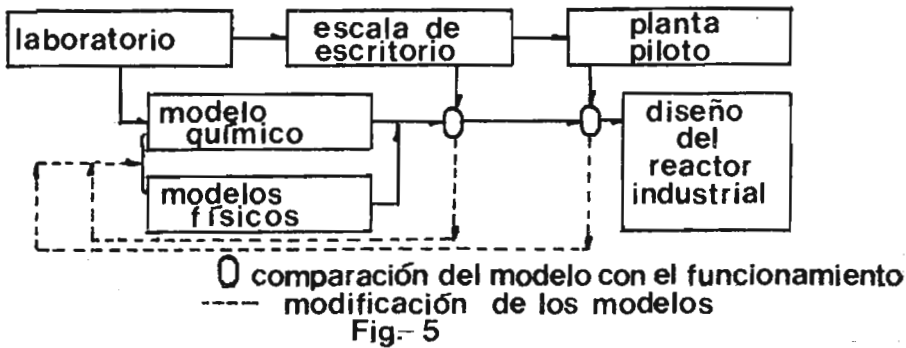
Equipo piloto Escalamiento → Equipo Comercial

El proceso de escalamiento se cataliza mediante una "técnica de escalamiento". Cada magnitud tiene asociada una magnitud escalada, por ejemplo:

$$R' = \lambda R$$

$$c^{-b/\tau'} = \lambda^{-2} c^{-b/\tau}$$

(Johnstone y Thring (56)); λ es un factor que proviene del cambio de dimensiones. El problema es que los reactores químicos -- son muy reacios a seguir "similitudes", el reactor industrial -- no tiene por qué seguir ejemplos. Esto parecería justificar el -- enfoque 2 como bueno, no es así por lo que se ha dicho sobre él -- y ¡por lo que se ha dicho sobre el análisis y simulación! Queda -- pues un tercer enfoque que aprovecha las ventajas de los anteriores (Figura 5).



En este enfoque tanto la experimentación como el análisis y la simulación jugarán un papel primordial.

7. Nomenclatura.

En el apéndice 3 se reúne una parte de la nomenclatura. Se ha tratado de usar la más común en Ingeniería de reactores.

Cuando aparezca alguna variable que no se encuentra en tal lista es porque ésta se ha definido en el lugar adecuado. Esto sucederá con frecuencia con los subíndices y signos especiales. También sucederá que alguna letra signifique más de una cosa, esto no se debe a falta de imaginación sino al criterio de unificación y en parte a la costumbre; sería imposible dejar de poner K a la constante de equilibrio termodinámico por el hecho de que en la literatura de teoría de control sea siempre la ganancias proporcional, o viceversa.

I.- TEORÍA DE DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA.

1.1 Funciones de Distribución de Edad. Transformada Z. Efectos de Micromezclado y Macromezclado.

En la mayoría de los textos sobre Ingeniería de reactores se introducen las funciones de Distribución de Edad de los elementos de fluido en el reactor con el uso de trazadores. Un trazador es una sustancia inerte que de algún modo puede reconocerse del flujo que circula por el tanque; así, son trazadores algunas sustancias radiactivas, coloreadas o con alguna propiedad física medible y específica. El hecho de hacer este tratamiento es muy útil no solo teóricamente, sino también experimentalmente como se verá a lo largo de este capítulo. Sin embargo, trabajaremos diferente e introduciremos las funciones de distribución de edad en base a un sistema reactivo polimérico: no se necesita nada más.

El tiempo de residencia de un elemento de fluido es el tiempo que transcurre desde el instante en que el elemento entra en el recipiente hasta que lo abandona. La edad de un elemento de fluido en un determinado instante es el tiempo transcurrido entre la entrada del elemento al reactor y el instante considerado (Dankwerts (27)). Consideraremos primeramente un tanque agitado, o sea en proceso por lotes.

Es claro que en él la distribución interna de edades de los elementos del fluido $I(t)$ es igual para todos los elementos, claro, si el tanque se llenó instantáneamente.* Si existiera un sis-

* O si $t = 0$ después del llenado.

tema reactivo polimérico tal que solo un monómero reacciona y crece, ¡sólo uno!, si en algún momento sacáramos la cadena formada - su longitud nos indicaría el tiempo que lleva el monómero reaccionando, en nuestro caso el tiempo de residencia interno de los elementos de fluido.

Si metiéramos nuestro monómero teórico a que forme una cadena en un CSTR sucederían cosas interesantes. En primer lugar podría ser que siguiera el camino más corto entre la entrada y la salida del tanque (cortocircuito), la cadena que formaría sería muy pequeña. Podría suceder también que el tanque estuviera mal agitado de modo que tuviera regiones estancadas (muertas) y el monómero quedara en ellas; si suponemos una ausencia total de fenómenos de transporte entre la región estancada y la activa, el monómero teórico crecería hasta mas no poder y así se quedaría: formando una cadena en la región estancada. Esto no sucede, si no existieran efectos de transferencia ¿cómo llego ahí el monómero? Entonces llegará y se quedará solo un tiempo más largo que el promedio de los tiempos internos de residencia, esto es:

$$\chi > \bar{t} \quad (1.1)$$

El tiempo medio de residencia es sencillamente:

$$\theta = \bar{t} = \frac{V}{F} \quad (1.2)$$

Imaginemos una alcancía con una ranura grande en la que se ha hechado 20 ¢, ahora agitamos la alcancía con la ranura hacia abajo esperando que salga el veinte. Existe una probabilidad finita, aunque muy pequeña, que el veinte quedara ahí eternamente: esto -

le podría suceder a nuestro monómero teórico, así formaría una cadena infinita. Afortunadamente hay limitaciones termodinámicas que limitarían el crecimiento. Por último, podría ser que el monómero siguiera el camino de cortocircuito pero sin encontrar a nadie con quien reaccionar, saldría tal cual; a esto lo llamaremos "Bypass completo".

Los efectos que hemos discutido con nuestro monómero teórico se ilustran en la figura 1.1.

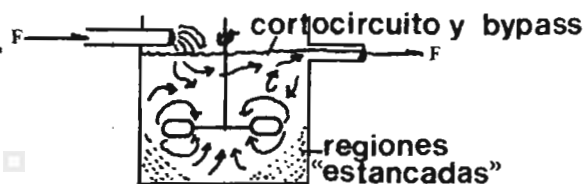


Fig.- 1.1

Desafortunadamente no contamos con tal monómero que entre y -- forma una sola cadena ;la cinética de la polimerización no funciona de tal modo!. Aunque no lo haga así es interesante, **sobre todo** las matemáticas del problema son interesantes. Consideremos **el sistema:**



Sin etapas de terminación como recombinación o desproporción. La velocidad de reacción en cada etapa está dada por:

$$r_n = k_n C_{n-1} m \quad (1.4)$$

Siguiendo a Seinfeld y Lapidus (92) introducimos las variables:

$$C_n^* = \frac{C_n}{C_0} \quad b = -\ln \frac{C}{C_0} \quad (1.5)$$

y si τ_0 es la velocidad de desaparición de C. entonces:

$$\frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{dC_1^*}{db} e^b \quad (1.6)$$

Obteniendo:
$$\frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1} = 1 - \frac{k_2}{k_1} C_1^* e^b \quad (1.7)$$

y siguiendo el procedimiento para las siguientes etapas se llega a la relación general:

$$\frac{dC_{k+1}^*}{db} = \frac{k_2}{k_1} (C_k^* - C_{k+1}^*) \quad k = 2, 3, \dots \quad (1.8)$$

Una ecuación diferencial de diferencias. En una sección siguiente trataremos el tema de transformadas integrales, la transformada de Laplace es una muy familiar, no tan familiar como la transformada Z que introduciremos a continuación. Definimos la transformada Z de una función por:

$$\mathcal{Z}\{F_k\} = f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} F(kz) z^{-k} \quad (1.9)$$

Su nombre tiene que ver con las funciones zeta de Riemann. Una tabla de transformadas Z y de sus propiedades se puede ver en Seinfeld y Lapidus (92). Si aplicamos la transformada a (1.8):

$$\begin{aligned} F(k+z) &\xrightarrow{\mathcal{Z}} z f(z) - z F(0) \\ C_k^* &\xrightarrow{\mathcal{Z}} \bar{c}^*(z) \end{aligned}$$

Obtenemos:

$$\frac{d\bar{c}^*}{db} + \frac{k_2}{k_1} \frac{(z-1)}{z} \bar{c}^* = e^{-b} \quad (1.10)$$

que puede ser resuelta para \bar{c}^* con técnicas comunes; la constante arbitraria resultante se evalúa a partir de las condiciones iniciales. El resultado es:

$$\bar{c}^* = e^{-t} \left[\frac{\exp\{[(k_2/k_1)/\theta] - [(k_2/k_1) - 1]t\} - 1}{[(k_2/k_1)/\theta] - [(k_2/k_1) - 1]} \right] \quad (1.11)$$

Invirtiéndolo (1.11) y corriendo la constante de la transformada i en una unidad se obtiene la solución:

$$\frac{c_k}{c_0} = c_k^* = \frac{(k_2/k_1)^{i-1} e^{-t}}{(i-1)!} \int_0^t e^{-[(k_2/k_1) - 1]b} b^i db \quad (1.12)$$

Esto nos proporciona la distribución de pesos moleculares para el caso de un reactor discontinuo (Fig. 2.3).

Supongamos por el momento que es posible relacionar la distribución de pesos moleculares con alguna función de distribución de edad. Por supuesto no podemos hacer medidas de $I(t)$ a menos que agujeráramos el tanque reactor, entonces definimos la función de distribución de edades a la salida $E(t)$ que conoceremos por distribución de tiempos de residencia, RTD. Entonces sólo es necesario relacionar $I(t)$ con $E(t)$, la relación (y otras más) se encuentran en Levenspiel y Bischoff (67):

$$E(t) = -\theta \frac{d}{dt} I(t) \quad (1.13)$$

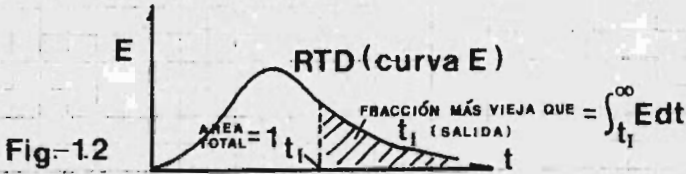
A partir de ambas se define la función de intensidad $\lambda(t)$ que es la fracción de fluido de edad t que no abandonará el tanque en un tiempo $t + \Delta t$; es decir:

$$\lambda(t) = \frac{1}{\theta} \frac{E(t)}{I(t)} = -\frac{d}{dt} [\ln \theta I(t)] \quad (1.14)$$

Se acostumbra normalizar las funciones de distribución así:

$$\int_0^{\infty} (\text{función de distribución}) dt = 1 \quad (1.15)$$

y se les interpreta como se ve en la figura 1.2. Estas funciones nos serán muy útiles en secciones posteriores.



Si podemos relacionar la RTD con la distribución de pesos moleculares (mwd) habremos triunfado. Esto solo lo haremos cualitativamente, pero modelos cuantitativos pueden verse a partir de las referencias que se dan en Ray y Laurence (86), o también hojeando el Journal of Polymer Science.

La mwd para el caso discontinuo, con todas las moléculas teniendo el mismo tiempo de residencia se ve en la figura 1.3. Cualquier dispersión en los tiempos de residencia causará una dispersión en la mwd. En el caso del CSTR la concentración de monómero es estacionaria y está en un nivel más bajo que en el que debiera estar para las condiciones de alimentación iguales, en el caso discontinuo.

Por supuesto el tipo de polimerización debe afectar la mwd:

El inicio, la propagación, la terminación, la vida del polímero -

activo, la transferencia de la cadena, etc. son los factores a -- considerar. Entonces seguiremos con la reacción del tipo (1.3) - correspondiente a la adición, con inicio muy rápido y vida larga - del polimero activo.

Exageraremos los efectos del flujo no ideal:

1. Si exageramos el corto circuito entonces habrá una tendencia de la mwd hacia la derecha achatándose.
2. Si exageramos la existencia de regiones estancadas la mwd mostrará una Joroba bien delineada.
3. El Bypass completo acortará notablemente la distribución.

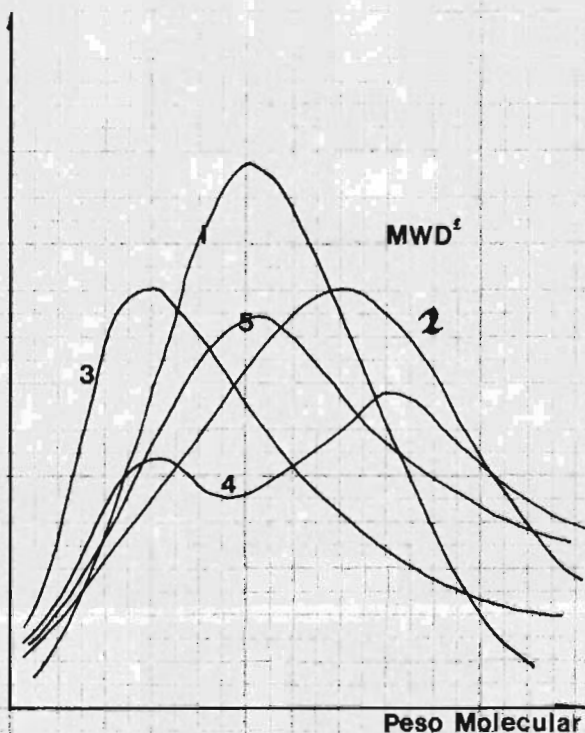
Esto se ve en la figura 1.3.

En esta sección solo tratamos tanques agitados, es solo una in troducción al tema, los tópicos presentados se ampliarán a conti- nuación. Por ejemplo, faltan conceptos importantes como la curva C y la curfa F y su relación con la RTD. Como esto tiene que ver con trazadores se introducirá posteriormente.

Como se verá, la forma de la RTD es una indicadora de la canti- dad de no idealidad en el flujo, esto se observa en las figuras - 1.4 y 1.5.

Hasta ahora hemos considerado la no idealidad en el flujo debi do sólo a efectos de macromezclado. Dos efectos de micromezclado son importantes: el grado de segregación y la premura del mezcla

% de R



R = rendimiento

1 REACTOR DISCONTINUO

2 CSTR

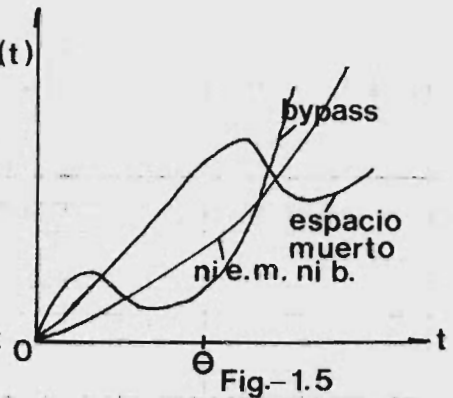
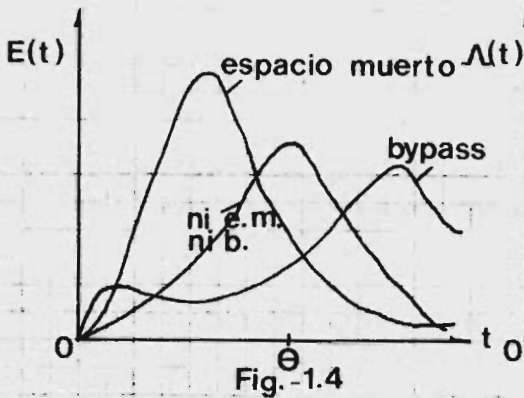
3 BYPASS

4 REGIONES ESTANCADAS

5 CORTOCIRCUITO

FIG.-1.3

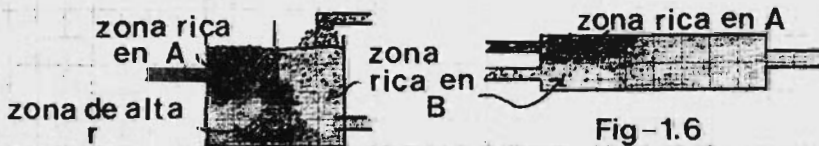
[†] DENBIGH (31)



do. Un fluido en el cual las moléculas individuales son libres de moverse chocar y coalescer con todas las demás se denomina microfluido y no exhibe segregación (mezcla máxima). Por otra parte, si el fluido está formado por paquetes de 10^{12} - 10^{18} moléculas se denomina macrofluido y exhibe segregación completa.

El grado de segregación afecta únicamente a CSTR y a cinéticas no lineales.

La premura del mezclado afecta la distribución de productos en redes reaccionantes complejas. Lo que se entiende por esto se muestra en la figura 1.6.



Este efecto se procura evitar siempre con el diseño del reactor y tiene importancia solo en reacciones muy rápidas, los remedios son entonces:

1. Un mezclado vigoroso.
2. Dispersión de un reactivo en otro de la forma más fina posi--

ble.

3. Retardar la reacción.

En la mayoría de las polimerizaciones, para efectos de premura de mezclado muy marcados, el efecto sobre la m_w es hacerla tender un poco hacia la derecha achatándola. Los efectos de segregación pueden llegar a ser muy importantes y se estudian con detalle en (2.1.3) para casos generales.

1.2 Evolución de la función de distribución de Edad. Transformadas integrales. Funciones Generalizadas.

En la sección anterior se introdujeron las definiciones de RTD y funciones relacionadas en el estado estacionario. Si las condiciones de proceso se alteran la RTD evolucionará de alguna manera a nuevos valores, en esta sección estamos interesados en la descripción matemática de esa variación. El modelo considerado admite solución analítica mediante uno de los métodos más poderosos de las matemáticas operacionales: Las transformaciones integrales; consideraremos estas con algún detalle.

Consideremos por simplicidad un CSTR en estado no estacionario con:

$$\bar{\Psi} = I(\alpha) \quad (1.16)$$

$$\bar{\Psi}_{\text{salida}} = E(\alpha) \quad (1.17)$$

$$\bar{\Psi}_{\text{entrada}} = 0 \quad (1.18)$$

siendo α la EDAD. Si el volumen total es constante:

$$\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \alpha} = \frac{1}{V} (F_E \bar{\Psi}_E - F_S \bar{\Psi}_S) \quad (1.19)$$

Los subíndices E y S se refieren a "entrada" y "salida" respectivamente. La ecuación (1.19) se convierte en:

$$\frac{\partial I}{\partial t} + \frac{\partial I}{\partial \alpha} = \frac{1}{\theta} [\delta(\alpha) - E] \quad (1.20)$$

para el caso más general. Si el tanque está perfectamente mezclado: $I(t) = E(t)$. Hemos escogido una entrada de tipo impulso, pero esta puede tener cualquier forma. Para el caso de mezcla perfecta (1.20) se transforma en:

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{1}{\theta} [\delta(\alpha) - E] \quad (1.21)$$

cuya condición inicial corresponde a una RTD inicial determinada:

$$E(\alpha, t)|_{t=0} = E_0(\alpha) \quad (1.22)$$

La solución de (1.21) puede efectuarse por métodos de transformadas integrales pero se requiere algún conocimiento sobre funciones generalizadas. Consideremos por ejemplo la función:

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < t_1 \\ 1 & t > t_1 \end{cases}$$

Puede ponerse como función generalizada en la forma:

$$f(t) = U(t - t_1)$$

y la hemos llamado "entrada de escalón". Las funciones generalizadas tienen propiedades de derivación e integración particulares.

Consideremos el proceso de solución de una ecuación diferencial por el método de transformadas integrales (figura 1.7).



Fig.-1.7

como se ve, la ecuación diferencial es " reducida " a otro tipo - de ecuación cuya solución es más sencilla. El proceso se ve am- pliamente facilitado por la existencia de gran cantidad de tablas de transformadas junto con sus propiedades fundamentales. Defini- remos como $g(\alpha)$ transformada integral de $f(t)$ mediante el ker- nel $K(\alpha, t)$ a la relación:

$$g(\alpha) = \int_a^b f(t) K(\alpha, t) dt \quad (1.23)$$

tenemos entonces una infinidad de transformadas y una infinidad - de límites de integración. Representan particular interés. los- siguientes cuatro tipos:

1. Transformada de Fourier:

$$g(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\alpha t} dt \quad (1.24)$$

2. Transformada de Laplace:

$$g(\alpha) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-\alpha t} dt \quad (1.25)$$

3. Transformada de Hankel:

$$g(\alpha) = \int_0^{\infty} f(t) t J_m(\alpha t) dt \quad (1.26)$$

en la cual J_m es la función de Bessel de la. clase de orden m .

4. Transformada de Mellin:

$$g(\alpha) = \int_0^{\infty} f(t) t^{\alpha-1} dt \quad (1.27)$$

Los cuatro tipos tienen especial interés en teoría de ecuacio- nes diferenciales. La transformada de Laplace además de ser la - más útil y ampliamente usada presenta un gran número de aplicacio

nes adicionales, por ejemplo en la teoría de control. La transformada de Hankel presenta utilidad especial en la solución de ecuaciones del tipo de Bessel:

$$x^2 y'' + x y' + (x^2 - m^2) y = 0 \quad (1.28)$$

que aparece frecuentemente en problemas de reacción con difusión - en catalizadores porosos; además, tiene especial interés en la generación de funciones de Green. Un estudio detallado sobre matemáticas operacionales puede verse en Churchill (26).

La solución de (1.21) obtenida por Hulburt y Katz (54) mediante transformadas de Fourier es:

$$\bar{F}(\alpha, t) = e^{-t/\theta} \bar{F}_0(\alpha - t) + \frac{1}{\theta} e^{-t/\theta} [\bar{U}(\alpha) - \bar{U}(\alpha - t)] \quad (1.29)$$

es útil notar que si $t \rightarrow \infty$ entonces:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{F}(\alpha, t) = \frac{1}{\theta} e^{-t/\theta} \quad (1.30)$$

La solución para un sistema general con $\bar{F}(t) \neq I(t)$ necesita - el conocimiento de las formas funcionales de ambas, ya que si hay acumulación de materia en el tanque no se cumple la relación:

$$\bar{F}(t) = -\theta \frac{d}{dt} I(t) \quad (1.31)$$

Esta relación puede introducirse para obtener aproximaciones como hacen notar Cha y Fan (23) y en casos especiales; por ejemplo - si la acumulación de materia no es notoria.

1.3 Modelos Combinados (6 de Parámetro Múltiple).

Los modelos combinados son arreglos en serie y/o paralelo de flujo en pistón, CSTR con mezcla perfecta, regiones estancadas y bypass completo. Expondremos en detalle los modelos Cholette-Cloutier (25) y Chiang-Cholette (24) debido al gran valor Heurístico que poseen. Gran cantidad de modelos de parámetro combinado se encuentran descritos en Levenspiel y Bischoff (67), tomaremos unos cuantos de ellos y haremos una generalización funcional muy útil y poderosa. Como hemos dicho, nuestro principal objetivo es tener una cierta cantidad de modelos útiles en diseño.

El modelo Cholette-Cloutier queda ilustrado por la figura 1.8.



Se observa que no hay transferencia de masa (ni calor) entre la región muerta y la región activa, esto es una seria limitación impuesta al modelo. Supongamos ahora que en un momento dado $t=0$ se inyecta un trazador inerte en el sistema estando este en estado estable. El balance de trazador en la región activa:

$$V_1 \frac{dC_1}{dt} = F_1 C_0 - F_1 C_1 \quad (1.32)$$

Como se puede ver en la figura 1.8:

$$F = F_1 + F_2 \quad (1.33)$$

$$V = V_1 + V_2 \quad (1.34)$$

si C_0 es la concentración de trazador en la alimentación y no se tiene trazador inicialmente en el tanque la solución de (1.32) es:

$$\frac{C_1}{C_0} = 1 - e^{-F_1 t / V_1} \quad (1.35)$$

Haciendo un balance de trazador a la salida:

$$FC_{\text{salida}} = F_1 C_1 + F_2 C_0 \quad (1.36)$$

$$X = \frac{C_{\text{salida}}}{C_0} = \frac{F_1 C_1}{F C_0} + \frac{F_2}{F} \quad (1.37)$$

Si se introducen como variables $\theta = V/F$ y $t^* = t/\theta$, así como los resultados obtenidos:

$$X = \frac{F_1}{F} (1 - e^{-F_1 t^* / V_1}) + \frac{F_2}{F} = 1 - \frac{F_1}{F} e^{-(F_1/F)(V/V_1)t^*} \quad (1.38)$$

como:

$$I(t^*) = 1 - X = \frac{F_1}{F} e^{-(F_1/F)(V/V_1)t^*} \quad (1.39)$$

Entonces:

$$E(t) = -\frac{d}{dt^*} I(t^*) = \left(\frac{F_1}{F}\right)^2 \frac{V}{V_1} e^{-(F_1/F)(V/V_1)t^*} + \frac{F_2}{F} \delta(t^*) \quad (1.40)$$

$\delta(t^*)$ representa la respuesta de impulso a la salida debida al cortocircuito. Si seguimos el procedimiento anterior usando una entrada del tipo de escalón se llega a:

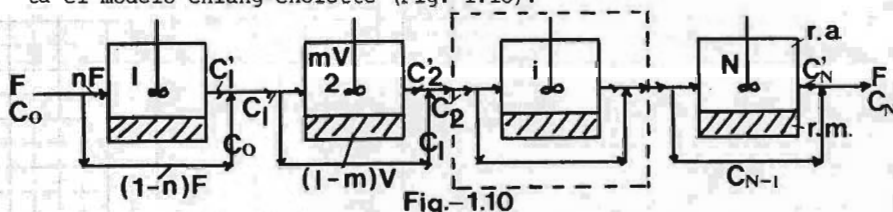
$$\ln I(t^*) = \ln \frac{F_1}{F} - \left(\frac{F_1}{F} \frac{V}{V_1}\right) t^* \quad (1.41)$$

de modo que si se representa $\ln I(t^*)$ vs. t^* para un tanque -- real agitado en un experimento estímulo-respuesta con una entrada tipo escalón se obtienen los valores F , y V , característicos del modelo. Se observa que teóricamente este modelo puede representar cualquier RTD con los valores adecuados en sus parámetros. La limitación más seria es la existencia de efectos notorios debidos

a la transferencia de calor y masa entre la región activa y la región muerta, por ejemplo la existencia de puntos calientes o regiones viscosas. En estos casos llegan a ser importantes los efectos de micromezclado. El modelo de Adler y Hovorka (1) vence estas limitaciones, lo ilustramos en la figura 1.9 pero no lo trataremos en detalle, basta saber que se da cuenta del flujo cruzado mediante ciertos coeficientes de transferencia.



Si se conectan en serie varios tanques Cholette-Cloutier resulta el modelo Chiang-Cholette (Fig. 1.10).



C_i' = concentración en la zona activa del tanque i

C_i = concentración de salida del tanque i

$$C_i = (1-m)C_{i-1} + mC_i'$$

El balance de materia en el tanque i :

$$\frac{dC_i'}{dt} + \frac{nF}{mV} C_i' = \frac{nF}{mV} C_{i-1} \quad (1.42)$$

La ecuación (1.42) corresponde a la conocida forma:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x) \quad (1.43)$$

cuya solución general es:

$$y e^{\int P(x) dx} = \int Q(x) e^{\int P(x) dx} dx + C \quad (1.44)$$

de modo que:

$$C_i' = \frac{nF}{mV} \int_0^t C_{i-1} e^{nFt/mV} dt \quad (1.45)$$

si hacemos $y = e^{nFt/mV}$ (1.45) se convierte en:

$$C_i' = \frac{1}{y} \int_1^y C_{i-1} dy \quad (1.46)$$

tenemos entonces la relación general:

$$C_i = (1-n)C_{i-1} + \frac{n}{y} \int_1^y C_{i-1} dy \quad (1.47)$$

Obsérvese el significado de n , diferente al de N número de tanques en serie.

Si $N = 1$:

$$C_1 = 1 - \frac{n}{y} = 1 - n e^{-nFt/mV}$$

Si $N = 2$:

$$C_2 = (1-n)^2 + 2n(1-n) \frac{1}{y} \int_1^y dy + \frac{n^2}{y} \int_1^y dy \int_1^y (dy)^2$$

$$C_2 = 1 - \frac{n(2-n+n^2Ft)}{mV} e^{-nFt/mV}$$

Si el procedimiento mostrado se efectúa para N tanques:

$$\begin{aligned}
 C_N = & (1-m)^N + \binom{N}{1} m(1-m)^{N-1} \frac{1}{y} \int_1^y dy + \dots \\
 & + \binom{N}{j} m^j (1-m)^{N-j} \frac{1}{y} \int_1^y \frac{1}{y} \int_1^y \dots \int_1^y (dy)^j + \dots \\
 & + \binom{N}{N} m^N (1-m)^{N-N} \frac{1}{y} \int_1^y \frac{1}{y} \int_1^y \dots \int_1^y (dy)^N
 \end{aligned}
 \tag{1.48}$$

$\binom{N}{j}$ representa el número combinatorio $\frac{N!}{(N-j)!j!}$.

La integración de (1.48) y la sustitución de y por su valor conduce después de algunas simplificaciones a:

$$C_N = 1 - \sum_{j=1}^N \binom{N}{j} m^j (1-m)^{N-j} \sum_{i=1}^j e^{-mFt/mV} \frac{(mFt/mV)^{i-1}}{(i-1)!}
 \tag{1.49}$$

una ecuación muy sugerente ya que la primera sumatoria corresponde a una distribución binomial de probabilidad y la segunda a la integral de probabilidad de la distribución chi-cuadrado. Los valores de ambas funciones probabilísticas se encuentran tabulados, por ejemplo en Miller y Freund (77). El modelo puede representar cualquier RTD si los valores de los parámetros son adecuados. Nótese que si $N \rightarrow \infty$ la RTD tiende a la del flujo de pistón como se ve en la figura 1.11.

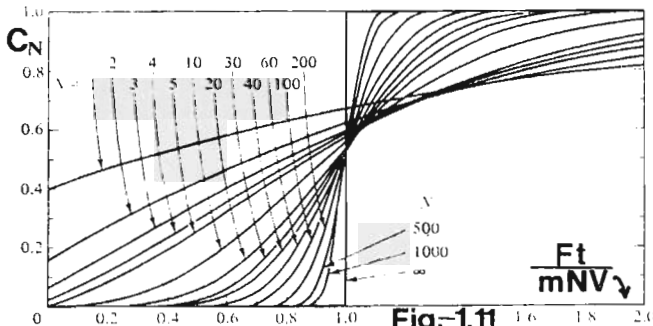


Fig.-1.11

Consideraremos ahora un tratamiento generalizado de los modelos combinados. Para ello imaginemos una respuesta de escalón, curva F, para los siguientes modelos:

1. Flujo de pistón. 2. CSTR perfectamente mezclado. 3. Un CSTR perfectamente mezclado en serie con un PFTR. 4. Un CSTR perfectamente mezclado pero con regiones muertas. 5. Un CSTR perfectamente mezclado con parte del flujo en cortocircuito.

Los resultados son:

$$1. \quad F(t) = \begin{cases} 0 & t < \theta \\ 1 & t \geq \theta \end{cases}$$

$$2. \quad F(t) = 1 - e^{-t/\theta}$$

$$3. \quad F(t) = \begin{cases} 0 & t < \alpha * \\ 1 - \text{EXP} \left[-\frac{1}{(1-\alpha)} \left(\frac{t-\alpha}{\theta} \right) \right] & t \geq \alpha \end{cases}$$

$$4. \quad F(t) = 1 - e^{-t/\theta(1-\alpha)}$$

$$5. \quad F(t) = 1 - (1-\alpha) e^{-(1-\alpha)t/\theta}$$

El hecho de haber imaginado el tipo de entrada no es restrictivo puesto que contamos con relaciones adecuadas entre las funciones de distribución. Naor y Shinnar (80) notaron que todas las expresiones de F (t) tienen la forma funcional:

$$F(t) = 1 - \text{EXP} \left[-\eta \frac{(t-\epsilon)}{\theta} \right] \quad (1.50)$$

siendo η una medida de la eficiencia del mezclado y ϵ una medida del defasamiento de la respuesta del sistema. Así:

* α Aquí no es la edad.

Mezcla perfecta	$\eta = 1$	$\epsilon = 0$
Flujo de pistón	$\eta = \infty$	$\epsilon > 0$
Espacio muerto	$\eta > 1$	$\epsilon = 0$
Cortocircuito	$\eta < 1$	$\epsilon < 0$

La obtención de η y ϵ para un sistema nos da una información completa de su RTD.

Existen otros resultados generales importantes obtenidos por Levenspiel (66), estos son:

1. Para regiones en serie:

$$\bar{t}_I = \bar{t}_{I,1} \frac{V_{a1}}{V_T} + (\bar{t}_{E,1} + \bar{t}_{I,2}) \frac{V_{a2}}{V_T} + (\bar{t}_{E,1} + \bar{t}_{E,2} + \bar{t}_{I,3}) \frac{V_{a3}}{V_T} + \dots \quad (1.51)$$

$$\bar{t}_E = \bar{t}_{E,1} + \bar{t}_{E,2} + \dots \quad (1.52)$$

donde el subíndice I se refiere a "interno" y E a "externo". La numeración indica la región y V_{ai} el volumen activo de la región i .

2. Para regiones en paralelo:

$$\bar{t}_I = \bar{t}_{I,1} \frac{F_1}{F} + \bar{t}_{I,2} \frac{F_2}{F} + \dots \quad (1.53)$$

$$\bar{t}_E = \frac{V_{a1} + V_{a2} + \dots}{F} \quad (1.54)$$

3. El número de parámetros de un modelo combinado está dado por:

$$\rho = \sum \left(\begin{array}{l} \text{Regiones de} \\ \text{flujo menos} \\ \text{una} \end{array} \right) + \sum \left(\begin{array}{l} \text{caminos de} \\ \text{flujo menos} \\ \text{uno} \end{array} \right) + \sum \left(\begin{array}{l} \text{zonas de} \\ \text{flujo} \\ \text{cruzado} \end{array} \right) \\ + \sum \left(\begin{array}{l} \text{Regiones de} \\ \text{flujo con} \\ \text{dispersión} \end{array} \right) + \sum \left(\begin{array}{l} \text{Restricciones} \\ \text{arbitrarias sobre} \\ \text{el flujo y relaciones} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) \quad (1.55)$$

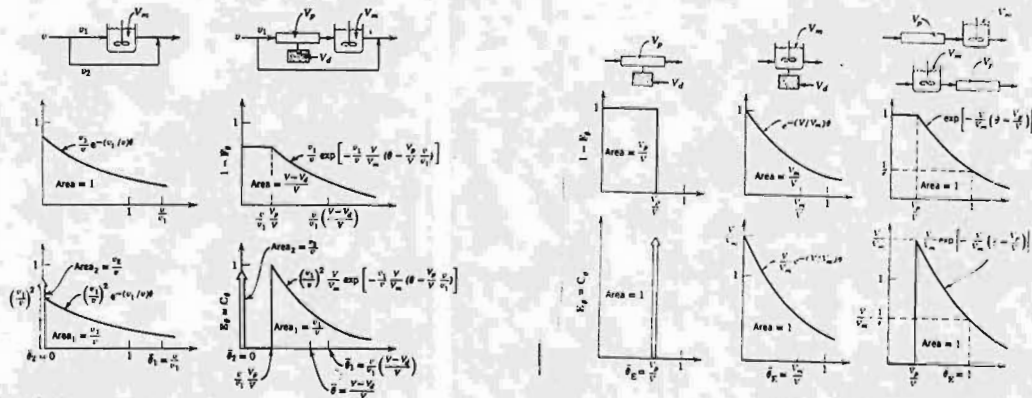
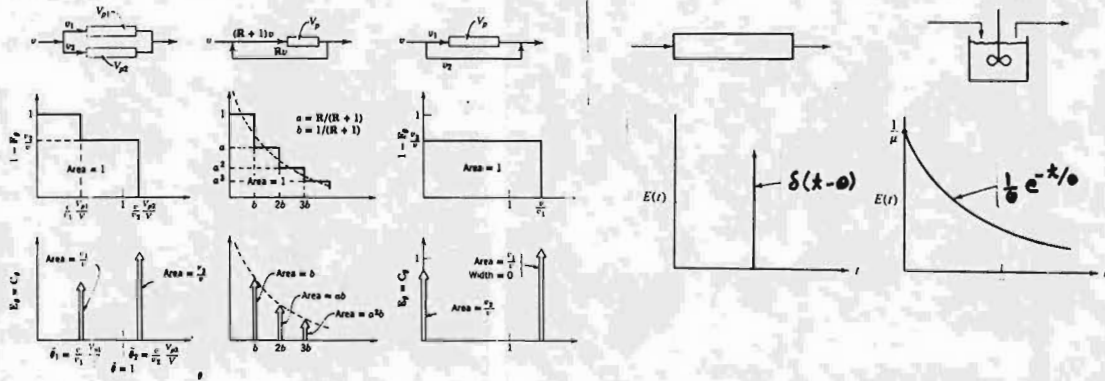


Fig-1.12

Por supuesto que mientras más parámetros posea un modelo es mayor su flexibilidad para representar procesos reales, pero en contraposición a esto aumenta la complejidad del mismo y el trabajo experimental necesario para la determinación de los parámetros introducidos.

En la figura 1.12 se presentan algunos modelos combinados así como sus principales características, una relación completa se -- puede encontrar en Levenspiel y Bischoff (67). La forma en que -- se han obtenido las funciones de distribución de tiempo de resi--dencia es análoga a la de los modelos aquí presentados y a los -- que se presentarán en las siguientes secciones.

1.4 Modelo de m tanques en serie perfectamente mezclados. Fun-- ciones de transferencia. Momentos.

Consideremos el sistema de m CSTR en serie mostrado en la figura 1.13.

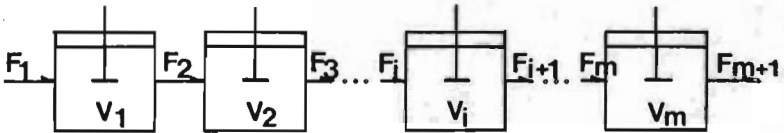


Fig.-1.13

en el cual: $V_1 = V_2 = \dots = V_m = V$

$$V_T = V_1 + V_2 + \dots + V_m = mV$$

$$F_1 = F_2 = \dots = F_{m+1} = F$$

El balance de materia para un componente cualquiera en el --
i-ésimo tanque es:

$$V \frac{dc_i}{dt} = F(c_i - c_{i-1}) \quad (1.56)$$

En el estado estacionario. Considerando una entrada de tipo - impulso $\delta(t)$, si c_i representa la concentración del trazador en el tanque i al tiempo t y se fijan las condiciones:

$$i=1: \quad t=0 \quad c_i(t) = A_i \quad (1.57)$$

$$n=0 \quad c_i(t) = c_0(t) \quad (1.58)$$

Aplicando la transformada de Laplace a (1.56) y las condiciones -- (1.57) y (1.58) se obtiene:

$$\bar{c}_{i-1}(s) = \bar{c}_i(s) + \theta_i [\delta \bar{c}_i(s) - A_i] \quad (1.59)$$

se ha usado:

$$f(t) = \int_0^{\infty} F(t) e^{-st} dt \quad (1.60)$$

junto con la nomenclatura:

$$\mathcal{L} \{ c_i(t) \} = \bar{c}_i(s) \quad (1.61)$$

de (1.59) puede obtenerse:

$$\bar{c}_i(s) = \frac{\bar{c}_{i-1}(s) + \theta_i A_i}{1 + \theta_i s} \quad (1.62)$$

La ec. (1.62) es una ecuación de diferencias no homogénea cuya solución puede encontrarse mediante sustituciones sucesivas en términos de $\bar{c}_0(s)$ que es la $\bar{c}_i(s)$ correspondiente $i=0$ (alimentación):

$$i=1 \quad \bar{c}_1 = \frac{\bar{c}_0}{1 + \theta_1 s} + \frac{\theta_1 A_1}{1 + \theta_1 s}$$

$$i=2 \quad \bar{C}_2 = \frac{\bar{C}_1}{1+\theta_{2d}} + \frac{\theta_2 A_2}{1+\theta_{2d}}$$

$$\bar{C}_2 = \frac{\bar{C}_0}{(1+\theta_{1d})(1+\theta_{2d})} + \frac{\theta_1 A_1}{(1+\theta_{1d})(1+\theta_{2d})} + \frac{\theta_2 A_2}{(1+\theta_{2d})}$$

$$i=m \quad \bar{C}_m = \frac{\bar{C}_0}{(1+\theta_{1d})(1+\theta_{2d}) \dots (1+\theta_{m d})} + \frac{\theta_1 A_1}{(1+\theta_{1d})(1+\theta_{2d}) \dots (1+\theta_{m d})} \\ + \frac{\theta_2 A_2}{(1+\theta_{2d})(1+\theta_{3d}) \dots (1+\theta_{m d})} \\ + \dots + \frac{\theta_m A_m}{1+\theta_{m d}}$$

(1.63)

En un experimento estímulo - respuesta los A_i son cero. Definiendo a C° , la concentración promedio de trazador uniformemente distribuida a través del sistema, como:

$$C^\circ = \int_0^\infty C dt^* = \frac{1}{\bar{x}} \int_0^\infty C(t) dt \quad (1.64)$$

se obtiene el resultado:

$$C_0 = C^\circ \frac{V_i}{F_i} S(x) \quad (1.65)$$

La función de transferencia de un sistema se define como el cociente entre las transformadas de Laplace de la salida y la entrada como:

$$\mathcal{L}\{S(x)\} = \int_0^\infty e^{-st} S(t) dt = 1 \quad (1.66)$$

$$g(s) = \frac{C^\circ V_i / F_i}{(1 + sV/F)^m} \quad (1.67)$$

Es la función de transferencia del sistema. Si $G(t)$ representa a las antitransformadas en el dominio del tiempo de las funciones de transferencia de cada tanque:

$$\begin{array}{lll}
 i = 1 & g(s) = \frac{1}{1 + \theta s} & G(t) = \frac{1}{\theta} e^{-t/\theta} \\
 i = 2 & g(s) = \frac{1}{(1 + \theta s)(1 + \theta^2 s)} & G(t) = \frac{t}{\theta^2} e^{-t/\theta} \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 i = m & g(s) = \frac{1}{(1 + \theta s)^m} & G(t) = \frac{1}{(m-1)!} \frac{1}{\theta} \left(\frac{t}{\theta}\right)^{m-1} e^{-t/\theta}
 \end{array}$$

(1.68)

cuya derivación puede verse en Seinfeld y Lapidus (92). La constancia de θ es resultado directo de la constancia de V_i y F_i . Por comparación con (1.67), se obtiene:

$$G(t) = C_i(t) = \frac{C^0 V}{F} \frac{1}{(m-1)!} \left(\frac{mF}{V}\right)^m t^{m-1} e^{-(mFt/V)} \quad (1.69)$$

por definición: $G(t) = \mathcal{K}(t)$ (1.70)

y así se ha obtenido la función de distribución de edad de los elementos de fluido que abandonan un recipiente. De $\mathcal{K}(t)$ pueden encontrarse las otras funciones de distribución de edad:

$$\mathcal{K}(t) = -\theta \frac{d}{dt} I(t) \quad (1.71)$$

$$I(t) = \frac{1}{\theta} \left[1 - \int_0^t \mathcal{K}(t') dt' \right] \quad (1.72)$$

Puede obtenerse una fórmula general para $I(t)$ considerando que - -

(1.72) puede ser integrada por partes, así:

$$\int_0^x \frac{1}{(m-1)!} \frac{1}{\theta^m} t^{m-1} e^{-t/\theta} dt = \sum_{i=1}^m \frac{t^{m-i} e^{-t/\theta}}{(m-i)! \theta^i} \quad (1.73)$$

De modo que:

$$I(t) = \frac{1}{\theta} \left[1 - \sum_{i=1}^m \frac{t^{m-i} e^{-t/\theta}}{(m-i)! \theta^i} \right] \quad (1.74)$$

Como
$$\lambda(t) = \frac{1}{\theta} \frac{f(t)}{I(t)} = -\frac{1}{\theta} \frac{d}{dt} \ln I(t) \quad (1.75)$$

resulta más sencillo efectuar el cociente de las funciones de distribución de edad que tratar de obtener la derivada de $\ln I(t)$. El problema es sencillo para cada caso particular.

Los momentos de las distribuciones pueden obtenerse de:

$$\mu_p = \int_0^{\infty} (t^*)^p E(t^*) dt^* \quad (1.76)$$

$$\mu_p' = \int_0^{\infty} (t^* - \bar{t})^p E(t^*) dt^* \quad (1.77)$$

Un procedimiento más elegante es el propuesto por Van der Laan- (100) y Aris (5), quienes encontraron que: *

$$\mu_1 = - \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{c}^*(\Delta)}{\partial \Delta} \quad (1.78)$$

$$\sigma^2 + \mu_1^2 = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \bar{c}^*(\Delta)}{\partial \Delta^2} \quad (1.74)$$

aplicando dichos resultados:

$$\mu_p = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\partial^p}{\partial \Delta^p} \int_0^{\infty} e^{-t^*/\Delta} E(t^*) dt^* \quad (1.80)$$

$$\mu_p = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left\{ (-1)^p \frac{\partial^p}{\partial \Delta^p} \mathcal{L} \{ E(t^*) \} \right\} \quad (1.81)$$

$$\mu_p = \frac{(p+m-1)(p+m-2) \dots (m)}{m^p} \quad (1.82)$$

* Por las propiedades de las funciones generatrices de densidades- de probabilidad.

La variancia σ^2 puede encontrarse fácilmente mediante (1.79) y conocido teorema de la estadística:

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \frac{(m+1)m}{m^2} - 1^2 = \frac{1}{m} \quad (1.83)$$

Los momentos de $E(t^*)$ pueden ponerse en función de θ :

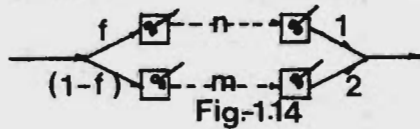
$$\mu_1 = m\theta \quad \mu_2 = m(m+1)\theta^2 \quad (1.84)$$

Los momentos para las otras funciones de distribución se obtienen por métodos similares, sin embargo, son los momentos de $E(t)$ - los más útiles en estimación de parámetros (tales como coeficientes de difusión axiales y radiales en lechos empacados).

Las ecuaciones obtenidas pueden emplearse con dos fines:

1. Como modelo para m tanques reales agitados.
2. Como simulación de la mezcla que tiene lugar en otro proceso, - por ejemplo en un lecho de relleno.

Consideremos por ejemplo dos ramas de n y m tanques agitados, - en la que la rama 2 representa la corriente principal de fluido:



$$E(t) = f \frac{m^m}{(m-1)!} \frac{t^{m-1}}{\theta_1^m} e^{-nt/\theta_1} + (1-f) \frac{m^m}{(m-1)!} \frac{t^{m-1}}{\theta_2^m} e^{-mt/\theta_2} \quad (1.85)$$

$$\mu_1 = \theta = \int_0^{\infty} t E(t) dt = f\theta_1 + (1-f)\theta_2 \quad (1.86)$$

Siguiendo a Himmelblau y Bischoff (47), hagamos:

$$\alpha = \frac{\theta_2}{\theta_1} \quad \beta = f + (1-f)\alpha \quad (1.87)$$

$$\kappa(t^*) = \theta \kappa(t) = f \frac{n^m}{(n-1)!} \beta^m (t^*)^{m-1} e^{-n\beta t^*} + (1-f) \frac{m^m}{(m-1)!} \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^m (t^*)^{m-1} e^{-\frac{m\beta t^*}{\alpha}} \quad (1.88)$$

Puesto que n y m pueden tomar valores grandes, se toma una -- aproximación de Stirling (Spiegel (96)):

$$(n-1)! = e^{-n} n^{n-\frac{1}{2}} \sqrt{2\pi} \phi(n)$$

$$\phi(n) = \text{serie de Stirling}$$

$$\phi(n) = 1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{288n^2} - \frac{139}{51840n^3} - \dots$$

Introduciendo estas simplificaciones en (1.88) se obtiene:

$$\kappa(t^*) = f \beta^m \sqrt{\frac{n}{2\pi}} \frac{(t^*)^{m-1}}{\phi(n)} e^{n(1-\beta t^*)} + (1-f) \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^m \sqrt{\frac{m}{2\pi}} \frac{(t^*)^{m-1}}{\phi(m)} e^{m(1-\beta t^*/\alpha)} \quad (1.89)$$

Si se desea calcular el espacio muerto y F_a Es el flujo en la -- rama activa, esto es, la rama perfectamente mezclada, se hace:

$$f = \frac{F - F_a}{F} = 1 - \frac{F_a}{F} \quad (1.90)$$

$$\alpha = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{V_a/F_a}{V_d/F_d} = \left(\frac{V}{V_d} - 1\right) \left(\frac{F}{F_a} - 1\right) = \left(\frac{V}{V_d} - 1\right) \frac{f}{1-f} \quad (1.91)$$

$$\text{finalmente: } \frac{V_d}{V} = \frac{f}{f + (1-f)\alpha} = \frac{f}{\beta} \quad (1.92)$$

Si V_a es el volumen activo entonces V_d es el volumen muerto. --

El modelo presenta estas características interesantes:

$$\text{si } f \leq 0.5 \text{ y } \begin{cases} \alpha \leq 1 & \text{espacio muerto} \\ \alpha > 1 & \text{corto circuito} \end{cases}$$

La ocurrencia simultánea de ambos efectos es sólo posible si $\alpha = 1$.

$$\left\{ \begin{array}{ll} n, m < 4 & \text{cantidad grande de mezcla por rama} \\ 15 > n, m > 4 & \text{cantidad moderada de mezcla por rama} \\ n, m > 15 & \text{cantidad pequeña de mezcla por rama} \\ n, m \rightarrow \infty & \text{Flujo de pistón} \end{array} \right.$$

Como la cantidad de fluido que sigue el camino no deseado es generalmente pequeña, a menos que el tanque tenga graves defectos de agitación, puede considerarse que siempre se cumple que $f \leq 0.05$ (notar que la condición es $f \leq 0.5$).

Los momentos de $E(t^*)$ pueden obtenerse de los resultados de -

(1.80):

$$\mu_p = \frac{f(p+n-1)(p+n-2)\dots(n)}{(n\beta)^p} + \frac{(1-f)(p+m-1)(p+m-2)\dots(m)}{\left(\frac{m\beta}{\alpha}\right)^p} \quad (1.93)$$

$$\sigma^2 = \frac{f\left(1 + \frac{1}{n}\right) + (1-f)\alpha^2\left(1 + \frac{1}{m}\right)}{\beta^2} - 1 \quad (1.94)$$

Dos características limitativas del modelo son:

1. Solo puede dar cuenta simultáneamente de los efectos de cortocircuito y espacios muertos si $\theta_1 = \theta_2$.
2. No hay transferencia de masa y calor entre las ramas. Sin embargo, la introducción de flujo cruzado en modelos más complejos complica grandemente la obtención de ecuaciones útiles en diseño.

Consideremos ahora que el fluido tarda un tiempo τ en pasar de un tanque a otro: este tiempo es generalmente muy pequeño, sin embargo puede ser factor determinante si la reacción es muy rápida.-

Los balances de materia son ahora:

$$\theta \frac{dC_m(t)}{dt} = C_{m-1}(t-\tau) - C_m(t) \quad (1.95)$$

tomando la transformada de Laplace y empleando su propiedad de --
translación:

$$F(t \pm a) \xrightarrow{\mathcal{L}} e^{\pm as} f(s)$$

de modo que

$$\frac{\bar{C}_m(s)}{\bar{C}_{m-1}(s)} = \frac{e^{-s\tau}}{1+\theta s} \quad (1.96)$$

La forma es completamente análoga a la obtenida anteriormente --
excepto por el término de retraso $e^{-s\tau}$ así:

$$\bar{K}(s) = \frac{\bar{C}_m(s)}{\bar{C}_0(s)} = \left(\frac{e^{-s\tau}}{1+\theta s} \right)^m \quad (1.97)$$

$E(t)$ puede obtenerse tomando la antitransformada, y la solución
de (1.95) puede obtenerse mediante sustituciones sugeridas como se
indica en (1.63). Los momentos de la distribución son:

$$\mu_1 = m(\tau + \theta) \quad \sigma^2 = m\theta^2 \quad (1.98)$$

La figura 1.15 representa la RTD del modelo de m tanques en --
serie para distintos valores de m .

El modelo tiene bastante flexibilidad para representar la RTD --
de un sistema de flujo real. Debe compararse esta flexibilidad --
con la de modelos que tienen más de un parámetro, se observará que

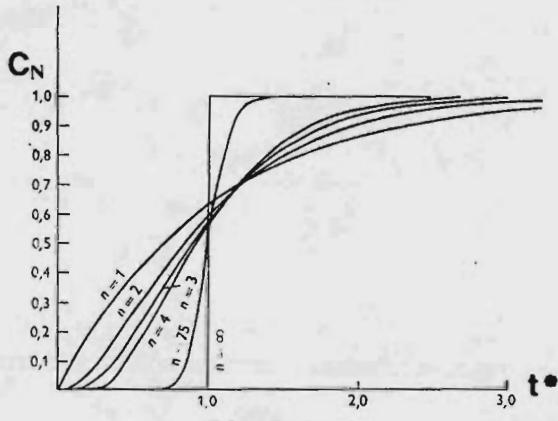
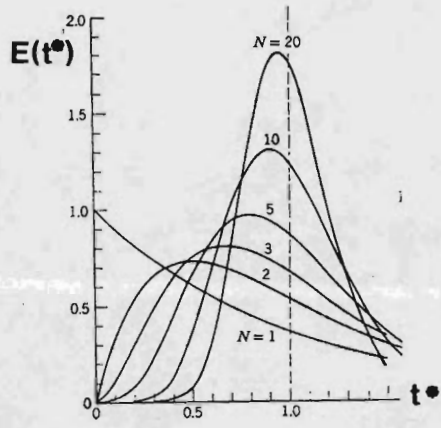
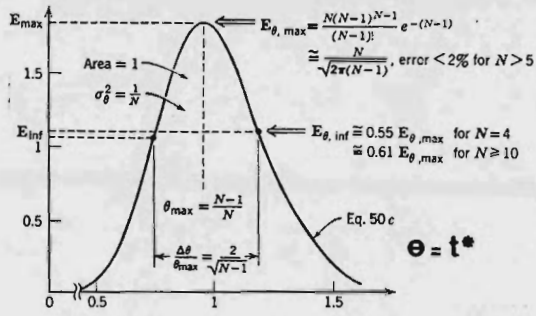


Fig-1.15

mientras mayor sea el número de parámetro el modelo puede representar una variedad mayor de RTD con mayor exactitud. En este sentido, el modelo Chiang-Cholette es "mejor" que el de M tanques perfectamente mezclados en serie, pero podría darse la situación de que este último modelo represente con gran exactitud una RTD y en este sentido es ahora el "mejor" modelo puesto que es más simple. Mientras más simple sea un modelo mayor información puede extraerse de él con menor esfuerzo.

1.5 Modelos de Dispersión. Algo de Tensores. Condiciones Fronte ra de una ecuación diferencial.

Los modelos de dispersión se emplean preferentemente en el estudio de reactores tubulares: vacíos, de lecho fijo y de lecho fluidizado. Se deshechan las hipótesis que dan vida al flujo de pistón y se consideran gradientes axiales para la transferencia de masa y calor de naturaleza difusiva. Asumiendo densidad constante la -- Ec. de balance de masa-continuidad es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot (D \nabla c_i) + R_i + S_i \quad (1.99)$$

en la cual $c_i = \phi(x, y, z, \dots, t)$ (Bird, Stewart y Lightfoot - (13)).

D es el tensor de difusividad, R_i el término de fuente y S_i la velocidad de entrada del componente i desde las fuentes. Así, para una reacción química:

$$R_i = k(T) \left(a_i^a a_b^b \dots - \frac{a_i^r a_s^s \dots}{K} \right) \quad (1.100)$$

o una expresión del tipo LHHW (Langmuir, Hinshelwood, Hougen, Watson). La ec. (1.99) es válida para cualquier tipo de geometría y naturaleza de D , la cuestión geométrica hace que ∇ y las operaciones vectoriales y tensoriales involucradas adquieran una forma especial. Generalmente la geometría involucrada es la cilíndrica, supongamos que este no fuera el caso, entonces es necesaria una expresión para ∇ en función del nuevo sistema coordenado. No importa que tan "raro" sea el sistema coordenado será muy sencillo obtener la expresión buscada haciendo uso del álgebra tensorial. Para ilustrar el procedimiento obtengamos ∇^2 para un sistema de coordenadas polares esféricas suponiendo que conocemos las relaciones tensoriales necesarias (Sokolnikoff (94)).

$$\bar{X}^1 = r \quad \bar{X}^2 = \theta \quad \bar{X}^3 = \varphi$$

$$x = X^1 = r \sin \theta \cos \varphi \quad y = X^2 = r \sin \theta \sin \varphi \quad z = X^3 = r \cos \theta$$

El tensor métrico covariante resulta ser:

$$G_{\mu\nu} = \frac{\partial X^i}{\partial \bar{X}^\mu} \delta_{ij} \frac{\partial X^j}{\partial \bar{X}^\nu} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 & 0 \\ 0 & 0 & r^2 \sin^2 \theta \end{bmatrix}$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker y se hace, como es lo usual, el convenio de suma sobre índices repetidos. Será útil:

$$\sqrt{G^1} = \sqrt{\text{DET} [G_{\mu\nu}]} = r^2 \sin \theta$$

El tensor métrico contravariante $G^{\mu\nu}$ es el recíproco de $G_{\mu\nu}$:

$$G^{\mu\nu} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \end{bmatrix}$$

La expresión para el laplaciano es:

$$\nabla^2 = \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial X^\mu} \sqrt{G} G^{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial X^\nu}$$

de modo que:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

La obtención de ∇ es más simple, hemos escogido la obtención de ∇^2 para comparar la dificultad que se tendría al calcular esto mediante los métodos tradicionales. La ganancia en simplicidad es abrumadora; más aún, no sólo puede obtener cualquier cambio de base coordenada sino que incluso el espacio considerado puede ser N-dimensional y no euclideo, lo cual tendrá (quizá) Aplicación algún día en diseño de reactores que propulsen cohetes ($N_2 + O_2$) alrededor de hoyos negros o sistemas binarios de estrellas gigantes rojas, donde el espacio-tiempo adquiere curvatura.

Volviendo a la realidad, supongamos que el flujo es en la dirección X en un reactor cilíndrico, si las componentes de D son independientes de la posición y el tiempo (1.99) se transforma en:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + R_i + S_i \quad (1.101)$$

es decir, solo las componentes radial R y longitudinal L de D son distintas de cero (isotropía "parcial" del medio).

Si $D_L=0$ se obtiene la llamada ecuación de dispersión axial:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + R_i + S_i \quad (1.102)$$

más empleada que la ec. de dispersión radial en el que $D_L=0$. Las condiciones de frontera de (1.102) dependen de la geometría particular del sistema y de sus condiciones físicas, en un experimento de estímulo-respuesta dependen también de la forma de inyección -- del trazador. Si efectuamos un experimento de inyección de trazador entonces: $S_i = F'(x) \delta(x-x_0)$, $R_i = 0$. (1.103)

donde F' tiene dimensiones de concentración/tiempo y la inyección se hace en $x = x_0$. Si se introducen las variables adimensionales:

$$t^* = \frac{ut}{L} \quad Pe = \frac{uL}{D_x} \quad (\text{número de Peclet longitudinal}) \quad (1.104)$$

$$z^* = \frac{x}{L} \quad C = \frac{C}{C_0} \quad (1.105)$$

La ecuación (1.102) se convierte en:

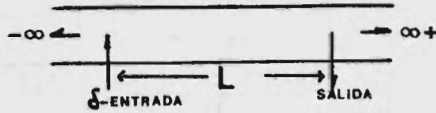
$$\frac{\partial C(z^*, t^*)}{\partial t^*} + \frac{\partial C(z^*, t^*)}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C(z^*, t^*)}{\partial z^{*2}} + Q'(t^*) \delta(z^* - z_0^*) \quad (1.106)$$

La solución de la ecuación de dispersión, cualquiera que sea su tipo depende de la elección de:

1. La forma en que se ha inyectado el trazador.
2. La elección de las condiciones de frontera. Cierta tipo de condiciones frontera conducen a formas solubles analíticamente -- pero imposibles de tener (aún solo aproximadamente) en la práctica, o conducir a la situación inversa tener condiciones de frontera -- "reales" pero un problema que solo admite solución numérica. Una-

solución numérica presenta el inconveniente de no poderse relacionar de manera sencilla con parámetros necesarios para diseño, que es lo que precisamente nos interesa al hacer el estudio de flujo.

Resolvamos (1.106) para el siguiente esquema:



en este caso:

$$C(z^*, 0) = 0$$

$$C(+\infty, t^*) = \text{finito}$$

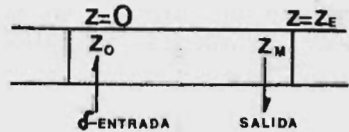
$$C(-\infty, t^*) = \text{finito}$$

que son condiciones de frontera de la. clase. Tomando la transformada de Laplace (1.106) se convierte en una ecuación diferencial ordinaria que admite solución analítica. La solución es:

$$C(z^*, t^*) = \frac{1}{2} \left(\frac{Pe}{\pi t^*} \right)^{1/2} \text{EXP} \left[\frac{-Pe(z-t^*)^2}{4t^*} \right] \quad (1.107)$$

Así el parámetro útil en diseño Pe puede obtenerse de los datos de concentración, o mejor aún de los datos de los momentos de la - RTD.

Obsérvese ahora el esquema siguiente:



Las condiciones frontera son ahora de la. y 2a. clase, es decir, contienen valores de la derivada de las funciones incógnita. Taleson:

$$C_a(z^*, 0) = C_b(z^*, 0) = C_c(z^*, 0) = 0$$

$$C_a(-\infty, t^*) = \text{FINITO} \quad C_b(+\infty, t^*) = \text{FINITO}$$

$$C_a(0^-, t^*) = C_a(0^+, t^*)$$

$$C(z_E^-, t^*) = C_b(z_E^+, t^*)$$

$$C_a(0^-, t^*) - \frac{1}{P_{e_a}} \frac{\partial C_a}{\partial z^*} \Big|_{z^*=0^-} = C(0^+, t^*) - \frac{1}{P_e} \frac{\partial C}{\partial z^*} \Big|_{z^*=0^+}$$

$$C(z_E^-, t^*) - \frac{1}{P_e} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z^*=z_E^-} = C_b(z_E^+, t^*) - \frac{1}{P_{e_b}} \frac{\partial C_b}{\partial z^*} \Big|_{z^*=z_E^+}$$

Viendo esto, sería mucho optimismo esperar una solución analítica. Van der Laan (99) ha obtenido la función de transferencia del sistema y demostrado que su inversión es imposible. El modelo es útil porque los momentos pueden obtenerse en relación con medidas experimentales sin necesidad de resolver la ecuación. Entonces el método de momentos es uno de los métodos más poderosos en teoría de estimación*. Un tratamiento monumental de la teoría de estimación puede encontrarse en Seinfeld y Lapidus (92).

Una simplificación muy conocida y utilizada de los modelos de dispersión más generales es:

$$\frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C}{\partial z^{*2}} - \frac{\partial C}{\partial z^*} = \frac{\partial C}{\partial t^*} \quad (1.108)$$

La dispersión es solo longitudinal. Este modelo tan simple es "exacto" para gran variedad de situaciones, por ejemplo es el que debe usarse para reactores tubulares "vacíos". Su solución obte--

* En algunos casos se puede usar la fórmula de inversión compleja.

nida mediante transformadas de Laplace es:

$$C_{x^*} = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/\mu l)}} \text{EXP} \left[-\frac{(1-x^*)^2}{4(D/\mu l)} \right] \quad (1.109)$$

y cuya variancia es:

$$\sigma^2 = 2 \left(\frac{Dl}{\mu^3} \right) \quad (1.110)$$

El modelo da la siguiente aproximación (Levenspiel (66)):

$$\text{ERROR} < 5\% \quad \text{si} \quad \frac{D}{\mu l} < 0.01$$

$$\text{ERROR} < 0.5\% \quad \text{si} \quad \frac{D}{\mu l} < 0.001$$

Es decir, el modelo es bueno si el flujo se aproxima al de un - PFTR.

Una excelente recopilación de las soluciones y/6 de los momentos para los modelos de dispersión axial y radial se puede ver en Himmelblau y Bischoff (47). También Kreft y Zuber (61) hacen una buena recopilación de soluciones para el modelo de dispersión en estado no estacionario:

$$D \frac{\partial^2 C_r}{\partial x^2} - V \frac{\partial C_r}{\partial x} = \frac{\partial C_r}{\partial t} \quad (1.111)$$

En la cual: $V = \frac{F}{6A}$. El subíndice r indicará la concentración del trazador en el fluido residente y F en el fluido que sale. Su método es interesante porque resuelven analíticamente (1.111), dadas las condiciones frontera, mediante transformaciones especiales:

$$C_F = \frac{1}{V} \int_x^\infty \frac{\partial C_r}{\partial t} dx' \quad (1.112)$$

$$C_r = -V \int_0^x \frac{\partial C_F}{\partial x} dt' \quad (1.113)$$

Además hacen una recopilación de diversas transformaciones, anteriormente empleadas, y de los momentos. Entonces la experimentación con trazador puede hacerse también en el estado no estacionario.

1.6 Modelos Probabilistas.

1.6.1 Modelos de flujo Estocástico.

En general, un proceso estocástico es una sucesión de hechos al azar, es decir, una sucesión de hechos que no siguen leyes causales determinísticas. El modelo de flujo estocástico más simple -- que se pueda imaginar es el siguiente: se considera un sistema de N tanques agitados en serie y un elemento simple de fluido entrando al primer tanque cuando $t=0$, dicho elemento permanecerá en el tanque un tiempo determinado solo por el azar moviéndose entonces al siguiente tanque, y así sucesivamente. Se tiene entonces un proceso estocástico de tiempo continuo del tipo de Poisson.

El tiempo medio de residencia del fluido en cada etapa es $\theta_i = V_i / F$. Sea $P_i(t)$ la probabilidad de que el fluido se encuentre en el tanque i en el tiempo t , la frecuencia media de paso de etapa a etapa es $\lambda_i = \frac{1}{\theta_i}$. Así, la probabilidad de que el fluido se encuentre en la etapa m en un tiempo $t+dt$ es la suma de las probabilidades de que:

1. Se encontrara en la etapa $(m-1)$ en el tiempo t , y
2. Se transfiriera a la etapa m en el tiempo dt . Esto es:

$$P_m(t+dt) = (\lambda_{m-1} dt) P_{m-1}(t) + (1 - \lambda_m dt) P_m(t) \quad (1.114)$$

Esta ecuación puede rearrreglarse a (1.115) tomando $t \rightarrow 0$:

$$\frac{d P_m(t)}{dt} = -\lambda_m P_m + \lambda_{m-1} P_{m-1} \quad (1.115)$$

La ecuación (1.115) es del tipo de diferencias-diferencial y -- puede resolverse así:

1°. Se toma su transformada de Laplace:

$$\frac{\bar{P}_m(s)}{\bar{P}_{m-1}(s)} = \frac{\lambda_{m-1}}{s + \lambda_m} \quad (1.116)$$

notando que $\bar{P}_m(0) = 0$, $m = 2, 3, \dots, N$; $\bar{P}_m(0) = 1$, $m = 1$.

2°. Mediante sustituciones sucesivas a partir de $\bar{P}_0(s)$:

$$\bar{P}_m(s) = \frac{\lambda_{m-1} \lambda_{m-2} \dots \lambda_1}{(s + \lambda_m)(s + \lambda_{m-1}) \dots (s + \lambda_1)} \quad (1.117)$$

3°. Se invierte (1.117) utilizando el teorema de expansión de Heaviside:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \sum_{m=1}^i \frac{P(s_m)}{\dot{q}(s_m)} \frac{1}{s - s_m} = \frac{P(s)}{q(s)} \right\} = \sum_{m=1}^i \frac{P(s_m)}{\dot{q}(s_m)} e^{s_m t} \quad (1.118)$$

llegándose a:

$$P_m(t) = \prod_{i=1}^{m-1} \lambda_i \left\{ \sum_{j=1}^m \frac{\text{EXP}(-\lambda_j t)}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^m (\lambda_k - \lambda_j)} \right\} \quad (1.119)$$

de aquí puede obtenerse la RTD

$$E(t) = P_m(t) \lambda_m = \prod_{i=1}^N \lambda_i \left\{ \sum_{j=1}^N \frac{\text{EXP}(-\lambda_j t)}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N (\lambda_k - \lambda_j)} \right\} \quad (1.120)$$

El modelo tiene ajustables los parámetros λ_i , N de modo que -- puede representar una gran variedad de patrones de flujo. La elección puede hacerse de dos maneras convenientes:

1. Escoger una sucesión de λ_i de modo que las sumas y multiplicaciones converjan.
2. Escoger una sucesión que represente patrones de flujo de tanques de proceso industriales para la mayor cantidad posible de casos. Fan Et al (35) han encontrado que esta sucesión puede obtenerse a partir de una progresión aritmética o geométrica de los volúmenes:

$$V_m = V_{m-1} + d \quad (1.121)$$

$$V_m = a (V_{m-1})^b + c \quad (1.122)$$

donde las constantes a, b, c y d se fijan como enteros positivos. - Si se escoge la progresión aritmética (1.121) y se fija:

$$V = NV_i + \frac{1}{2} N(N-1)d \quad (1.123)$$

se obtiene:

$$\begin{aligned} \bar{L}(t^*) &= \left\{ \prod_{\lambda=1}^N \left[\frac{1}{N} - \left(\frac{N+1}{2} \right) \left(\frac{d}{V} \right) + j \left(\frac{d}{V} \right) \right] \right\}^{-1} \\ &\times \sum_{j=1}^N \frac{\text{EXP} \left[- \left\{ (VN) - [(N+1)/2] (d/V) + j(d/V) \right\} t^* \right]}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \left\{ \left\{ (VN) - [(N+1)/2] (d/V) + k(d/V) \right\}^{-1} - \left\{ (VN) - [(N+1)/2] (d/V) + j(d/V) \right\}^{-1} \right\}} \end{aligned} \quad (1.124)$$

siendo los momentos de la distribución:

$$\mu_1' = 1 \quad (1.125)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} + \frac{N(N^2-1)}{12} \left(\frac{d}{V} \right)^2 \quad (1.126)$$

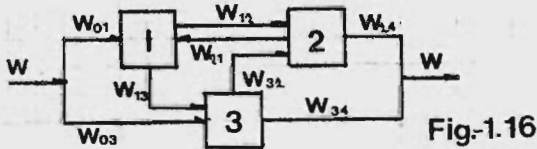
La interpretación del modelo para diseño es trivial, al ajustar la RTD del sistema real se obtiene la cantidad de tanques N, así - como los volúmenes de cada tanque de un sistema ficticio en el que

es válida la hipótesis de mezcla perfecta. El problema de diseño de CSTR o baterías de ellos en los que es válida la hipótesis de mezcla perfecta es un problema sencillo.

1.6.2 Modelos de Mezclado Estocástico.

Este tipo de modelos son adecuados para representar patrones de flujo muy turbulento en sistemas reactivos no lineales para los que pequeñas variaciones de la RTD alrededor del estado estacionario provocan las no idealidades del flujo. Para la comprensión de este modelo se requiere un conocimiento profundo de Teoría de Probabilidad, en particular de procesos Markovianos, estos temas pueden ser estudiados en Seinfeld y Lapidus (92).

La siguiente exposición se basa en Krambeck et al (58). Todos los modelos son redes de CSTR perfectamente mezclados entrelazados arbitrariamente. Una red típica es la que se muestra en la figura 1.16. Los flujos de interconexión del



tanque i al j w_{ij} son funciones probabilísticas del tiempo, de modo que el modelo puede representar tanto estados estacionarios como no estacionarios. Sin embargo, con el fin de no complicar excesivamente el análisis matemático se asume que los flujos son estados discretos de un proceso de tiempo continuo de Markov. Las con

centraciones varían sobre un espectro continuo de valores, como debe ser. La primera impresión que se obtiene al enunciar el modelo es que se trata de otro modelo de flujo estocástico, en cierto sentido así es. La característica distintiva es que la cantidad de mezclado perfecto es ahora una función probabilística; dicho de otra forma, al depender de varios flujos estocásticos el mezclado es "más estocástico" que el flujo mismo.

Se supone un sistema arbitrario de N CSTR idealmente mezclados con volúmenes V_1, V_2, \dots, V_N fijos de antemano. El balance de materia global da:

$$\sum_{\substack{i=0 \\ i \neq j}}^N w_{ij} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{N+1} w_{jk} \quad (1.127)$$

La función de probabilidad de transición para un tiempo pequeño se define por:*

$$p_{\alpha\beta}(\tau) = P\{w_{ij}(t+\tau) = \beta \mid w_{ij}(t) = \alpha\} = \lambda_{\alpha\beta}\tau + O(\tau) + \delta_{\alpha\beta} \quad (1.128)$$

donde es necesario que $\alpha \neq \beta$ y $\sum_{\beta} \lambda_{\alpha\beta} = 0$. Resulta conveniente expresar (1.128) en función de las probabilidades marginales:

$$p_{\alpha}(t) = P\{w_{ij}(t) = \alpha\} \quad \text{obteniéndose:}$$

$$p_{\beta}(t+\tau) = \sum_{\alpha} p_{\alpha}(t) p_{\alpha\beta}(\tau) \quad (1.129)$$

como la relación buscada. Es necesario entender la interpretación de $p_{\alpha\beta}$, por ejemplo:

$$p_{\alpha\alpha} = 1 - \left(\sum_{\beta \neq \alpha} \lambda_{\alpha\beta} \right) \tau + O(\tau) \quad (1.130)$$

representa la probabilidad de que el flujo no cambie, mientras que

* La línea en P indica probabilidad condicional.

$p_{\alpha\beta}$ indica un cambio de estado de flujo $\alpha \rightarrow \beta$ en el tiempo τ . Si se toma el límite de (1.129) cuando $\tau \rightarrow 0$ se obtiene:

$$\frac{d p_{\alpha}(t)}{dt} = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha\beta} p_{\alpha}(t) \quad (1.131)$$

En este punto se introduce una simplificación, se asume que las p_{β} no varían con el tiempo, de modo que:

$$p_{\beta} \rightarrow \bar{p}_{\beta} \quad (1.132)$$

El tilde indica "probabilidad ergódica", es decir, aunque las - probabilidades \bar{p}_{β} no varían con el tiempo los flujos siguen exhibiendo fluctuaciones estocásticas. Esto implica que:

$$\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha\beta} \bar{p}_{\alpha} = 0 \quad (1.133)$$

que proporciona el conjunto de ecuaciones algebraicas necesarias - para el cálculo de las probabilidades ergódicas.

La localización de la partícula $x(t)$ como función del tiempo - es un proceso estocástico continuo de tiempo discreto pero no es un proceso de Markov puesto que esta localización depende del Estado del flujo. Sin embargo, el estado de flujo y la localización de - la partícula de fluido considerados conjuntamente sí forman un pro- ceso de Markov, que se simbolizará por:

$$P\{(\alpha, i) \rightarrow (\beta, j); \tau\} = P\{w(t+\tau) = \beta, x(t+\tau) = j / w(t) = \alpha, x(t) = i\} \quad (1.134)$$

La probabilidad de dos sucesos independientes es el producto de sus probabilidades, Así:

$$p\{(\alpha, i) \rightarrow (\beta, j); \tau\} = \left[\delta_{\alpha\beta} + \lambda_{\alpha\beta} \tau + O(\tau^2) \right] \left[\delta_{ij} + \frac{w_{ij\alpha}}{v_i} \tau + O(\tau^2) \right] \quad (1.135)$$

La segunda parte de esta ecuación puede entenderse si se analiza la naturaleza del término intermedio: $\frac{w_{ij} \tau}{v_i}$

esta es la probabilidad de que la partícula salga del tanque j en el tiempo τ . Interpretemos (1.135), por ejemplo, si la partícula alcanza el estado $(N+1)$ no lo podrá abandonar jamás:

$$p\{(\alpha, N+1) \rightarrow (\beta, j); \tau\} = (\lambda_{\alpha\beta} + \lambda_{\alpha\beta} \tau + \alpha(\tau)) f_{N+1, j} \quad (1.136)$$

Si se define:

$$p_{\alpha i}(t) = P\{w(t) = \alpha, x(t) = i\} \quad (1.137)$$

nuestra función original $p_{\beta j}$ puede reescribirse como:

$$p_{\beta j}(t + \tau) = \sum_{\alpha} \sum_{i=0}^{N+1} p_{\alpha i}(t) p\{(\alpha, i) \rightarrow (\beta, j); \tau\} \quad (1.138)$$

que puede leerse como: "La probabilidad de que el flujo sea β y la partícula esté en el tanque j en el tiempo $t + \tau$ ". Se ve que es el producto de que el flujo y posición sean los estados $\alpha \in i$ en el tiempo t por la probabilidad de transición a β y j en el tiempo τ , sumando este producto sobre todos los posibles estados iniciales $\alpha \in i$. Si se toma el límite cuando $\tau \rightarrow 0$ y se introducen algunas de las variables, ya definidas, en (1.138) se obtiene:

$$\frac{d p_{\beta j}}{d t} = \sum_{i=1}^N \frac{w_{ij} \bar{p}_i}{v_i} p_{\alpha i}(t) + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha\beta} p_{\beta j}(t) \quad j = 1, 2, \dots, N+1 \quad (1.139)$$

con las condiciones iniciales:

$$p_{\beta j}(0) = \bar{p}_{\beta} \frac{w_{0j\beta}}{w_{\beta}} \quad j = 1, 2, \dots, N+1 \quad (1.140)$$

es decir, la partícula puede empezar su recorrido en cualquier tanque. La distribución de edades normalizada es:

$$g_i(t) = \frac{\sum_j p_{aj}(t)}{\int_0^\infty \sum_j p_{aj}(t) dt} \quad (1.141)$$

Por supuesto que si no introducimos algún trazador no podemos diferenciar unos de otros los elementos de fluido y lo hecho hasta ahora no serviría de nada. Consideremos una inyección arbitraria de trazador $\phi(t)$, el balance de materia para el tanque j es ahora:

$$V_j \frac{dc_j}{dt} = \frac{w_{0j}}{w_a} \phi(t) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N w_{ij} c_i - c_j \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{N+1} w_{jk} \quad (1.142)$$

siendo C_j la concentración de trazador en el tanque j una función del tiempo. Mediante un procedimiento análogo al seguido anteriormente para los elementos indistinguibles de fluido se llega ahora a:

$$\frac{\partial p_\beta(\mathbf{y}, t)}{\partial t} = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha\beta} p_\alpha(\mathbf{y}, t) - \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial y_j} \left[\left\{ \frac{w_{0j\beta}}{w_\beta} \frac{\phi(t)}{v_j} + \sum_{i=1}^N \frac{w_{ij\beta}}{v_j} y_i \right\} p_\beta(\mathbf{y}, t) \right] \quad (1.143)$$

en la cual: $p[(\alpha, \mathbf{x}) \rightarrow (\beta, \mathbf{y}); t, \tau] dy_1 dy_2 \dots dy_N = P\{w(t+\tau) = \beta, \mathbf{y} < \mathbf{c}(t+\tau) \leq \mathbf{y} + d\mathbf{y} \mid w(t) = \alpha, \mathbf{x} < \mathbf{c}(t) \leq \mathbf{x} + d\mathbf{x}\}$

y las condiciones iniciales son:

$$p_\beta(\mathbf{y}, 0) = \bar{p}_\beta \delta(y_1) \dots \delta(y_N) \quad (1.144)$$

La solución de (1.143) provee la información completa de la concentración de trazador y los estados de flujo proporcionando la --RTD, pero aún para los sistemas más sencillos imaginables representa un serio reto su solución numérica. Es obvio entonces que la información requerida debe encontrarse sin recurrir a la solución de (1.143) el método entonces debe ser, como vimos en los modelos

de dispersión, el de encontrar los momentos de la distribución de la concentración del trazador sin conocer $C_j(t)$.

Por definición:

$$\mu_{\rho j}(t) = \int \dots \int y_j p_{\rho}(\mathbf{y}, t) dy_1 \dots dy_N \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (1.145)$$

puede obtenerse un sistema de ecuaciones diferenciales notando que:

$$\int \dots \int p_{\rho}(\mathbf{y}, t) dy_1 \dots dy_N = p_{\rho}(t) = \bar{p}_{\rho} \quad (1.146)$$

y sustituyendo en (1.143):

$$\frac{d\mu_{\rho j}(t)}{dt} = \bar{p}_{\rho} \frac{w_{0j}\beta}{v_j w_{\rho}} \phi(t) + \sum_{i=1}^N \frac{w_{ij}\beta}{v_j} \mu_{\rho i}(t) + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha\rho} \mu_{\rho j}(t) \quad (1.147)$$

$\mu_{\rho j}(0) = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N$

La integración de esta ecuación proporciona el flujo promedio de trazador a la salida $\mu(t)$:

$$\mu(t) = \sum_{\rho} \int \dots \int \left[\frac{w_{0,N+1,\rho}}{w_{\rho}} \phi(t) + \sum_{j=1}^N w_{j,N+1,\rho} y_j \right] p_{\rho}(\mathbf{y}, t) dy_1 \dots dy_N \quad (1.148)$$

$$\mu(t) = \sum_{\rho} \left[\bar{p}_{\rho} \frac{w_{0,N+1,\rho}}{w_{\rho}} \phi(t) + \sum_{j=1}^N w_{j,N+1,\rho} \mu_{\rho j}(t) \right] \quad (1.149)$$

La convolución de la respuesta de impulso $f(t)$ con $\phi(\tau)$ proporciona la misma información (Levenspiel (66)):

$$\mu(t) = \int_0^t f(t-\tau) \phi(\tau) d\tau \quad (1.150)$$

de modo que:

$$\mu(t) = f(t) = \sum_{\rho} \left[\bar{p}_{\rho} \frac{w_{0,N+1,\rho}}{w_{\rho}} \delta(t) + \sum_{j=1}^N \frac{w_{j,N+1,\rho}}{v_j} p_{\rho j}(t) \right] \quad (1.151)$$

en la cual se ha introducido una entrada de tipo impulso. Pero - esto es precisamente $E(t)$ del sistema completo. Mediante un aná-

lisis semejante pueden obtenerse los demás momentos de la distribución:

$$S_{pjk}(t) = \int \dots \int y_j y_k p_0(\mathbf{y}, t) dy_1 \dots dy_N \quad j, k = 1, 2, \dots, N \quad (1.152)$$

de donde se obtiene:

$$S^2(t) = \sum_{\beta} \left[\bar{p}_{\beta} \left(\frac{W_{0, N+1, \beta}}{W_{\beta}} \right)^2 \phi^2(t) + \frac{2 W_{0, N+1, \beta}}{W_{\beta}} \phi(t) \sum_{j=1}^N W_{j, N+1, \beta} \mu_{\beta j}(t) + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N W_{j, N+1, \beta} W_{k, N+1, \beta} S_{pjk} \right] \quad (1.153)$$

este momento sólo presenta utilidad respecto de que es más fácil - calcular a partir de él $\sigma^2(t)$, que intentar la solución directa, esto es:

$$\sigma^2(t) = S^2(t) - \mu(t)^2 \quad (1.154)$$

Por supuesto, el resultado más importante obtenido es que:

$$F(t) = \mu(t) \quad (1.155)$$

Como las funciones de flujo y probabilidad de localización son parámetros móviles del sistema este debe ser extraordinariamente - flexible, pero tiene la desventaja de que muchos arreglos de flujo y funciones de probabilidad deben ser ensayadas para predecir una-RTD obtenida del sistema real* Krambeck et al (58) sugieren un modelo sencillo como el mostrado en la figura 1.17.

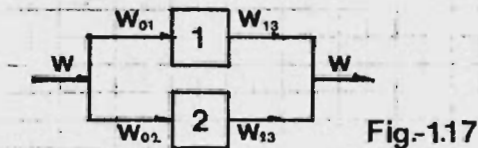


Fig-1.17

La RTD obtenida depende más que nada de la elección de w_{ijk} .

* Se emplean con frecuencia distribuciones Beta.

Este modelo es sencillo y presenta resultados adecuados, esto es, puede representar una buena variedad de RTD.

Un gran inconveniente de los modelos de mezclado estocástico es la dificultad que presentan para aplicarse en diseño, en este caso no es muy claro como puedan diseñarse reactores a partir de distribución de flujo al azar. Una opción es la obtención de valores medios de conversión, pero no es adecuada para diseño. El modelo -- tiene importancia como representación de patrones de flujo en tanques de proceso pero nada más, por el momento.

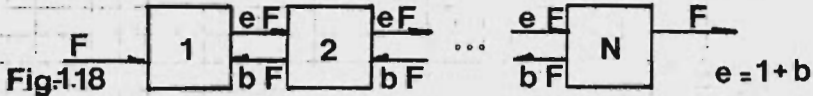
1.7 Modelos Celulares.

Un modelo celular de flujo es un arreglo unidimensional, bidimensional o tridimensional de tanques agitados, los tanques pueden tener mezcla perfecta o no y los flujos a través de ellos pueden estar interconectados o conectar el arreglo arbitrariamente. Debido a que este tipo de modelos presentan especial interés en el -- diseño de reactores catalíticos de lecho fijo se estudian en detalle en la sección 2.3.6. Ahí se verá que dado un arreglo los parámetros que lo caracterizan son función de Pe , coeficientes de -- transferencia de masa y calor y propiedades del fluido y catalizador. La caracterización puede ser obtenida a partir de algún modelo de dispersión.

El grado de complicación del modelo depende del arreglo de tanques y de las suposiciones adicionales hechas. El modelo resultante es un sistema de ecuaciones de diferencia o un sistema de ecua-

ciones de diferencia-diferenciales.

En esta sección estudiaremos un arreglo unidimensional con retromezclado interno (parte del flujo a contracorriente) que teóricamente puede representar cualquier RTD. El modelo se ilustra en la figura 1.18.



El modelo es tan general que podría ser usado para representar una cascada de extracción a contracorriente o una torre de destilación. Los balances de materia en el estado no estacionario conducen a:

$$\ominus \frac{dC_1}{dt} = C_0 - (1+b)C_1 + bC_2 \quad (1.156)$$

$$\ominus \frac{dC_m}{dt} = (1+b)C_{m-1} - (1+2b)C_m + bC_{m+1} \quad N > m > 1 \quad (1.157)$$

$$\ominus \frac{dC_N}{dt} = (1+b)C_{N-1} - (1+b)C_N \quad (1.158)$$

siendo $C_m(t)$ la concentración de trazador en la etapa m al tiempo t , las condiciones iniciales las fija el tipo de entrada de trazador y si éste se encontraba o no inicialmente en los tanques. Un conjunto típico de condiciones iniciales es:

$$C_0(t) = \delta(t) \quad (1.159)$$

$$C_m(0) = 0 \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (1.160)$$

Un hecho interesante es que las ecuaciones de representación -- pueden ser obtenidas suponiendo que se trata de un proceso de esta do discreto de tiempo continuo de Markov en el que la vida (tiempo de residencia) de la partícula de fluido es una variable aleatoria con distribución:

$$f(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0 \\ \frac{1}{\lambda} e^{-x/\lambda} & x > 0 \end{cases}$$

La derivación completa puede verse en Seinfeld (92).

Los modelos celulares entonces pueden ser analizados desde el - punto de vista probabilista o determinista obteniéndose los mismos modelos matemáticos. Esto es significativo porque la creencia ge- neral es que el enfoque determinista y probabilista de un mismo mo delo (es decir, del modelo y hechos físicos que lo acompañan) con- duce a distintas representaciones matemáticas, esto suele ocurrir- porque al enfocar el problema desde cada punto de vista se hacen - suposiciones que lo invalidan desde el punto de vista diferente. - Por ejemplo, si la función de distribución de edades del fluido no tiene la forma señalada no puede obtenerse el mismo sistema de - - ecuaciones; es decir, la forma de la distribución es una caracte- rística intrínseca del modelo.

Un tercer enfoque, útil para modelos celulares complicados, es- obtener los momentos de $E(t)$ por diferenciaciones sucesivas de las transformadas de Laplace de las ecuaciones de representación. Esto es posible porque estas transformadas de Laplace son, desde el pun to de vista probabilista, las funciones generatrices de la distri-

bución.

Para que nuestro modelo sea útil los parámetros que lo caracterizan deben relacionarse con propiedades físicas medibles. Esto se hace a través de los modelos de dispersión, las matemáticas involucradas son muy interesantes. Tomando la transformada de Laplace de (1.157) y reorganizando:

$$b\bar{C}_{n+1} - (1+2b+\theta\Delta)\bar{C}_n + (1+b)\bar{C}_{n-1} = 0 \quad (1.161)$$

El sistema de ecuaciones de diferencia de coeficientes constantes obtenido tiene una solución general del tipo:

$$\bar{C}_n = k_1 \lambda_1^n + k_2 \lambda_2^n \quad (1.162)$$

λ_1 y λ_2 son las raíces de la ecuación característica:

$$b\lambda^2 - (1+2b+\theta\Delta)\lambda + (1+b) = 0 \quad (1.163)$$

k_1 y k_2 se determinan con las condiciones frontera del problema, esto es, hay que reformular el problema de condiciones iniciales, lo cual se lleva a cabo notando que:

$$C_n(x) \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad n \rightarrow \pm \infty$$

La solución obtenida es:

$$\bar{C}_n(\Delta) = K_1 \left\{ \frac{1}{2b} \left[1 + 2b + \theta\Delta + \sqrt{1 + 2\theta\Delta(1+2b) + \theta^2\Delta^2} \right] \right\}^n + K_2 \left\{ \frac{1}{2b} \left[1 + 2b + \theta\Delta - \sqrt{1 + 2\theta\Delta(1+2b) + \theta^2\Delta^2} \right] \right\}^n \quad (1.164)$$

$K_1 = 0$, $n > 0$ y $K_2 = 0$, $n < 0$. Empleando el modelo de dispersión longitudinal:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.165)$$

cuya solución en términos de la transformada es:

$$\bar{c}(x, d) = A_1 \text{EXP} \left[\frac{x}{2D_L} (v + \sqrt{v^2 + 4dD_L}) \right] + A_2 \text{EXP} \left[\frac{x}{2D_L} (v - \sqrt{v^2 + 4dD_L}) \right] \quad (1.166)$$

Para relacionar los modelos se emplea:

$$x = nd \quad (1.167)$$

$$d = \theta v \quad (1.168)$$

Los momentos, evaluados según el tercer enfoque mencionado son:

$$\mu_0 = \frac{vd}{D_L} = \ln \frac{1+b}{b} \quad (1.164)$$

$$\mu_1 = \theta = \theta \quad (1.170)$$

$$\mu_2 = \frac{vd}{D_L} = \frac{2}{1+2b} \quad (1.171)$$

Nótese que vd/D_L corresponde a un número de Peclet con una longitud de mezclado ficticia. El número de tanques N puede obtenerse a partir de la variancia:

$$\sigma^2 = (1+2b)N\theta^2 - 2b(1+b) \left[1 - \left(\frac{b}{1+b} \right)^N \right] \theta^2 \quad (1.172)$$

si $N \gg 1$ entonces $\sigma^2 \approx (1+2b)N\theta^2$. Esto completa la caracterización del modelo.

La obtención de los momentos puede efectuarse fácilmente mediante el siguiente procedimiento ideado por Seinfeld y Lapidus (92):

$$c(x+d, t) = c(x, t) + d \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{d^2}{2!} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \dots \quad (1.173)$$

$$c(x-d, t) = c(x, t) - d \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{d^2}{2!} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \dots \quad (1.174)$$

Son expansiones en serie de Taylor. Tomando la aproximación - de segundo orden y sustituyendo en el modelo de dispersión:

$$\frac{d}{v} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = (1+b) \left[c(x,t) - d \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{d^2}{2!} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] - (1+2b) c(x,t) + b \left[c(x,t) + d \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{d^2}{2!} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] \quad (1.175)$$

$$\frac{d}{v} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = -d \frac{\partial c}{\partial x} + (1+2b) \frac{d^2}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.176)$$

Es decir:
$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{(1+2b) v d}{2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (1.177)$$

Comparando (1.177) con (1.157) para que el modelo sea el mismo:

$$D_x = \frac{(1+2b) v d}{2} \quad (1.178)$$

de modo que se llega a un resultado ya obtenido:

$$\frac{v d}{D_x} = \frac{2}{1+2b} \quad (1.179)$$

Finalmente, una derivación debida a Roemer y Durbin (88) proveniente de un análisis dinámico de los modelos, demasiado largo como para ser presentado aquí, los condujo a la relación:

$$P_e = \frac{v I}{D_x} = \frac{2N}{1+2b} \quad (1.180)$$

En la que se observa que el P_e "real" depende tanto de N como de b como debía esperarse. Obteniendo esta medida de dispersión- podemos hacer dos cosas: 1. Fijar arbitrariamente N y obtener de ahí la fracción de flujo en retromezcla b ; ó 2. invertir la situación. Sería bueno tener pocos tanques, aunque el flujo de retromezclado sea grande, por facilidad en los cálculos numéricos.- Esta última aproximación de Roemer y Durbin es la más adecuada pa

ra el tratamiento del modelo puesto que no es necesario introducir un parámetro ficticio de mezclado.

1.8 Consideraciones Finales.

Tenemos al terminar esta parte del estudio una serie de modelos para la caracterización de la RTD en reactores químicos. Se ha -- discutido cuando es conveniente emplear uno ú otro modelo, cuando uno es mejor que otro, que limitaciones o dificultades especiales -- presentan. Se ha puesto especial énfasis en la relación de los pa -- rámetros que caracterizan cada modelo con cantidades medibles expe -- rimentalmente o que puedan ser obtenidas mediante correlaciones.

El estudio de los modelos de flujo en reactores químicos per se representaría un campo para un romántico de la Ingeniería Química. El estudio de los modelos de flujo con el fin de utilizarlos como base de los estudios de diseño, dinámica, estabilidad, control y -- optimización de reactores químicos representaría un campo fértil. -- En este campo fértil (el más fértil de la ingeniería química) las -- matemáticas aplicadas han rendido una enorme variedad de frutos. -- En los capítulos siguientes nos hemos propuesto el estudio de es-- tos campos sobre la base de que en los reactores químicos se en -- tiende el proceso físico fundamental: el flujo del fluido. En los capítulos siguientes se introducen sucesivamente los efectos más -- finos: la reacción química, la transferencia de masa y calor, el -- comportamiento del sistema a cambios en las variables de proceso, -- la fortuna del reactor abandonado a su suerte, la fortuna del reac

tor bajo nuestra benéfica influencia y el mejor uso del reactor - para la obtención de beneficios económicos.

II.- DIMENSIONAMIENTO (DISEÑO).

2.1 Dimensionamiento de CSTR.

2.11 Reacciones Homogéneas en fase líquida, Ecuaciones de Diferencias.

Toda la teoría referente al dimensionamiento de un CSTR o un sistema de ellos ha sido tratada y recopilada por Eldridge y Piret (32) para el caso de macromezcla perfecta y ningún efecto de micromezcla. Los modelos para la solución de problemas de dimensionamiento para este tipo de sistema se consignan ahí, la tabla 2.1 es una pequeña recopilación del trabajo mencionado. Como se observa se trata de ecuaciones de diferencias o de sistemas de ellas. Estas ecuaciones pueden ser lineales o no lineales, homogéneas o no homogéneas y con coeficientes constantes o variables, según las características del sistema. Debido a la naturaleza del problema solo los casos más simplificados y sencillos admiten soluciones analíticas, pero en los demás son posibles otro tipo de métodos: sustituciones sucesivas y soluciones gráficas.

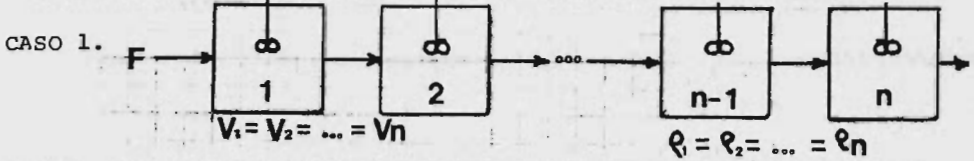
Los modelos de las tablas, se basan en balances de materia en el estado estacionario de él o los componentes que intervienen en la reacción. No se consideran retardos de tiempo al pasar el fluido de un tanque al siguiente, ni la existencia de regiones muertas y, como se ha mencionado, ningún efecto de mezcla. Estas limitaciones no son graves para la mayoría de los reactores industriales bien diseñados mecánicamente, pero tienen importancia en reacciones rápidas, tanques grandes con defectos de agitación y - -

REACCIÓN		T_m	ECUACIÓN DE DISEÑO PARA EL REACTOR m	MÉTODO PARA m REACTORES IDÉNTICOS EN SERIE
GENERAL		$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_m$	$\frac{C_{m-1}}{C_m} = 1 - \left(\frac{dc}{dt}\right)_m \frac{\theta_m}{C_m}$	ECUACIÓN GENERAL DE DISEÑO
ORDEN CERO $A \rightarrow 3R$		k	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + \frac{k\theta_m}{a_m}$	$D_m = \frac{m k \theta}{a_0}$
PRIMER ORDEN $A \rightarrow 3R$		$k a_m$	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + k\theta_m$	$D_m = 1 - (1+k\theta)^{-m}$
SEGUNDO ORDEN, CONC. EQUIVALENTES. $2A \rightarrow 3R$ ó $A+B \rightarrow 3R$		$k a_m^2$	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + k\theta_m a_m$	SOLUCIÓN ALGEBRAICA. SOLUCIÓN GRÁFICA POR PASOS.
SEGUNDO ORDEN CONC. NO EQUIVALENTES $A+B(\text{EXCESO}) \rightarrow 3R$		$k a_m (a_m + \epsilon)$	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + k\theta_m (a_m + \epsilon)$	SOLUCIÓN ALGEBRAICA. SOLUCIONES GRÁFICAS POR PASOS.
TERCER ORDEN, CONC. EQUIV. ó $2A+B \rightarrow 3R$ ó $A+B+C \rightarrow 3R$		$k a_m^3$	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + k\theta_m a_m^2$	SOLUCIÓN GRÁFICA POR PASOS.
TERCER ORDEN CONC. NO EQUIVALENTES	$A+B+C \rightarrow 3R$ EN EXCESO	$k a_m (a_m + \epsilon_1)(a_m + \epsilon_2)$	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + k\theta_m (a_m + \epsilon_1) \cdot (a_m + \epsilon_2)$	SOLUCIÓN GRÁFICA POR PASOS. $\epsilon_1 = b_0 - a_0$ $\epsilon_2 = c_0 - a_0$
	$2A+B \rightarrow 3R$ EN EXCESO	$k a_m^2 \left(\frac{a_m}{2} + \epsilon''\right)$	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + k\theta_m a_m \left(\frac{a_m}{2} + \epsilon''\right)$	SOLUCIÓN GRÁFICA POR PASOS. $\epsilon'' = b_0 - a_0/2$
	$A+2B \rightarrow 3R$ EN EXCESO	$k a_m (2a_m + \epsilon''')^2$	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + k\theta_m (2a_m + \epsilon''')$	SOLUCIÓN GRÁFICA POR PASOS. $\epsilon''' = b_0 - 2a_0$
$A \xrightleftharpoons[2]{} B$		$(k_1 + k_2) a_m - k_2 a_0$	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + [k_1 + k_2 \left(1 - \frac{a_0}{a_m}\right)] \theta_m$	SOLUCIÓN GRÁFICA POR PASOS
$2A \xrightleftharpoons[2]{} B$		$(k_1 a_m + \frac{k_2}{2}) a_m - \frac{k_2 a_0}{2}$	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + \left(k_1 a_m + \frac{k_2}{2}\right) \left(1 - \frac{a_0}{a_m}\right) \theta_m$	SOLUCIÓN GRÁFICA POR PASOS
$2A \xrightleftharpoons[2]{} 2B$		$k_1 a_m^2 - k_2 (a_0 - a_m)^2$	$\frac{a_{m-1}}{a_m} = 1 + \left[k_1 a_m + \frac{k_2}{2} \left(1 - \frac{a_0}{a_m}\right)\right] \theta_m$	SOLUCIÓN GRÁFICA POR PASOS

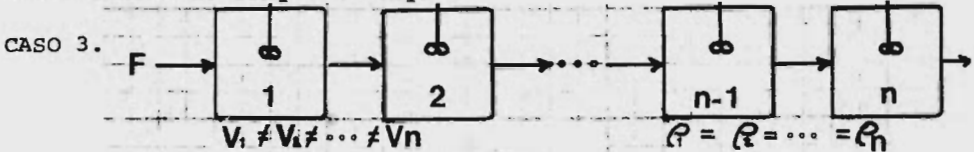
TABLA 2.1 - CSTR; sin efectos de mezcla.

si falla alguna de las hipótesis que dan vida a los modelos.

La solución de los modelos se ha dividido en cuatro casos:



CASO 2. Igual que el caso 1 pero la densidad del fluido reaccio--
nante cambia de tanque a tanque.



CASO 4. Igual que el caso 3 pero la densidad del fluido reaccio--
nante cambia de tanque a tanque.

Todos los balances de materia son del tipo general:

$$C_{m-1} F_{m-1} = C_m F_m - \left(\frac{dC}{dt} \right)_m V_m \quad (2.1)$$

Si se purga algún producto de alguno o de todos los tanques o --
se introduce una nueva corriente el balance debe incluir este ---
efecto, por ejemplo:

$$C_{m-1} F_{m-1} + C_S F_S = C_m F_m - \left(\frac{dC}{dt} \right)_m V_m \quad (2.2)$$

Incluye una entrada del componente sobre el que se hace el ba--
lance. El término de velocidad de reacción puede variar de tanque
a tanque, debido por ejemplo a cambios de temperatura.

Este término puede ser tan complicado como lo indique la cinéti--
ca de la red reaccionante.

La ecuación (2.1) puede rearrreglarse a:



$$\frac{F_{n-1}}{F_n} \frac{C_{n-1}}{C_n} = 1 - \left(\frac{dc}{dt} \right)_n \frac{\theta_n}{C_n} \quad (2.3)$$

La cual consideraremos como el modelo más general. Una forma -- particularmente útil de ésta es;

$$\frac{P_n}{P_{n-1}} \frac{C_{n-1}}{C_n} = 1 - \left(\frac{dc}{dt} \right)_n \frac{\theta_n}{C_n} \quad (2.4)$$

Los modelos consignados en las tablas suponen flujo constante -- el efecto de cambio de densidad no se considera en ellos, sin embargo es fácil de introducir en estos el efecto considerando que provienen de la ecuación (2.4). El caso más común es en el que la densidad permanece prácticamente constante, de modo que si no hay entradas o salidas de material F será constante en el estado-estable. Así, para la mayoría de los casos (2.4) puede simplificarse A:

$$\frac{C_{n-1}}{C_n} = 1 - \tau_n \frac{\theta_n}{C_n} \quad (2.5)$$

Cuyas soluciones para reacciones de orden cero, primero y segundo son harto conocidas (Walas (103)):

1. Reacción de orden cero:

$$\frac{C_{n-1}}{C_n} = 1 + \frac{k\theta_n}{C_n} \quad (2.6)$$

$$C_{n-1} - C_n = k\theta_n \quad (2.7)$$

$$C_0 - C_n = n k \theta_n \quad (2.8)$$

$$D_n = 1 - \frac{C_n}{C_0} = \frac{n k \theta_n}{C_0} \quad (2.9)$$

Si todos los tanques son de igual volumen. En otro caso:

$$C_0 = C_n + \sum_{i=1}^n k\theta_n \quad (2.10)$$

Si los tanques tienen diferentes volúmenes.

2. Reacción de primer orden:

$$C_{n-1} = C_n + k\theta_n C_n \quad (2.11)$$

$$C_n = \frac{C_{n-1}}{1 + k\theta_n} \quad (2.12)$$

De la que mediante sustituciones sucesivas puede desarrollarse la solución general:

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + k\theta_1} \quad (2.13)$$

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + k\theta_2} = \frac{C_0}{(1 + k\theta_1)(1 + k\theta_2)} \quad (2.14)$$

$$\vdots$$

$$C_n = \frac{C_{n-1}}{1 + k\theta_n} = \frac{C_0}{\prod_{i=1}^n (1 + k\theta_i)} \quad (2.15)$$

Si los tanques son del mismo volumen y se encuentran a la misma temperatura:

$$C_n = \frac{C_0}{(1 + k\theta)^n} \quad (2.16)$$

$$D_n = 1 - \frac{C_n}{C_0} = 1 - (1 + k\theta)^{-n} \quad (2.17)$$

3. Reacción general de segundo orden:

Para esta reacción $r = kCaCb$, Eldridge y Piret (32) han desarrollado el siguiente método. Si se llama a e' el exceso de un reactivo sobre el otro en unidades de concentración:

$$C_{n-1} = C_n + r_n \theta_n \quad (2.18)$$

$$\tau_n = k C_n (C_n + \epsilon') = k C_n (C_n + \epsilon C_0) \quad (2.19)$$

Introduciendo τ_n en la ecuación (2.18) se obtiene:

$$k \theta_n C_n^2 + (k \theta_n \epsilon C_0 + 1) C_n - C_{n-1} = 0 \quad (2.20)$$

con solución:

$$C_n = \frac{-(1 + k \theta_n \epsilon C_0) + \sqrt{(1 + k \theta_n \epsilon C_0)^2 + 4 k \theta_n C_{n-1}}}{2 k \theta_n} \quad (2.21)$$

Que genera la solución recurrente según el caso. Si $\epsilon' = 0$ entonces $C_{n0} = C_{00}$ de modo que $r = k C_n^2$. Si la reacción es de órdenes parciales fraccionarios, pero de orden total 2, ϵC_0 aparecerá elevado a alguna potencia permaneciendo igual lo demás. La construcción de una gráfica de $k \theta C_0$ vs. D es de extrema utilidad en diseño y simulación para simplificar cálculos por tanteos.

Es preciso hacer notar algo importante: si no se conoce θ , lo cual es lo común en los problemas de diseño la solución es forzosamente por tanteos. Esto mismo sucede si los tanques son de diferente volumen o se encuentran a distintas temperaturas, lo cual es común en un sistema optimizado (Denbigh (31)); también si la densidad no es constante o hay cambios en los flujos debidos a entradas o salidas de material. En todo caso, la implementación del problema mediante computadora es sencilla y conduce a mayor profundidad en el análisis y a ahorros de tiempo.

Consideremos el caso (2) y cinética de primer orden para dar un ejemplo de los métodos a utilizar. La ecuación de diseño es en es-

te caso:

$$C_m = \frac{C_{m-1}}{1 + k\theta_m} \frac{\rho_m}{\rho_{m-1}} \quad (2.22)$$

cuya solución recurrente es:

$$C_m = \frac{C_0}{\prod_{i=1}^m (1 + k_i \theta_i)} \frac{\rho_m}{\rho_0} \quad (2.23)$$

Si se conocen los datos del sistema y la conversión pero no el flujo el método de iteraciones es:

1. Suponer F_0 .

$$2. \text{ Calcular } \begin{aligned} F_1 &= F_0 \frac{\rho_0}{\rho_1} \\ &\vdots \\ F_m &= F_{m-1} \frac{\rho_{m-1}}{\rho_m} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Puesto que no se conocen las conversiones y es necesario conocer la densidad en función de la conversión un primer cálculo de conversiones debe ser hecho considerando ρ como constante. El cálculo se afinaría mediante los resultados subsecuentes de los tanteos. Como generalmente sucede, los cambios de densidad no son grandes y es suficiente con el primer esquema de aproximación.

$$3. \text{ Calcular } \theta_m = \frac{V_m}{F_m} \quad (2.25)$$

$$4. \text{ Calcular } \prod_{i=1}^m (1 + k_i \theta_i) = A \quad (2.26)$$

$$5. \text{ Calcular } C_m^* = \frac{C_0}{A} \frac{\rho_m}{\rho_0} \quad (2.27)$$

6. Comparar C_m^* con el C_m Especificado.

Si las incógnitas y los datos son otros de introducen las va---

riantes necesarias en el esquema anterior. El método mostrado es convergente y puede emplearse en los casos (3) y (4) haciendo las consideraciones adecuadas. Para una reacción general de segundo orden es fácil probar que:

$$C_n = \frac{-(1 + kC_0\epsilon\theta_n) + \sqrt{(1 + kC_0\epsilon\theta_n)^2 + 4k\theta_n C_{n-1} (P_n/P_{n-1})}}{2k\theta_n} \quad (2.28)$$

Que da idea de lo laborioso que puede ser el trabajo numérico "manual"

Los métodos gráficos constituyen una poderosa ayuda adicional. Uno de los más conocidos y empleados se debe a Jones (57) y resulta del hecho de que la ecuación (2.5) puede rearrreglarse como:

$$r_n = -\frac{C_n}{\theta_n} + \frac{C_{n-1}}{\theta_n} \quad (2.24)$$

De modo que efectuando la construcción mostrada en la figura 2.1 se obtienen los resultados requeridos.

A Eldridge y Piret (32) se deben varios métodos útiles, por ejemplo el mencionado anteriormente para reacciones de 2^a

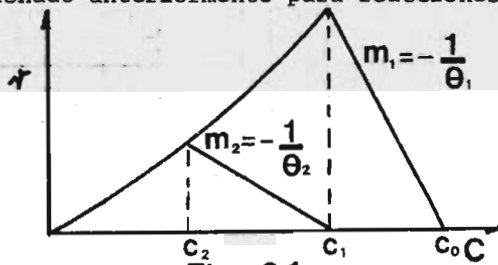
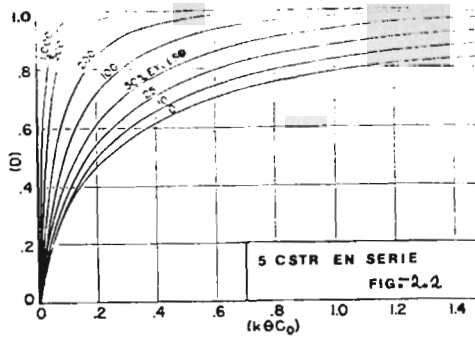


Fig.-2.1

orden, que resulta de la representación de la figura 2.2.

Otro método debido a ellos es utilizable en un gran número de casos, lo ejemplificaremos para el caso en que la ecuación de diseño es del tipo:



$$\frac{C_{n-1}}{C_n} = 1 + k\theta (C_n + E') \quad (2.30)$$

Conociendo k y E' se pueden dar valores arbitrarios a θ de modo de obtener la representación de C_n vs. C_{n-1} (ver la figura 2.3)

En dicha gráfica la línea diagonal corresponde a $C_n = C_{n-1}$ y es una línea auxiliar. Empezando con C_0 se hace una construcción que recuerda a la del tipo Mc Cabe- Thiele empleada en destilación bimaria. Si él o los valores de θ no son conocidos es preciso efectuar varias construcciones de tanteo.

Los métodos gráficos no solo proveen las soluciones directas en muchos casos, sino que en otros sirven para acelerar la convergencia o simplificar los cálculos de los métodos algebraicos. Por ejemplo, para el caso de un sistema en el que se efectúa una reacción de 2^a orden:

$$\begin{aligned} C_0 &= C_1 + k\theta C_1^2 \\ C_1 &= C_2 + k\theta C_2^2 \\ &\vdots \\ C_{n-1} &= C_n + k\theta C_n^2 \\ \hline C_0 &= C_n + k\theta \sum_{i=1}^n C_i^2 \end{aligned} \quad (2.31)$$

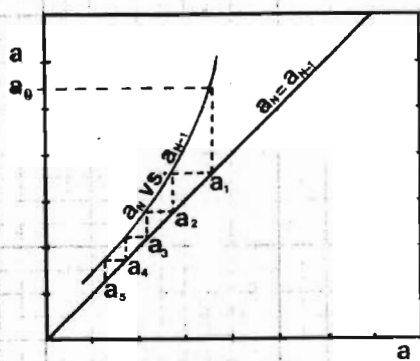


Fig-2.3

La secuencia del cálculo por tanteos sería:

suponer $\theta \rightarrow \left(\sum_{i=1}^m C_i^2\right)^{\frac{1}{2}} \rightarrow C_1 \rightarrow C_1^2 \rightarrow C_2 \rightarrow C_2^2 \rightarrow \dots \rightarrow C_m^2 \rightarrow \sum_{i=1}^m C_i^2$

La suposición de θ es correcta cuando $\left(\sum_{i=1}^m C_i^2\right)^{\frac{1}{2}} = \sum_{i=1}^m C_i^2$

Estos cálculos son tediosos, pero el número de tanteos se disminuye grandemente si se emplea el siguiente procedimiento gráfico:--

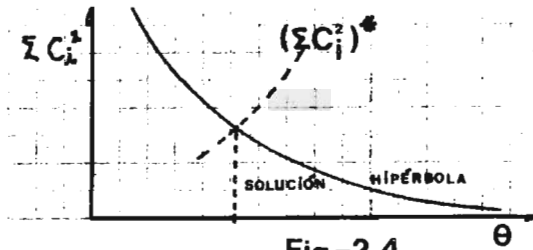


Fig.-2.4

Se recomienda afinar el valor mediante el método algebraico.

2.1.2 Reacciones Homogéneas en Fase Líquida sin mezcla perfecta. (Efectos de macromezclado).

En el párrafo anterior se trataron los problemas de dimensionamiento suponiendo mezcla perfecta, aquí se tratarán los sistemas de tanques agitados considerando los efectos de corto circuito, regiones muertas y micromezclado. Dichos efectos deben considerarse en tanques grandes con agitación insuficiente y en reacciones rápidas, es decir, aquellas para las que el tiempo de reacción es pequeño comparado con el de mezclado (Levenspiel (66)). Primeramente consideraremos los efectos de macromezcla, debe entenderse que la mezcla perfecta (macro) no implica micromezcla perfecta.

Estudiaremos en detalle el modelo Cholette- Cloutier con el fin

de demostrar el método. Si se hace:

$$n = \frac{F_1}{F} \quad m = \frac{V_1}{V} \quad (2.32)$$

En función de t y de estas nuevas variables:

$$K(t) = \frac{1}{\theta} \frac{n^2}{m} e^{-nt/m\theta} + (1-n)\delta(t) \quad (2.33)$$

Obtenida anteriormente. Para reacciones de orden cero no hay -- efectos de macromezcla, ni de micromezcla. Para reacciones de --- primer orden no hay efectos de micromezcla pero puede haber de -- macromezcla. Para cinéticas diferentes deben considerarse ambos - efectos, de modo que una RTD dada no predice la conversión, es decir, se necesitan considerar los efectos de micromezcla en el --- diseño. Las aseveraciones anteriores son generales y no dependen en absoluto del modelo.

Para consideración de cinética de primer orden:

$$\frac{C}{C_0} = \int_0^{\infty} e^{-kt} E(t) dt \quad (2.34)$$

Esta fórmula puede emplearse de dos formas:

1. Para integración directa empleando los datos experimentales, - en cuyo caso se toma:

$$\int_0^{\infty} e^{-kt} E(t) dt \approx \sum e^{-kt} E(t) \Delta t \quad (2.35)$$

2. Introduciendo en ella la forma analítica de $E(t)$. Así:

$$\frac{C}{C_0} = \int_0^{\infty} e^{-kt} \left[\frac{1}{\theta} \frac{n^2}{m} e^{-nt/m\theta} + (1-n)\delta(t) \right] dt \quad (2.36)$$

Recordando las propiedades particulares de $\delta(t)$ la segunda par-

te de la integral es igual a $(1-m)$, la primera parte de la integral se obtiene directamente. Efectuando simplificaciones:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{m}{1 + (m/m)k\theta} + (1-m) \quad (2.37)$$

De esta ecuación puede obtenerse el modelo para N tanques:

$$\frac{C_N}{C_0} = \left[\frac{m}{1 + (m/m)k\theta} + (1-m) \right]^N \quad (2.38)$$

mediante el método de sustituciones sucesivas si $\theta_1 = \theta_2 \dots = \theta_n$ de otra forma:

$$\frac{C_N}{C_0} = \prod_{i=1}^N \left[\frac{m_i}{1 + (m_i/m_i)k_i\theta_i} + (1-m_i) \right] \quad (2.39)$$

En (2.39) se ha supuesto tácitamente que el flujo en cortocircuito y la región estancada son iguales de tanque a tanque.

Las variantes posibles que puede tener el problema se introducen mediante métodos similares a los expuestos en (2.1.1). Esto da idea de que el modelo podría emplearse para el dimensionamiento de tanques reales si se conociera experimentalmente n y m :

Un segundo enfoque válido para cualquier orden de reacción si no hay efectos de micromezcla es emplear los balances de materia del sistema para obtener la relación c/c_0 . De ese modo:

1. Reacción de orden cero: se emplea el modelo de mezcla perfecta pues no hay ningún efecto de mezclado.

2. Reacción de 1^o orden: No hay efectos de micromezcla, de modo que haciendo el balance de materia para la corriente de salida:

$$F_C = F_1 C_1 + F_2 C_0 \quad (2.40)$$

(Debe verse la figura que representa al modelo). De donde:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{F_1 C_1}{F C_0} + \frac{F_2}{F} \quad (2.41)$$

como c , es la concentración a la salida de la región perfecta - mente mezclada pueden aplicarse estos modelos:

$$F_1 C_0 = F_1 C_1 + kV_1 C_1 \quad (2.42)$$

De modo que:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1}{1 + (V_1/F_1)k} = \frac{1}{1 + (m/n)k\theta} \quad (2.43)$$

Que por sustitución en (2.41) da finalmente:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{n}{1 + (m/n)k\theta} + (1-n) \quad (2.44)$$

Que coincide con (2.37).

3. Reacción general de 2ª orden: El balance (2.41) es el mismo en todos los casos, pero el balance para la parte activa del tanque es ahora:

$$F_1 C_0 = F_1 C_1 + kV_1 C_1 (C_1 + \epsilon C_0) \quad (2.45)$$

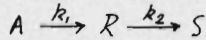
obteniendo la solución para C_1 e introduciendo en el balance -- global se llega a;

$$\frac{C}{C_0} = n \left[\frac{-((m/n)k\theta\epsilon + mF) + \sqrt{((m/n)k\theta\epsilon + mF)^2 + 4m\theta FC_0}}{2(m/n)k\theta C_0} \right] + (1-n) \quad (2.46)$$

(2.46) se reduce para cinética del tipo $r = kC_1^2$ a:

$$\frac{C}{C_0} = n \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 4(m/n)k\theta C_0}}{(m/n)k\theta C_0} \right] + (1-n) \quad (2.47)$$

4. Reacción consecutiva del tipo:



Himmelblau y Bischoff (47) han empleado el modelo Cholette-Cloutier para el estudio de esta reacción, que da idea de los métodos que deben emplearse para redes reaccionantes complejas. Tomando los balances de materia en estado estacionario:

$$F_1 C_{A0} = F_1 C_{A1} + k_1 C_{A1} V \quad (2.48)$$

$$0 = F_1 C_{R1} - k_1 C_{A1} V + k_2 C_{R1} V_1 \quad (2.49)$$

$$0 = F_1 C_{S1} - k_2 C_{R1} V_1 \quad (2.50)$$

Es decir, $C_{R0} = C_{S0} = 0$, resolviendo el sistema:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{m}{1 + (m/m) k_1 \theta} + (1-m) \quad (2.51)$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{m k_1 \theta}{(1 + (m/m) k_1 \theta) (1 + (m/m) k_2 \theta)} \quad (2.52)$$

$$C_{A0} + C_{R0} + C_{S0} = C_A + C_R + C_S \quad (2.53)$$

Es importante hacer notar que todos los modelos se reducen a los de mezcla perfecta si se cumplen las condiciones de ésta:

$$m = 1 \quad n = 1$$

Esta es una característica importante de un buen modelo: su reducción a casos límite, además de la autoconsistencia.

Es fácil notar que:

$$\int_0^{\infty} e^{-kt} F(t) dt \quad (2.54)$$

es la transformada de Laplace de la función $E(t)$ con parámetro k . De modo que las ecuaciones de diseño para los modelos combina--

dos de flujo en ausencia de micromezclado imperfecto se simplifica grandemente con la ayuda de una tabla de transformadas, simbólicamente:

$$X(x) \xrightarrow{\mathcal{L}} f(k) \quad (2.55)$$

$$\frac{c}{c_0} = f(k) \quad (2.56)$$

Para reacciones de primer orden. Si la reacción es de orden no-lineal debe usarse el método de los balances de materia.

El modelo de Chiang- Cholette no es más que una serie de tanques Cholette- Cloutier, de modo que las ecuaciones obtenidas en la sección 1.3 se aplican sucesivamente.

2.13 Efectos de Micromezcla.

Como se ha mencionado, para cinéticas diferentes a las lineales la conversión depende tanto de la macro mezcla como de la micromezcla, de modo que una RTD no es capaz de predecir un valor único de la conversión (Kramers y Westerterp (59)). También se ha mencionado que la macromezcla perfecta no conduce a micromezcla perfecta, aunque por su puesto ambos efectos pueden presentarse simultáneamente. El efecto de la micromezcla será más importante si existe, cuanto más ancha sea la RTD. Los máximos efectos observados no llegan generalmente a diferencias mayores del 20% para los casos "patológicos" respecto de la conversión obtenida sólo con la RTD.

Los efectos de micromezcla presentan la dificultad adicional de

ser difíciles de estudiarse experimentalmente debido a que dependen de características muy específicas de cada sistema y a que -- dependen de medidas "internas". Dos casos importantes en que son notorios los efectos de micromezcla son ciertas combustiones y -- las reacciones iónicas en fase líquida.

Consideraremos dos modelos de segregación parcial. En el 1° se define el grado de segregación como:

$$J = \text{Variancia de edades entre puntos del fluido} \quad (2.57)$$

Variancia de edades de todas las moléculas del sistema. Así, los casos límites son:

1. $J = 1$. Flujo completamente segregado, es decir, cada elemento de fluido está aislado de todos los demás del sistema.
2. $J = 0$. Mezcla máxima, es decir, cada elemento del fluido se -- micromezcla lo más rápidamente posible con los demás. Prácticamente $J \neq 0$ para mezcla máxima puesto que el contenido del tanque -- nunca puede ser completamente uniforme (Zwietering (109)). El anterior autor ha desarrollado un tratamiento basado en modelos -- de balance de población, si se define:

$$t = \alpha + \lambda \quad (2.58)$$

$\alpha =$ EDAD DE LA MOLÉCULA O ELEMENTO

$\lambda =$ ESPERANZA DE VIDA DE LA MOLÉCULA O ELEMENTO

$$J = \frac{\int_0^{\infty} [I'(\lambda) \int_{\lambda}^{\infty} I(\mu) d\mu - \bar{\alpha}]^2 I(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} (\alpha - \bar{\alpha})^2 I(\alpha) d\alpha} \quad (2.59)$$

$$\bar{\alpha} = \int_0^{\infty} \alpha I(\alpha) d\alpha = \bar{x}_1 \quad (2.60)$$

J no puede relacionarse directamente con parámetros que tengan utilidad en diseño, pero pueden estudiarse los casos límite. Para el flujo segregado, la conversión de salida se obtiene sumando -- las contribuciones de todos los elementos existentes como si éstos fueran pequeños tanquitos intermitentes:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_i E(t) dt \quad (2.61)$$

i indica intermitente. Se tiene que:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_i = [1 + (n-1)C_{A0}^{n-1} k t]^{1/(1-n)} \quad (2.62)$$

para una reacción del tipo $r = k C_A^n$. Con $E(t)$ y el orden de reacción se resuelve el problema, si se supone mezcla perfecta:

$$E(t) = \frac{e^{-t/\theta}}{\theta} \quad (2.63)$$

Para una reacción de primer orden no hay efectos de micromezcla y el resultado coincide con (2.13):

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k\theta} \quad (2.64)$$

Para una reacción de segundo orden se obtiene:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0} k \theta} e^{(C_{A0} k \theta)^{-1}} \text{IE} \left(\frac{1}{C_{A0} k \theta} \right) \quad (2.65)$$

IE significa integral exponencial y es una función que se puede encontrar en tablas, se observa entonces que la integración de -- (2.61) no es sencilla para cinéticas complejas.

Para el extremo opuesto de flujo segregado Zwietering (109) ha deducido el siguiente procedimiento a partir de modelos de balance de población. Se resuelve:

$$\frac{dC_m}{d\lambda} = -r C_m + \Lambda(\lambda)(C_m - C_0) \quad (2.66)$$

$$\frac{dC_m(\infty)}{d\lambda} = 0 \quad (2.67)$$

C_m Es la concentración que interviene en los cálculos de mezcla máxima y λ es la esperanza de vida. Para una reacción de primer orden se obtiene:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_m(0)}{C_0} = \int_0^{\infty} e^{-k\lambda'} F(\lambda') d\lambda' \quad (2.68)$$

Que de igual forma no predice efectos de micromezcla.

El segundo modelo que se presenta es el de Coalescencia. La idea de este es equivalente a considerar gotas de aceite fluyendo a través de agua, el aceite es el macrofluido y el agua el medio de reacción. Las gotas irán reaccionando pero pueden chocar entre si coalesciendo. El parámetro de coalescencia es:

$$C = \frac{(\text{promedio de coalescencias sufrido})}{(\text{por una gota que paso por el reactor})}$$

$C \rightarrow 0$ flujo completamente segregado

$C \rightarrow \infty$ mezcla máxima.

En cada coalescencia habrá cierto intercambio de concentración. El modelo, propuesto por Curl (22), puede ser resuelto empleando métodos de Monte Carlo; es decir, simulación mediante números ---

aleatorios de las trayectorias y coalescencias. Este es el tratamiento que le han dado Spielman y Levenspiel (97) y ocupa demasiado espacio como para ser presentado aquí. Los resultados se muestran de manera sugerente en la figura 2.5

2.2 Dimensionamiento de Reactores Tubulares. Métodos de Solución de Ecuaciones Diferenciales. Integración Numérica.

2.2.1 Estructura de Modelos.

El diseño de reactores tubulares "vacíos" (Esto es, sin relleno pero con reactivos) representa el mejor ejemplo de como al ir imponiendo simplificaciones a un modelo completo, dependientes éstas de la situación física particular, se generan modelos más simples que pueden dar cuenta de lo mismo. Los modelos que se pueden plantear para los estudios de diseño de este tipo de reactores son:

1. Modelo de gradiente múltiple, con perfil de velocidad y dispersión axial y radial. Este modelo queda completamente caracterizado por dos ecuaciones diferenciales parciales simultáneas junto con sus condiciones frontera. Este intrincado modelo solo es resoluble mediante métodos numéricos; aún así, la resolución es muy compleja y requiere esfuerzos de cálculo bastante grandes. El modelo resulta de los balances de materia y calor en el estado estable:

$$v_z(r) \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_z(r) \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} r D_r(r) \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + R_i \quad (2.69)$$

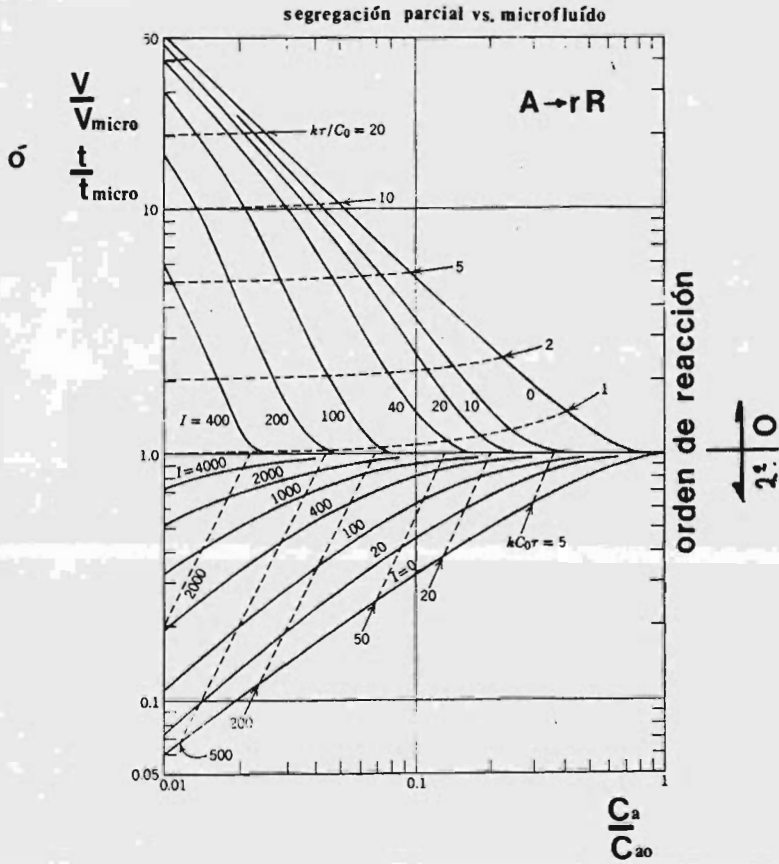


FIG- 2.5

$$\rho C_p (v_z(r) \frac{\partial T}{\partial z}) = k_z(r) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} r k_r(r) \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \Delta H_r R_A \quad (2.70)$$

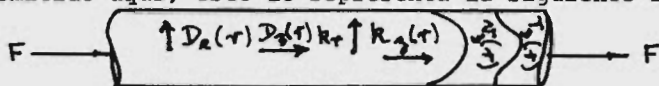
$$v_z(r) C_0 = v_z(r) C_i(0, r) - D_z(r) \frac{\partial C_i(0, r)}{\partial z}$$

$$v_z(r) T_0 = v_z(r) T(0, r) - \frac{k_z(r)}{\rho C_p} \frac{\partial T(0, r)}{\partial z}$$

$$\frac{\partial C_i(\bar{r}, r)}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \Big|_{(z, 0)} \quad \frac{\partial C_i}{\partial r}(z, R) = 0$$

$$\frac{\partial T(\bar{r}, r)}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \Big|_{(z, 0)} \quad \frac{\partial T}{\partial r}(z, R) = \frac{U}{k_r} [T_w - T(z, R)]$$

El modelo es excesivo para la gran mayoría de los casos encontrados en reactores tubulares, aún para reactores de lecho fijo. Su interés radica en que las simplificaciones impuestas sobre él como modelo más general generan los modelos más simples. Además, el modelo representa la situación física completa, ningún detalle ha sido omitido aquí, esto lo representa la siguiente figura:



Ciertas dificultades inherentes estriban en el conocimiento de $D_z(r)$, $D_r(r)$, $k_z(r)$ y $k_r(r)$ difíciles de determinar experimentalmente. Por estas razones, y porque este modelo se emplea solo en casos contados (uno de ellos es la síntesis de cloruro de Vinilo) no se discutirán más adelante sus métodos de solución, diremos solamente que estos deben basarse en la reducción del sistema a la forma de ecuaciones de diferencia mediante un esquema adecuado.

La estabilidad del esquema propuesto debe ser estudiada en detalle, así como la forma de propagación del error en él. Muchas veces se supone la forma funcional de D_z , D_r , k_z y k_r y los resultados son comparados con estudios experimentales. Aún en la literatura más especializada el problema no aparece con frecuencia, sin

embargo, una nueva e interesante aproximación resulta de los métodos de colocación ortogonal.

2. Modelo de gradiente múltiple, con perfil de velocidad y coeficientes de dispersión radial y axial constantes. Las ecuaciones que forman el modelo y sus condiciones frontera son similares a las del modelo 1, solo que ahora los coeficientes de dispersión y las conductividades térmicas ya no son funciones de r sino constantes promedio, obtenidas mediante estudios con trazadores y mediciones físicas, a través de toda la longitud del reactor. Así:

$$v_z(r) \frac{\partial C_i}{\partial z} = \bar{D}_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \bar{D}_R \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + R_i \quad (2.71)$$

$$\rho C_p (v_z(r) \frac{\partial T}{\partial z}) = \bar{k}_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\bar{k}_R}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \Delta H_r R_A \quad (2.72)$$

cuyas condiciones frontera corresponden al caso 1 haciendo:

$$D_z(r) = \bar{D}_z \quad D_R(r) = \bar{D}_R \quad k_z(r) = \bar{k}_z \quad k_R(r) = \bar{k}_R$$

La pérdida de información no es sustancial para casi todos los casos de reactores tubulares vacíos, esto radica en el hecho de que los valores numéricos de los coeficientes son o muy pequeños o nulos y es más que suficiente tomar los valores promedio de estas propiedades.

El perfil radial de velocidades puede obtenerse de manera sencilla por métodos experimentales, o teóricamente mediante ecuaciones, por ejemplo de las del tipo Von Karman (Mc Cabe y Smith --- (74)). Aquí resulta una complicación adicional, el cambio de las propiedades que caracterizan al flujo no solo por variaciones de presión y temperatura sino también por el cambio de composi---

ción del sistema. Así la mejor aproximación es la obtención experimental de los perfiles de velocidad.

3. Modelo de gradiente múltiple con perfil plano de velocidad.

En este caso $v_z(r) = \bar{v}_z$ de modo que:

$$\bar{v}_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{D_x}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + R_i \quad (2.73)$$

$$\rho C_p \bar{v}_z \frac{\partial T}{\partial z} = k_x \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{k_x}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \Delta H_r R_A \quad (2.74)$$

con las condiciones frontera correspondientes a 2 haciendo:

$$\bar{v}_z(r) = \bar{v}_z \quad \bar{D}_z = D_x \quad \bar{k}_z = k_x$$

Los efectos de mezcla y dispersión de combinan de manera que resultan coeficientes globales (subíndice L). Como el efecto de aplanamiento del perfil de velocidad resulta del aumento de flujo, para la mayoría de los reactores industriales operando a altas velocidades másicas el perfil de velocidades se puede considerar plano. Dicho de otra forma: mientras más laminar sea el flujo mayor será el error que se cometa al hacer $v_z(r) = \bar{v}_z$; por supuesto, si el flujo es laminar no hay efectos de dispersión.

Hasta este punto se ha hecho una simplificación notable, las ecuaciones del modelo 1 del tipo elíptico no lineal se han reducido a las correspondientes del tipo parabólico mucho más manejables.

4. Modelo de gradiente múltiple ignorando los gradientes radiales.

Beek (9) ha demostrado que para la mayoría de los reactores

industriales operando en la actualidad los gradientes radiales - pueden ser totalmente ignorados. En los casos en que estos gradientes tienen cierta importancia las desviaciones introducidas - son prácticamente despreciables. Consideraciones similares se -- pueden ver en Carberry (5). El modelo es ahora:

$$v_z \frac{dC_i}{dz} = D_z \frac{d^2 C_i}{dz^2} + R_i \quad (2.75)$$

$$\rho C_p \frac{dT}{dz} = k_z \frac{d^2 T}{dz^2} + \Delta H_r R_A + U \frac{P}{A} (T_w - T) \quad (2.76)$$

La estructura fundamental del modelo ha sido alterada en este - caso: al eliminar totalmente la dependencia de las variables res- pecto de r las ecuaciones diferenciales parciales han sido reduci- das a ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden. Sin - embargo, se continúa teniendo un problema con valores en la fron- tera, tales son:

$$\begin{aligned} v_z C_0 &= v_z C_i(0) - D_z \frac{dC_i(0)}{dz} \\ \frac{dC_i(L)}{dz} &= 0 \quad \frac{dT(L)}{dz} = 0 \\ v_z T_0 &= v_z T(0) - \frac{k_z}{\rho C_p} \frac{dT(0)}{dz} \end{aligned}$$

Debe notarse la aparición del término de transferencia de calor a través de las paredes del reactor en (2.76). En los modelos - con gradientes radiales este término se ha tomado en cuenta me--a- diante las condiciones de frontera radiales, al eliminar éstas el término debe ser incluido.

5. Modelo de gradiente máximo ignorando cualquier dispersión -- (flujo de pistón). Por su simplicidad y exactitud este es el mo-

delo fundamental para el estudio de reactores tubulares, aún cuando deban emplearse modelos más complicados deben hacerse estudios preliminares a partir de este modelo. Más adelante se verá que -- aunque es extraordinariamente simple en comparación con el modelo 1 su solución requiere gran cantidad de trabajo numérico. El modelo es ahora:

$$v_z \frac{dc_i}{dz} = R_i \quad (2.77)$$

$$\rho C_p v_z \frac{dT}{dz} = \Delta H_r R_A + U \frac{P}{A} (T_w - T) \quad (2.78)$$

y es un problema de valores iniciales, lo cual representa una ganancia adicional respecto de problemas con valores frontera. Dicha condiciones iniciales son:

$$c_{i,0} = c_i(0) \quad T_0 = T(0)$$

Al analizar los modelos de flujo se ha visto con detalle cuando se dan las condiciones para que ocurra (aproximadamente) la situación ideal de flujo de pistón.

Himmelblau y Bischoff (47) de donde se han tomado los modelos citan otro, el que resulta de los balances macroscópicos de materia y energía suponiendo que la conversión es conocida.

No se considera aquí puesto que no se relaciona con el problema clásico de diseño, el modelo está completamente caracterizado por las ecuaciones algebraicas:

$$\Delta c_i v_z S = \bar{R}_i V \quad (2.79)$$

$$\Delta \rho C_p T v_z S = \Delta H_r \bar{R}_A V + U A (T_w - T) \quad (2.80)$$

Dos importantes notas adicionales:

1. Los modelos tal como están formulados son válidos para fluidos incompresibles. Para el caso de fluidos compresibles, que es el caso más frecuente deben introducirse ciertas consideraciones tratadas más adelante.
2. El término de transmisión de calor a través de la pared se ha introducido en los modelos 4 y 5 presuponiendo una forma particular de mecanismo de transmisión. Por ejemplo, en hornos de cracking el flujo de calor es constante según la colocación del banco de tubos, y la forma del término es diferente. Se ha tomado el caso más común de transmisión de calor mediante un medio tal como agua ó vapor.

2.2.2 El término de velocidad de Reacción.

Si bien el orden de desarrollo de los modelos va de lo más complicado a lo más sencillo, el desarrollo de las soluciones debe seguir el orden inverso. Comenzaremos analizando el término R_i :

$$R_i = \tau = \tau(c, T) \quad (2.81)$$

Deben introducirse las dependencias respecto de P y T . Esto se hace mediante una ecuación de estado que proporcione la dependencia explícita del volumen respecto de P y T , generalmente se usa la ley del gas ideal. Cuando existen desviaciones fuertes respecto del comportamiento ideal debe introducirse el factor de compresibilidad, no hacer uso de otras ecuaciones de estado más comple-

tas. Por ejemplo, para una cinética de segundo orden:

$$\tau = kC^2 = k \left(\frac{M_A}{V} \right)^2 = k \left[\frac{M_{A0} - x}{\frac{RT}{\pi} (M_{A0} + \delta x)} \right]^2 \quad (2.82)$$

siendo M_{A0} el número total de moles iniciales y δ el incremento del número de moles por mol del reactivo A.

Las derivadas de C que aparecen en el modelo pueden entonces -- ponerse en función de la conversión, si bien en los métodos de -- diferencias finitas no es necesario esto. Empezaremos con el modo 5 (PFTR).

2.2.3 Dimensionamiento de PFTR. Métodos de Integración Numérica.

Este modelo se puede reformular como:

$$\frac{V}{F} = \int_0^x \frac{dx}{r} \quad (2.83)$$

El término r se introduce en la forma tipo (2.82) según la cinética de la reacción y sin perder de vista que $k = k(T)$. Como para la mayoría de los casos de interés práctico (2.83) no puede integrarse analíticamente revisaremos los métodos de integración numérica basándonos en Carnahan et al (17). Para este propósito estableceremos que:

$$f(x) = \tau^{-1} \quad (2.84)$$

sobreentendiéndose que x depende de π y T . Los métodos de integración numérica están estructurados de la siguiente manera:

Métodos de integración numérica (Newton - Cotes)	}	Forma cerrada Forma abierta Forma compuesta
---	---	---

Todos ellos se basan en el polinomio de interpolación de Newton.

Mediante diferencias finitas de avance:

$$f(x_0 + \alpha h) = f(x_0) + \alpha \Delta f(x_0) + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2!} \Delta^2 f(x_0) + \dots + \frac{\alpha(\alpha-1)(\alpha-2)\dots(\alpha-n+1)}{n!} \Delta^n f(x_0) + R_n(x_0 + \alpha h) \quad (2.85)$$

Siendo R_n el residuo. Una forma cerrada de integración requiere información de $f(x)$ en los límites de integración, lo cual es el caso común en diseño, mientras que un método de forma abierta no la requiere. En forma concisa puede ponerse:

$$f(x_0 + \alpha h) = p_n(x_0 + \alpha h) + R_n(x_0 + \alpha h) \quad (2.86)$$

$$f(x_0 + \alpha h) \approx p_n(x_0 + \alpha h) \quad (2.87)$$

R_n depende del número de puntos de colocación considerados, es decir, si se toma un número infinito de puntos de colocación $R_n = 0$. Así, todas las fórmulas de tipo cerrado se basan en el hecho de que:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \int_a^b p_n(x_0 + \alpha h) dx \quad (2.88)$$

Considerando ξ en el intervalo (a, b) y que por las propiedades de las diferencias finitas todos los valores obtenidos al integrar evaluados en el límite inferior se anulan, se obtiene para $(\alpha+1)$ cantidad de puntos de colocación con un avance h sobre la --

variable x :

$\alpha = 1$ (F6rmula del trapezoide)

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{h}{2} [f(x_0) + f(x_1)] + \left(-\frac{h^3}{12} f''(\xi) \right) \quad (2.89)$$

donde $a = x_0$, $b = x_1$. Los 6ltimos t6rminos corresponden a los residuos y se han incluido para prop6sitos comparativos, para su obtenci6n se ha recurrido al teorema del valor medio para integrales.

$\alpha = 2$ (Regla de Simpson)

$$\int_{x_0}^{x_2} f(x) dx = \frac{h}{3} [f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2)] - \frac{h^5}{90} f^{(4)}(\xi) \quad (2.90)$$

$\alpha = 3$ (Segunda regla de Simpson):

$$\int_{x_0}^{x_3} f(x) dx = \frac{3h}{8} [f(x_0) + 3f(x_1) + 3f(x_2) + f(x_3)] - \frac{3h^7}{80} f^{(4)}(\xi) \quad (2.91)$$

$\alpha = 4$

$$\int_{x_0}^{x_4} f(x) dx = \frac{2h}{45} [7f(x_0) + 32f(x_1) + 12f(x_2) + 32f(x_3) + 7f(x_4)] - R_m \quad (2.92)$$

y as6. No es necesario recalcar que los puntos de colocaci6n deben estar igualmente espaciados. N6tese que cuando α es par (n6mero impar de puntos de colocaci6n) las f6rmulas son exactas para un polinomio de grado $(\alpha+1)$ o menos, en el caso contrario para polinomios de grado α o menos. Por esta raz6n las f6rmulas con n6mero impar de puntos de colocaci6n son m6s ampliamente usadas. (obs6rvase tambi6n la magnitud del error).

En las f6rmulas para integraci6n abierta no se requieren los valores de $f(x)$ en los l6mites de integraci6n, el polinomio de interpolaci6n es de grado $(n-1)$ y est6 dado por:

$$p_{m-2}(x_0 + \alpha h) = f(x_1) + (\alpha-1)\Delta f(x_1) + \dots + \frac{(\alpha-1)(\alpha-2)\dots(\alpha-m+2)}{(m-2)!} \Delta^{m-2} f(x_1) \quad (2.93)$$

La integral es aproximada entonces por:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \int_a^b p_{m-2}(x) dx \quad (2.94)$$

mediante consideraciones semejantes a las de caso anterior:

$$\alpha = 2$$

$$\int_{x_0}^{x_2} f(x) dx = 2h f(x_1) + \frac{h^3}{3} f''(\xi) \quad (2.95)$$

(algo semejante al "método del hombre flojo").

$$\alpha = 3$$

$$\int_{x_0}^{x_3} f(x) dx = \frac{3h}{2} [f(x_1) + f(x_2)] + \frac{3h^3}{4} f''(\xi) \quad (2.96)$$

$$\alpha = 4$$

$$\int_{x_0}^{x_4} f(x) dx = \frac{4h}{3} [2f(x_1) - f(x_2) + 2f(x_3)] + \frac{14h^5}{45} f^{(4)}(\xi) \quad (2.97)$$

Se prefieren las fórmulas con número impar de punto de colocación.

Se nota que el manejo numérico de estas fórmulas es tedioso y difícil, además los problemas de diseño de reactores implican una cantidad grande de puntos de colocación (digamos de orden de 10-100), tendríamos que comenzar por obtener la fórmula para estas cantidades de puntos de colocación. Las fórmulas llamadas "compuestas" vencen estas dificultades de la manera más sencilla imaginable, la integral se subdivide para su evaluación y entonces se aplican las reglas anteriores n veces, así:

$$\int_a^b f(x) dx = \int_{x_0}^{x_m} f(x) dx = \int_{x_0}^{x_1} f(x) dx + \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx + \dots + \int_{x_{m-1}}^{x_m} f(x) dx \quad (2.98)$$

Evaluando todas las integrales mediante la fórmula del trapecoide resulta:

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{(b-a)}{n} \left[\frac{1}{2} f(a) + \frac{1}{2} f(b) + \sum_{i=1}^{n-1} f\left(a + \frac{b-a}{n} i\right) \right] + \frac{(b-a)^2}{12n^2} f''(\xi) \quad (2.99)$$

La fórmula más comúnmente usada resulta de la evaluación de las - integrales de (2.98) mediante la regla de Simpson:

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{(b-a)}{6n} \left[f(a) + f(b) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f\left(a + \frac{(b-a)}{n} i\right) + 4 \sum_{\substack{i=1 \\ \Delta i=2}}^{2n-1} f\left(a + \frac{(b-a)}{2n} i\right) \right] - \frac{(b-a)^5}{2880n^4} f^{(4)}(\xi) \quad (2.100)$$

La ecuación (2.100) correspondiente a la regla de Simpson "com--- puesta" será (sin el término de error por supuesto) nuestra gran favorita para todos los problemas de integración numérica. La --- obtención de los términos de error (integral del residuo) es un - problema especial conocido como extrapolación de Richardson (Carnahan et al (17)).

2.2.4 Modelo de Flujo de pistón: caso isotérmico y caso adiabático.

Estos casos son los más simples. Consideraremos únicamente el - caso en que el fluido reaccionante es gaseoso, comprendiendo este caso es fácil dar con las simplificaciones que pueden hacerse si el fluido es incompresible. Llamaremos paso 1 a la obtención de γ en la forma análoga a (2.82) dependiente de la cinética de la reacción.

La caída de presión en un tubo y retornos con longitud equiva-- lente está dada por:

$$d\pi = - \frac{f \rho v^2}{2g_c D} dx \quad (2.101)$$

$$\rho = \frac{\pi M_o M_{to}}{RT (M_{to} + f x)} \quad (2.102)$$

y f es función del número de Reynolds. Empleando un valor recomendado por Mc Adams (Walas (103)):

$$f = 0.046 Re^{-0.2} = 0.046 \left(\frac{\mu D}{w} \right)^{0.2} \quad (2.103)$$

$$w = 0.785 D^2 \rho v \quad (2.104)$$

De modo que (2.101) se convierte en:

$$d\pi + \frac{0.046 w^{2.8} \mu^{0.2} RT (M_{to} + f x)}{\pi g_c D^{4.8} M_o^2 M_{to}} \frac{dx}{r} = 0 \quad (2.105)$$

introduciendo r del paso 1 y eliminando π del segundo término, si es necesario, la ecuación (2.105) puede integrarse analíticamente, para cinética sencillas, o numéricamente.

En el caso adiabático solo es posible integrar (2.105) numéricamente puesto que T y μ dependen de x y de x y T , respectivamente, y no de manera simple. En este caso es sencillo poner a T en función de x mediante el balance de calor. En el caso de μ se acostumbra hacer una "gráfica de trabajo" en la que se muestre μ vs. T para distintas conversiones.

2.2.5 modelo de flujo de pistón: caso no isotérmico - no adiabático.

En este caso la ecuación (2.105) podría emplearse, pero se prefiere el empleo directo de (2.83). El problema consiste en que la

funcionalidad de T con x no se puede obtener en forma simple. El balance de energía:

$$\int_{T_0}^T (M_{A0} C_{PA} + M_{B0} C_{PB} + \dots + M_{R0} C_{PR} + M_{S0} C_{PS}) dT \quad (2.106)$$

$$+ X \int_{T_0}^T \Delta C_P dT + X (\Delta H_v)_{T_0} = \frac{P}{A} \int_0^x U (T_w - T) \frac{dx}{T} \quad (2.107)$$

$$\Delta C_P = C_{PR} + C_{PS} + \dots - C_{PA} - C_{PB} - \dots \quad (2.108)$$

tiene distintos casos:

1. Flujo de calor constante.
2. U, T_w constantes.
3. U constante y T_w variable. (flujo paralelo o a contracorriente)
4. U y T_w variables.

Para estos casos: Hougen y Watson (53), Walas (103), Smith (93).- Fair y Rase (34), Perkins y Rase (82), así como diversos autores citados en estas referencias dan diversos procedimientos por tanteos que pueden emplearse. La aproximación más general y exigente corresponde al método de incrementos utilizado por Hougen y Watson, y es particularmente útil para el estudio de redes reaccionantes complejas.

No perderemos de vista que el modelo corresponde a un sistema de ecuaciones diferenciales resoluble mediante métodos numéricos. Como se trata de un problema de valores iniciales los métodos que deben emplearse son directos. El método más simple correspondería al de Euler, pero las ecuaciones son altamente no lineales y los-

puntos de avance deben ser patológicamente pequeños si se quieren resultados confiables (por ejemplo $h \sim 10^{-5}$) por lo que el trabajo numérico es abrumadoramente excesivo. Hay dos elecciones razonables: Los métodos de Runge-Kutta de alto orden ó mejor aún el método corrector- predictor de Hamming.

2.2.6 Método de Runge- Kutta

Los métodos de Runge- Kutta se basan en la aproximación polinómica mediante un polinomio de colocación resultante de la serie de Taylor, integrando mediante la regla de Simpson.

El algoritmo para el método de cuarto orden es:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (2.109)$$

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (2.110)$$

$$k_2 = f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}hk_1) \quad (2.111)$$

$$k_3 = f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}hk_2) \quad (2.112)$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + hk_3) \quad (2.113)$$

correspondiente A:

$$\frac{dx}{dy} = f(x, y) \quad (2.114)$$

Este algoritmo es de los más populares de 4^o orden. Se recomienda que $h \leq 10^{-3}$. En nuestro caso tenemos un sistema de dos ecuaciones: El algoritmo se aplica en paralelo a las dos ecuaciones etapa por etapa. Esto no es así para problemas con valor en la frontera

tera.

2.2.7 Método de Hamming.

Aunque el intervalo de integración puede ser controlado en los métodos de Runge- Kutta mediante la subrutina Merson ("Hamming -- (43)) una mejor alternativa consiste en el empleo de un método-tipo corrector- predictor. La idea de este tipo de métodos se entiende estudiando el siguiente algoritmo (Método de Hamming): -

1. Empezando con los valores de $Y_0, Y_1, Y_2, Y_3, T_0, T_1, T_2, Y T_3, -$ los pasos 2 a 6 se repiten para valores secuenciales de $i= 1,2, - 3, \dots$. Generalmente se conoce sólo y_0 , de modo que en un principio se emplea un método de Runge- Kutta para obtener los otros -- valores, aquí:

$$f_i = f(x_i, y_i) \quad (2.115)$$

referida A:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (2.116)$$

2. La solución "predicha" se obtiene mediante el corrector de Milne de 4^a. orden:

$$y_{i+1,0} = y_{i-3} + \frac{4}{3} h (2f_i - f_{i-1} + 2f_{i-2}) \quad (2.117)$$

3. El valor predicho se modifica asumiendo que el error local de truncamiento no cambia de paso a paso:

$$y_{i+1,0}^* = y_{i+1,0} + \frac{112}{121} (y_{i,k} - y_{i,0}) \quad (2.118)$$

si $i=3$ este paso se bypasea debido a que no se tienen los valores necesarios.

4. La ecuación corrector de Hamming se resuelve mediante el método de sustituciones sucesivas (ver Carnahan et al (17)):

$$y_{i+1,j+1} = \frac{1}{8} (9y_i - y_{i-2} + 3h [f(x_{i+1}, y_{i+1,j}) + 2f_i - f_{i-1}]) \quad (2.119)$$

$$j = 0, 1, 2, \dots, k-1$$

El valor inicial de $y_{i+1,j}$ es el de $y_{i+1,0}^*$. Teóricamente debe alcanzarse una prueba de convergencia, en la práctica el tamaño del intervalo se escoge de modo que basta una sola iteración --- (por ejemplo $h = 0.001$).

5. Los valores de $y_{i+1,k}$ de la etapa (4) y $y_{i+1,0}$ de la etapa- (2) son usados para estimar el error de truncamiento:

$$e_t = \frac{9}{121} (y_{i+1,k} - y_{i+1,0}) \quad (2.120)$$

Derivada de un análisis similar al usado por Milne (78).

6. El valor final de la solución y_{i+1} se calcula entonces de:

$$y_{i+1} = y_{i+1,k} - \frac{9}{121} (y_{i+1,k} - y_{i+1,0}) \quad (2.121)$$

Si el error local de truncamiento se encuentra dentro de los límites permitidos (por ejemplo $t = 0.00005$ ó menos) el contador i avanza una unidad y los pasos 2 a 6 se repiten en el siguiente - intervalo de integración.

El método de Hammig requiere control lógico para programación más elaborado que el Runge- Kutta, pero puede considerarse como un método más riguroso. Muchas veces la ganancia en exactitud es

irrelevante para el problema de ingeniería, digamos que diferencias del orden de diezmilésimas no justifican el mayor esfuerzo de cálculo en los casos más exigentes.

2.2.8 Métodos de Aproximación Polinomial.

Los modelos más complicados (1) a (4) pueden resolverse adecuadamente por diversos métodos de aproximación polinomial. Estos métodos se estudian en detalle en la sección 2.3.5 con miras al diseño de reactores catalíticos. En dicha sección se presta particular interés a los métodos de residuos ponderados (MWR) y a uno de ellos en particular: El método de colocación ortogonal (MCO). Como los sistemas catalíticos de reacción representan el caso más general de sistemas reaccionantes, imponiendo simplificaciones sobre los modelos ahí presentados se obtendrán los correspondientes a reactores tubulares vacíos.

2.2.9 El problema con valores en la frontera.

El método de Runge-Kutta de cuarto orden y el método de Hamming tal como se plantearon sólo sirven para la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias con valores iniciales. El modelo 4 es un problema de valores frontera cuya solución mediante métodos numéricos es más complicada. Los algoritmos para la solución de este tipo de problemas caen dos clases generales:

1. Los métodos de diferencias finitas, que trataremos en la sección siguiente; y

2. Los métodos de disparo, que trataremos aquí.

Los métodos de disparo reducen la solución del problema de valor frontera a la solución iterativa de un problema de valores iniciales. Se selecciona el punto frontera con el mayor número de condiciones conocidas, si hacen falta algunas condiciones iniciales se suponen. El problema se resuelve entonces por los métodos de valores iniciales hasta que la solución, mediante el procedimiento de tanteos, alcanza valores finales prescritos por las condiciones frontera o dentro de una región delimitada por un criterio de convergencia en la vecindad de estos valores.

Si la ecuación diferencial es de orden diferente de 1 se debe reducir a un sistema de ecuaciones de primer orden. La solución por tanteos se inicia simultáneamente para todas las ecuaciones a partir de los valores iniciales y deben obtenerse todos los valores finales correspondientes a la frontera.

El procedimiento anteriormente descrito es de fuerza bruta. Es mejor emplear un procedimiento de búsqueda dirigida como el de Hooke y Jeeves ó el de búsqueda de Fibonacci. Estos métodos y otros se estudian en la sección 4.2 como solución del problema general de optimización. En el caso que ahora nos ocupa la función objetivo debe enunciarse de una manera especial, veremos como es esto. Supongamos por simplicidad el esquema mostrado en la figura 2.6.

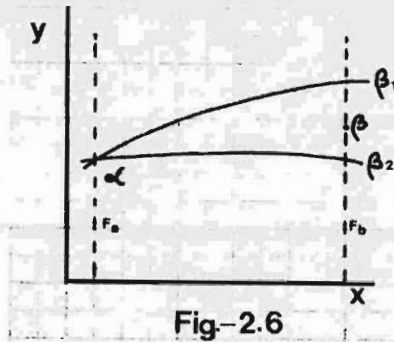


Fig-2.6

Aquí puede observarse la razón del nombre del método, a partir del valor inicial α se disparan funciones solución (en realidad valores discretos obtenidos por la aproximación numérica). El primer disparo ha dado en β_1 y el segundo en β_2 . El valor prescrito por las condiciones de frontera es β , nuestro disparo debe dar en ese blanco. Si la solución es $Y(b,c)$ la función objetivo se escoge como:

$$f(c) = | Y(b,c) - \beta | \quad (2.122')$$

y debe minimizarse. Teóricamente debería alcanzarse el cero de la función, pero esto es tanto más complicado como que sólo se encuentra con valores discretos de la función solución. Como hemos dicho, nos conformamos con dar cerca del blanco si causamos los mismos estragos.

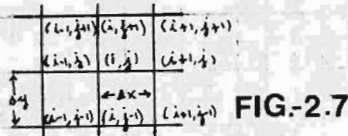
En términos generales, se observa que el enfoque del método no es sencillo y su complicación aumenta por la naturaleza de las condiciones frontera. Por esta razón los métodos de diferencias finitas son más útiles; además, proporcionan la solución directamente o mediante procesos iterativos bien conocidos.

2.2.10 Métodos de diferencia finitas.

Considérese la expansión en serie de Taylor de $f = f(x+h, y+k)$ alrededor del punto (x, y) :

$$f(x+h, y+k) = f(x, y) + \left(h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y} \right) f(x, y) + \frac{1}{2!} \left(h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 f(x, y) + \dots + \frac{1}{(n-1)!} \left(h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y} \right)^{n-1} f(x, y) + R_n \quad (2.123)$$

Obsérvese que los términos entre paréntesis son operadores actuando sobre $F(x, y)$. Ahora considerese la rejilla de la fig. 2.7.



Con puntos igualmente espaciados. Sean $f(i\Delta x, j\Delta y) = f_{i,j}$ la expansión de $f_{i-1,j}$ y $f_{i+1,j}$ sobre $f_{i,j}$ en serie de Taylor da:

$$f_{i-1,j} = f_{i,j} - \Delta x f_x + \frac{(\Delta x)^2}{2!} f_{xx} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} f_{xxx} + \dots + R_n \quad (2.124)$$

$$f_{i+1,j} = f_{i,j} + \Delta x f_x + \frac{(\Delta x)^2}{2!} f_{xx} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} f_{xxx} + \dots + R'_n \quad (2.125)$$

El valor de las derivadas f_x, f_{xx}, \dots Se toman en $f_{i,j}$. Tomando -- hasta una aproximación de cuarto orden y por suma o sustracción de (2.124) con (2.125) se obtiene:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_{i+1,j} - f_{i-1,j}}{2\Delta x} + O(\Delta x) \quad (2.126)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_{i,j} - f_{i-1,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (2.127)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_{i+1,j} - f_{i-1,j}}{2\Delta x} + O[(\Delta x)^2] \quad (2.128)$$

conociéndose por: diferencia de avance, diferencia de retroceso y

diferencia central, respectivamente. De manera similar es posible obtener:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f_{i-1,j} - 2f_{i,j} + f_{i+1,j}}{(\Delta x)^2} + O[(\Delta x)^2] \quad (2.129)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{f_{i+1,j+1} - f_{i-1,j+1} - f_{i+1,j-1} + f_{i-1,j-1}}{4\Delta x \Delta y} \quad (2.130)$$

Del mismo modo se procede si $F(x,y,z)$ es la función a considerarse en cuyo caso $f_{i,j,k}(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z)$, para obtener expresiones para las derivadas parciales. Los puntos de la rejilla pueden estar desigualmente espaciados, pero esto sólo conduce a complejidades adicionales. Oasérvese que para el caso $F(x,y,z)$ la rejilla es tridimensional. En problemas de reactores estamos interesados en funciones de dos variables (primordialmente) y de tres variables, pero no en geometrías cuadradas o cúbicas, excepto, por ejemplo, en los llamados "monolitos" (Hlavacek y Votruba (51)). El problema puede resolverse así:

1. Considerando como irrelevante el hecho de que a la frontera de la rejilla le "falte" o le "sobre" un poco para coincidir con la frontera real (Fig. 2-8).



FIG-2.8

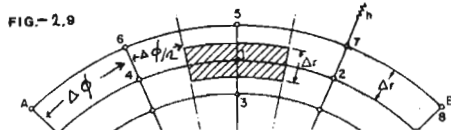
2. Considerando el problema como de frontera irregular, caso que se tratará más adelante.

3. Obteniendo el esquema de diferencias para la geometría específica.

Esto último no reviste particular dificultad. Como no puede exponerse un método general, consideremos la ecuación de Laplace - en coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} \right) = 0 \quad (2.131)$$

Con la rejilla ilustrada en la figura 2.9, para el nodo 1.



$$\frac{T_5 + T_3 - 2T_1}{(\Delta r)^2} + \frac{T_5 - T_3}{2r \Delta r} + \frac{T_2 + T_4 - 2T_1}{r^2 (\Delta \phi)^2} = 0 \quad (2.132)$$

Estos podría hacerse para un nodo m tomando una numeración adecuada para los demás nodos. Como r , representa el incremento radial - de la rejilla algunos autores lo toman como (Δr) , emplearemos las dos notaciones a discreción.

Comogeneralmente estaremos interesados en cambio en z, r, ϕ se de be usar una rejilla tridimensional, esto no representa dificultades especiales de formulación. En diseño de reactores en los que se considera estado estacionario se suprime ϕ , de modo que la rejilla se representa por la figura 2.10.

Si nos interesara el problema de un lecho empacado según se muestra en la figura 2.11 es conveniente tomar la rejilla como se muestra y usar la sugerencia 1: tomar como irrelevante lo que suce

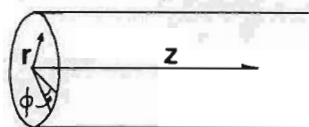


FIG-2.I0



FIG-2.II

da en el pedacito de reactor que sobra, en la mayoría de los casos puesto que $\Delta x, \Delta y, \Delta z \rightarrow 0$ este pedacito podría ser microscópico.

Se hace distinción de la forma de la diferencia:

1. Forma explícita: Evalúa las derivadas en el punto t_m .
2. Forma implícita: evalúa las derivadas en el punto de avance - t_{m+1} .

Presentan las siguientes diferencias:

1. La estabilidad de la solución del método explícito depende de ciertas relaciones de $\Delta x, \Delta y$ y Δz . El método implícito converge si $\Delta t \rightarrow 0$ ($t=x, y, z$) independientemente de relaciones de incrementos.
2. La forma del sistema de ecuaciones de diferencia obtenidas.

Hemos adelantado la conclusión siguiente: la aproximación de diferencias finitas a una ecuación diferencial conduce a un sistema de ecuaciones de diferencia (algebraicas).

Por supuesto, la solución debe contener de alguna forma las -

condiciones frontera y /ó iniciales. Entonces las condiciones se transforman a una ecuación de diferencias general, el sistema --- resultante se incluye junto con las ecuaciones provenientes de la ecuación diferencial (ó ecuaciones).

Entonces el método de solución es:

1. Transformar la ecuación o sistema de ecuaciones diferenciales a una ecuación de diferencias adecuada, escogiendo los incrementos que garantice la estabilidad y consistencia de las soluciones.

2. Rearreglar el sistema de ecuaciones resultantes siguiendo:

a. Los consejos de la sección 2.3.4.

b. reordenando el sistema de manera coherente.

3. Resolver el sistema con ayuda de una computadora mediante algún método de solución del sistema (Carnahan et al (17)) de --- ecuaciones algebraicas. Si el sistema resultante es lineal puede emplearse el método de eliminación Gaussiana (sección 2.3.7) y si es no lineal el método de Newton- Raphson o de Jacobi (sección 4.3.2).

Una de las características de las formas implícita y explícitas que su estabilidad es condicional, es decir, depende de la -- selección de $\Delta x, \Delta y, \Delta z$. Como para el tipo de ecuaciones encontradas por nosotros sería muy complicado hacer el análisis de estabilidad y propagación del error, sería conveniente tener procedimientos incondicionalmente estables y métodos con términos de --- error pequeño. Un método con error de discretización $O[(\Delta x)^4]$

es el de Crank- Nicolson, en este la rejilla es (figura 2.11.a):

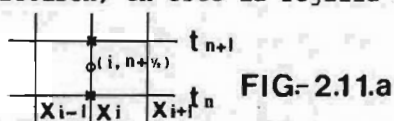


FIG-2.11.a

de modo que las diferencias se evalúan en $(i, n + \frac{1}{2})$.

Existen varios métodos incondicionalmente estables consideraremos 4 de ellos, según la rejilla ilustrada en la figura 2.12 y -- con la

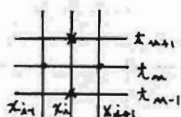


FIG-2.12

$$\text{ecuación} \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (2.133)$$

1. Método de Dufort- Frankel:

$$\frac{f_{i,m+1} - f_{i,m-1}}{2\Delta t} = \frac{f_{i-1,m} - f_{i,m-1} - f_{i,m+1} + f_{i+1,m}}{(\Delta x)^2} \quad (2.134)$$

2. Método de Saul'yev:

$$\frac{f_{i,m+1} - f_{i,m}}{\Delta t} = \frac{f_{i-1,m+1} - f_{i,m+1} - f_{i,m} + f_{i+1,m}}{(\Delta x)^2} \quad (2.135)$$

$$\frac{f_{i,m+2} - f_{i,m+1}}{\Delta t} = \frac{f_{i-1,m+1} - f_{i,m+1} - f_{i,m+2} + f_{i+1,m+2}}{(\Delta x)^2} \quad (2.136)$$

3. Modificación de Larkin al método de Saul'yev:

$$\frac{p_{i,m+1} - f_{i,m}}{\Delta t} = \frac{p_{i-1,m+1} - p_{i,m+1} - f_{i,m} + f_{i+1,m}}{(\Delta x)^2} \quad (2.137)$$

$$\frac{q_{i,m+1} - f_{i,m}}{\Delta t} = \frac{f_{i-1,m} - f_{i,m} - q_{i,m+1} + q_{i+1,m+1}}{(\Delta x)^2} \quad (2.138)$$

$$f_{i,m+1} = \frac{1}{2} (p_{i,m+1} + q_{i,m+1}) \quad (2.139)$$

4. Métodos de Barakat y Clark:

Es una modificación del método de Larkin con direcciones alternadas, esto es, empleando fórmula de avance y retroceso para las --diferencias, en este caso:

$$\frac{p_{i,m+1} - p_{i,m}}{\Delta x} = \frac{p_{i-1,m+1} - p_{i,m+1} - p_{i,m} + p_{i+1,m}}{(\Delta x)^2} \quad (2.140)$$

$$\frac{q_{i,m+1} - q_{i,m}}{\Delta x} = \frac{q_{i+1,m} - q_{i,m} - q_{i,m+1} + q_{i+1,m+1}}{(\Delta x)^2} \quad (2.141)$$

$$f_{i,m+1} = \frac{1}{2} (p_{i,m+1} + q_{i,m+1}) \quad (2.142)$$

En todos p y q son valores intermedios de $f_{i,j}$. Obsérvese que la ganancia de estar seguros de que el procedimiento es estable para valores pequeños de Δx , Δy y Δz arbitrariamente se paga:

se introducen en las ecuaciones hasta 3 niveles de las variables.

Finalmente, consideremos el problema de fronteras irregulares.

La rejilla se ilustra en la figura 2.13.

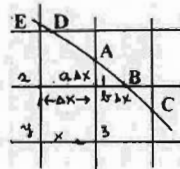


FIG-2.13

De nuevo, consideremos el problema particular:

$$f_{xx} + f_{yy} = 0 \quad (2.143)$$

con condiciones frontera del tipo de Dirichlet (2a. clase). Considerando el nodo 1:

$$f_A = f_i + a \Delta x f_y + \frac{(a \Delta x)^2}{2!} f_{yy} + O[(\Delta x)^3] \quad (2.144)$$

$$f_3 = f_1 - \Delta x f_y + \frac{(\Delta x)^2}{2!} f_{yy} + O[(\Delta x)^3] \quad (2.145)$$

$$f_6 = f_1 + b \Delta x f_x + \frac{(b \Delta x)^2}{2!} f_{xx} + O[(\Delta x)^3] \quad (2.146)$$

$$f_2 = f_1 - \Delta x f_x + \frac{(\Delta x)^2}{2!} f_{xx} + O[(\Delta x)^3] \quad (2.147)$$

De modo que introduciendo la modificación en las condiciones frontera:

$$\left. \begin{matrix} f_{xx} + f_{yy} \\ \text{FRONTERA} \end{matrix} \right) = \frac{a}{(b \Delta x)^2} \left[\frac{f_2}{b+1} + \frac{f_3}{a+1} + \frac{f_A}{a(a+1)} + \frac{f_B}{b(b+1)} - \frac{(a+b)f_1}{ab} \right] + O(\Delta x) \quad (2.148)$$

para una frontera circular:

$$a = b$$

y además, es fácil formar una fórmula recurrente. Obsérvese que solo se modifican las ecuaciones de la condición frontera, permaneciendo lo demás igual. El tratamiento para otros tipos de condiciones frontera es similar, pero, lógicamente, preferiremos los enfoques 1 y 3 al problema de fronteras no coincidentes con rejillas cuadradas o cúbicas.

2.2.11 Balance de Momentum.

Si en un sistema reaccionante de fluido compresible:

1. La caída de presión es notable, o
2. Hay cambio en el número de moles al transcurrir la reacción, o
3. Ambas cosas.

Entonces el balance de momentum debe introducirse como ecuación -

auxiliar, denominemos:

$$F = \frac{\Delta P}{\bar{A}} \quad (2.149)$$

entonces el balance de momentum se expresa como:

$$G_f \frac{dv}{dz} + \frac{dp}{dz} + dF = 0 \quad (2.150)$$

Las expresiones de F dependen de las propiedades del fluido, reactor y de algún tipo de factor de fricción f. Si α_i es el coeficiente estequiométrico de A_i en una reacción;

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i A_i = 0 \quad (2.151)$$

la velocidad en cualquier punto está relacionada con v_0 con:

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \sum_i \frac{\alpha_i}{\alpha_A} \left(1 - \frac{p}{p_0} + \frac{p}{p_0} x \right) \quad (2.152)$$

Que puede reorganizarse A:

$$\frac{v}{v_0} = \left[1 - \sum_i \frac{\alpha_i}{\alpha_A} \left(1 - \frac{p}{p_0} + \frac{p}{p_0} x \right) \right] \frac{T}{T_0} \frac{p_0}{p} \quad (2.153)$$

de manera que:

$$\frac{dv}{dz} = \frac{G_f}{p_0} \left(1 - \frac{\sum_i \alpha_i}{\alpha_A} \right) \frac{p_0}{p T_0} \frac{dT}{dz} - \frac{G_f T}{p_0 T_0} \frac{p_0}{p^2} \frac{dp}{dz} - \frac{G_f}{p_0} \frac{\sum_i \alpha_i}{\alpha_A} \frac{dx}{dz} \quad (2.154)$$

sustituyendo (dv/dz) de (2.154) en (2.150):

$$\frac{dp}{dz} = \frac{-dF - \left[\frac{G_f}{p_0} \left(1 - \frac{\sum_i \alpha_i}{\alpha_A} \right) \frac{p_0}{p T_0} \frac{dT}{dz} + \frac{G_f T}{p_0} \frac{\sum_i \alpha_i}{\alpha_A} \frac{dx}{dz} \right]}{1 - \left[\frac{G_f T}{p_0} \frac{T}{T_0} \frac{p_0}{p} \left(1 - \frac{\sum_i \alpha_i}{\alpha_A} \right) \right]} \quad (2.155)$$

Obsérvese que si puede obtenerse (dt/dz) y (dx/dz) (por ejemplo -

con el modelo de flujo de pistón) esto valores pueden sustituirse encontrándose un método alternativo más sencillo, ya que sólo es preciso resolver una ecuación diferencial.

Esta es una razón más de que el modelo de flujo de pistón se utilice frecuentemente.

El balance de momentum presentado es general, puede ser usado para reactores tubulares "vacíos" y para reactores de lecho fijo. En este último caso el factor de fricción se muestra en la sección 2.3.3. Una alternativa razonable, si no hay cambio en el número de moles, es obtener $(-\Delta P/L)$ como una correlación: es decir, no es necesario formular los balances diferenciales.

2.3 Dimensionamiento de FBCR.

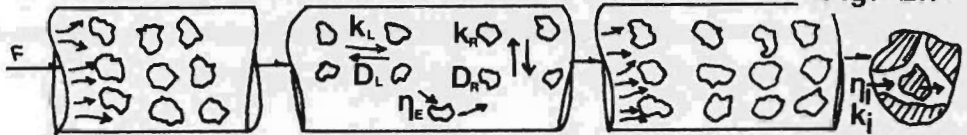
2.3.1 Estructura de Modelos.

En esta sección desarrollaremos una estructura de modelos semejante a como lo hicimos en la sección anterior, ahora para el caso de reactores catalíticos de lechos fijo (FBCR). Se observará que los modelos introducidos para el estudio de los casos isotérmico y adiabático coinciden en más de un sentido con los de reactores tubulares, incluso podríamos decir que son los mismos haciendo ciertas consideraciones adicionales. Estas consideraciones adicionales resultan de los siguientes hechos que deben ser considerados:

1. Dispersión axial y radial de calor y masa en la región del fluido global (Fig.2.14).

2. Resistencia a la transferencia de masa y calor entre la superficie del catalizador y el fluido global.

3. Transferencia intraparticulard de masa y calor.



Las dos aproximaciones comúnmente empleadas son: la aproximación cuasi-continua y la aproximación de etapas finitas (modelos celulares). La aproximación cuasi-continua se debe a Wilhelm (106) y consiste en suponer que el medio de reacción puede ser tratado como un medio homogéneo, anisotrópico y continuo; en el campo del fluido global los perfiles de temperatura y concentración son funciones "suaves" de la coordenada axial. Esto implica que pueden emplearse balances diferenciales. Este tipo de modelos son satisfactorios cuando el empaque consiste de más de 10 partículas al hacer un corte transversal y más de 6 en la dirección axial. Estas condiciones son cumplidas por la mayoría de los reactores industriales, una excepción notable es el reactor para oxidación de metanol a formaldehído.

En los modelos celulares se considera que los espacios vacíos entre las partículas de catalizador pueden ser considerados como CSTR. Es decir, el sistema consiste de muchos tanquitos agitados enlazados mediante determinado patrón de flujo. El número de tanquitos es una variable que depende de determinados parámetros del sistema. Los coeficientes de transferencia tienen el significado usual. Estos modelos pueden formularse como unidimensio-

nales (hilera de tranquecitos), bidimensionales (red de tranquecitos) y tridimensionales (cristal de tranquecitos).

En el caso de reactores no isotérmicos- no adiabático se considerará el modelo cuasi-continuo llamado Bidimensional, introducido por Hlavacek (48), así como una simplificación del mismo (modelo unidimensional). Como la extensión de los modelos celulares a este caso es sencilla (¡ solo de formular!) se harán solo --- unos breves comentarios al respecto.

Finalmente, se introducirán los métodos de colocación ortogonal y se darán esquemas de diferencias para la solución de los modelos.- Como se ha mencionado, estos esquemas pueden ser aplicados a los modelos (1) a (4) de reactores tubulares introduciendo las modificaciones adecuadas.

2.3.2 Modelos cuasi-continuos (casos isotérmico y adiabático).

1. Nuestro primer modelo considera los siguientes efectos: dispersión longitudinal, convección y transferencia de masa y calor tanto interna como externa. Las ecuaciones de representación:

$$-D_x \frac{d^2c}{dz^2} + v_z \frac{dc}{dz} + k_g a (c - c_s) = 0 \quad (2.156)$$

$$-k_r \frac{d^2T}{dz^2} + v_z \rho C_p \frac{dT}{dz} + ha (T - T_c) = 0 \quad (2.157)$$

$$D \frac{d^2c_s}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_s}{dr} - R(c_s, T_c) = 0 \quad (2.158)$$

$$h(T_c - T) - \frac{4}{d^2} \int_0^{d/2} r^2 R(c_s, T_c) dr = 0 \quad (2.159)$$

cuyas condiciones frontera son, respectivamente:

$$z=0 \quad -D_z \frac{dc}{dz} = v_z (c_0 - c) \quad -k_a \frac{dT}{dz} = v_z \rho C_{Pf} (T_0 - T) \quad (2.160)$$

$$z=L \quad \frac{dc}{dz} = 0 \quad \frac{dT}{dz} = 0 \quad (2.161)$$

$$r=0 \quad \frac{dc_s}{dr} = 0 \quad (2.162)$$

$$r = \frac{d}{2} \quad D \frac{dc_s}{dr} = k_g (c - c_s) \quad (2.163)$$

Nótese que los modelos son de parámetro globalizado como consecuencia de no considerar la dispersión radial y asumir que el medio de reacción es continuo. Se asume que no hay dispersión radial debido a la isothermicidad o adiabaticidad: es decir, se considera a la dispersión radial como un efecto inducido por cambios en la temperatura del sistema reaccionante al interactuar con el medio ambiente.

Las ecuaciones (2.150) y (2.159) representan la transferencia de masa y calor del fluido global con el catalizador, en dichas ecuaciones el subíndice s significa "en la superficie del catalizador", c "en el interior del catalizador" y f "en la región de fluido global". La ecuación (2.158) es la velocidad con que los reactivos se difunden en el catalizador y reaccionan en él. La coordenada r representa una coordenada radial en la partícula y su significado no está restringido a partículas esféricas, puede usarse para partículas irregulares considerándolas como esféricas de radio r (promedio) o para partículas cilíndricas tomándola co-

mo posición radial respecto al eje del cilindro. La ec. (2.159) -- representa la transferencia de calor dentro del catalizador, o -- sea la temperatura en la partícula en función de la posición radial en ella. Finalmente, (2.156) y (2.157) representan la variación de la concentración de una especie química A y de la temperatura del fluido global en la dirección z orientada según el eje de simetría del reactor. Tanto C como T no varían con la posición radial puesto que se considera que no hay efectos en esta dirección. Aunque la aseveración anterior no es estrictamente cierta en este caso es "prácticamente" cierta, es decir los valores de los coeficientes de dispersión radial son de varios órdenes de magnitud menores que los longitudinales (Carberry (16)).

En lo que sigue, al enunciar los siguientes modelos, se supondrá que el lector es capaz de determinar la función de cada ecuación por simple inspección. De este modo evitaremos alargar inútilmente la exposición.

2. Nuestro segundo modelo es una simplificación del primero y -- considera los efectos de convección, dispersión axial y resistencia a la transferencia de masa y calor entre el fluido global y las partículas catalíticas. Es decir, la partícula es isotérmica y no presenta resistencias internas para transferencia de masa. -- Puede pensarse, sobre todo si se ha estudiado las propiedades de las partículas, que es una aproximación cruda; sin embargo, está sustentada por gran cantidad de estudios cuya conclusión es que: en la mayoría de los casos las partículas se comportan de esta --

manera. Citas y una discusión más amplia puede encontrarse en --- Carberry (15).

Por lo anterior, consideraremos a este modelo como nuestro mode lo de trabajo, es decir, aquel que escogeríamos a primera vista y del que esperaríamos excelentes resultados.

Las ecuaciones de representación son:

$$-D_x \frac{d^2c}{dz^2} + v_3 \frac{dc}{dz} + k_g a (C - C_s) = 0 \quad (2.164)$$

$$-k_x \frac{d^2T}{dz^2} + v_3 \rho C_H \frac{dT}{dz} + h a (T - T_c) = 0 \quad (2.165)$$

$$k_g a (C - C_s) = R_o (C_s, T_c) \quad (2.166)$$

$$h a (T - T_c) = (+\Delta H_R) R_o (C_s, T_c) \quad (2.167)$$

cuyas condiciones frontera son:

$$z=0 \quad -D_x \frac{dc}{dz} = v_3 (C_o - C) \quad -k_x \frac{dT}{dz} = v_3 \rho C_H (T_o - T) \quad (2.168)$$

$$z=L \quad \frac{dc}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0 \quad (2.169)$$

Se observan dos simplificaciones matemáticas notables. La ecuación diferencial ordinaria de segundo orden (2.158) ha sido reemplazada por una ecuación algebraica (2.166), esto se lleva a cabo de manera sencilla en la práctica introduciendo el factor de efectividad isotérmico en el término R_o . Dicho factor η es función -- del número de Thiele y se expresa como:

$$\eta = f \left[L \sqrt{\frac{k_o A_o^{m-1}}{D_i}} \right] \quad (2.170)$$

L es un factor geométrico, Ro la constante cinética de reacción y Di la difusividad de masa en el interior del catalizador. Se observa que si la cinética no es de primer orden depende de la concentración: esto debe considerarse al resolver el modelo. Si la cinética no es lineal es aconsejable introducir (2.158) del modelo 1 aquí, lo cual nos llevaría a un modelo 1 simplificado. Obsérvese que Ro y Di dependen de la temperatura de modo que para el caso adiabático:

$$\eta = f \left[\bar{L} \sqrt{\frac{k_o A_o^{m-1}}{D_i}}, \beta \right] \quad (2.171)$$

β es el aumento adiabático de temperatura:

$$\beta = \frac{(-\Delta H_r) D C_o}{\lambda T_o} \quad (2.172)$$

en el cual $\lambda = C_{pf} \bar{L} e^{2/3}$ debe tomarse como valor medio. Obsérvese que en el caso general:

$$\eta = \eta(\phi, \beta, \epsilon_o, B_{im}, B_{ih}) \quad (2.173)$$

pero al suponer un tipo de comportamiento de la partícula estamos anulando las demás dependencias de η .

La segunda simplificación notable es que la ecuación integral (2.159) ha sido sustituida por la ecuación algebraica (2.167), proveniente de un balance de energía en estado estacionario.

Lo notable de este modelo es que al introducir η se da cuenta de los mismos efectos considerados en 1 con una notable ganancia en simplicidad. Una discusión completa sobre η puede verse en la-

obra maestra de R. Aris (6).

3. Se considera sólo convección y resistencia a la transferencia de masa y calor entre las partículas catalíticas y el fluido global. Es decir, no hay efectos de dispersión, lo cual es aproximadamente cierto si la velocidad de flujo es muy alta, la reacción es altamente exotérmica, el lecho empacado es grande y las partículas pequeñas. Para el caso isotérmico si se cumplen las condiciones anteriores y la reacción no presenta efectos notables de desprendimiento de calor. La situación corresponde a valores pequeños de los parámetros de dispersión.

La simplificación notable introducida es que se trata de un problema de valores iniciales, cuya solución es sencilla y puede efectuarse por alguno de los métodos ya estudiados. El modelo es:

$$v \frac{dc}{dz} + k_g a (C - C_s) = 0 \quad (2.174)$$

$$v \rho C_p \frac{dT}{dz} + h a (T - T_c) = 0 \quad (2.175)$$

$$k_g a (C - C_s) = R_o (C_s, T_c) \quad (2.176)$$

$$h a (T - T_c) = (+\Delta H) R_o (C_s, T_c) \quad (2.177)$$

$$z=0 \quad C=C_o \quad T=T_o \quad (2.178)$$

Como en el caso anterior puede introducirse η lográndose efectos equivalentes al modelo 1 si no hay efectos de dispersión.

Aunque este modelo puede predecir multiplicidad de estados estables, no es capaz de dar cuenta de efectos dinámicos del modelo -

como encendido y extinción de la reacción.

4. Ahora solo se considera convección y dispersión axial, es decir, un modelo de dispersión. El modelo está formado por el sistema de ecuaciones:

$$D \frac{d^2c}{dz^2} - v_0 \frac{dc}{dz} - R_0(c, T) = 0 \quad (2.179)$$

$$k \frac{d^2T}{dz^2} - v_0 \rho C_{Pf} \frac{dT}{dz} + (-\Delta H) R_0(c, T) = 0 \quad (2.180)$$

que como todo modelo de dispersión forman un problema con valores en la frontera:

$$z=0 \quad -D \frac{dc}{dz} = v_0(c_0 - c) \quad -k \frac{dT}{dz} = v_0 \rho C_{Pf}(T_0 - T) \quad (2.181)$$

$$z=L \quad \frac{dc}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0 \quad (2.182)$$

Pueden hacerse las mismas consideraciones de introducción de η , pero entonces debe cambiarse $R_0(c, T)$ por $R_0(c_0, T_c)$. Se considera a v_0 como la velocidad del fluido si el tubo estuviera vacío. Este modelo junto con el 5 se conocen como modelos de una sola fase. Es claro que no puede predecir multiplicidad de estados estables y falla en estos casos, al igual que falla en los estudios dinámicos. Por esto, sólo se usa para predecir los perfiles de temperatura y concentración en los casos en que es aplicable.

5. Modelo de flujo de pistón:

$$v_0 \frac{dc}{dz} + R_0(c, T) = 0 \quad (2.183)$$

como encendido y extinción de la reacción.

4. Ahora solo se considera convección y dispersión axial, es decir, un modelo de dispersión. El modelo está formado por el sistema de ecuaciones:

$$D \frac{d^2c}{dz^2} - v_0 \frac{dc}{dz} - R_0(c, T) = 0 \quad (2.179)$$

$$k \frac{d^2T}{dz^2} - v_0 \rho C_{Pf} \frac{dT}{dz} + (-\Delta H) R_0(c, T) = 0 \quad (2.180)$$

que como todo modelo de dispersión forman un problema con valores en la frontera:

$$z=0 \quad -D \frac{dc}{dz} = v_0(c_0 - c) \quad -k \frac{dT}{dz} = v_0 \rho C_{Pf} (T_0 - T) \quad (2.181)$$

$$z=L \quad \frac{dc}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0 \quad (2.182)$$

Pueden hacerse las mismas consideraciones de introducción de h , pero entonces debe cambiarse $R_0(c, T)$ por $R_0(c_0, T_c)$. Se considera a v_0 como la velocidad del fluido si el tubo estuviera vacío. Este modelo junto con el 5 se conocen como modelos de una sola fase. Es claro que no puede predecir multiplicidad de estados estables y falla en estos casos, al igual que falla en los estudios dinámicos. Por esto, sólo se usa para predecir los perfiles de temperatura y concentración en los casos en que es aplicable.

5. Modelo de flujo de pistón:

$$v_0 \frac{dc}{dz} + R_0(c, T) = 0 \quad (2.183)$$

$$f = \frac{1}{Re} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \left(150 + 1.75 \frac{Re}{1-\epsilon} \right) \quad (2.186)$$

o mejor aún por la de Hawley (45):

$$f = \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right) \left(1 + \frac{4d}{6(1-\epsilon)d_R} \right)^2 \left(\frac{150(1-\epsilon)}{Re} + \frac{1.75}{1 + 4d/6(1-\epsilon)d_R} \right) \quad (2.187)$$

dr es el diámetro del reactor y d el de la partícula equivalente con igual área que la partícula esférica.

Existen otros tipos de correlaciones bastante exactos, si se cumplen las hipótesis que las animan, del tipo:

$$-\frac{\Delta P}{L} = f(Re, \epsilon, d, d_R) \quad (2.188)$$

Algunas de ellas pueden verse en Walas (103).

Como el balance de momentum depende de propiedades del fluido - esto hace notoria la necesidad de calcular, con el modelo 5 se logra la aproximación requerida, perfiles iniciales de C y T.

2.3.4 Solución de los modelos.

Comenzaremos haciendo consideraciones de carácter general, aplicables a cualquier modelo matemático representando por ecuaciones diferenciales. Estas consideraciones han sido sumariadas por Hlavacek y Votruba (51), son las siguientes:

1. Reducir el número de parámetros haciendo adimensionales las ecuaciones.
2. Reducir la dimensión del problema encontrando invariantes si estos existen.

3. Considerar el problema dentro de una clase más general de problemas. Esto puede reducir un problema con valores en la frontera a uno de valores iniciales.
4. Seleccionar una rutina de integración apropiada. Esto debe efectuarse probando distintas rutinas, moviendo el intervalo de integración, haciendo análisis de estabilidad, etc. (¡simulación!).

El paso 1 puede seguirse introduciendo:

$$C^* = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad C_S^* = \frac{C_0 - C_S}{C_0} \quad T^* = \frac{\epsilon (T - T_0)}{RT_0^2} \quad (2.189)$$

$$T_S^* = \frac{\epsilon (T_C - T_0)}{RT_0^2} \quad \gamma = \frac{\epsilon}{RT_0} \quad \beta = \frac{(-\Delta H) C_0 \epsilon}{\rho C_{pF} T_0 RT_0} \quad (2.190)$$

$$Da = \frac{k_0 \exp(-\epsilon/RT_0) C_0^{n-1} \bar{L}}{v} \quad Bo = \frac{v \bar{L}}{D_i} \quad \beta^* = \frac{\beta}{\bar{L}} \quad (2.191)$$

$$Pe_h = \frac{v \rho C_{pF} \bar{L}}{k_u} \quad Bi_{im} = \frac{k_g \bar{L}}{\omega_i} \quad Bi_h = \frac{h \bar{L}}{\lambda} \quad (2.192)$$

$$J_0 = \frac{k_g a \bar{L}}{v} = \frac{j_0 a \bar{L} \epsilon}{S_c^{2/3}} \quad J_H = \frac{h a \bar{L}}{\rho C_{pF} v} = \frac{j_H a \bar{L} \epsilon}{P_r^{2/3}} \quad (2.193)$$

Adimensionales que aparecen en ingeniería de reactores comúnmente. Debe tenerse siempre la precaución de transformar adecuadamente las condiciones frontera o iniciales.

El paso 2 depende de la naturaleza del problema. Una forma de producir invariantes es combinar ecuaciones algebraicas eliminando variables, si es que esto es posible.

El paso 3 depende de la naturaleza del modelo y la amplitud de la información con que se cuente. A menudo se tienen modelos para los que se conoce en forma detallada su solución, así si es posible reducir un modelo complejo a uno de este tipo, mediante consi

deraciones válidas, esto debe hacerse. Al usar un modelo particular debe acoplarse información sobre el mismo desde el punto de vista matemático y fisicoquímico.

El paso 4 se ha venido considerando a lo largo del presente trabajo estudiando métodos diversos. Como se ha dicho deben probarse los distintos métodos, una garantía es que métodos distintos conduzcan a resultados cuantitativamente similares (dentro del orden de 10^{-3}).

Del trabajo de Hlavacek y Votraba (51) se ha extraído el siguiente ejemplo (modelo 4):

$$\frac{1}{B_0} \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} - \frac{dc^*}{dz^*} + J_0 (C_s^* - C^*) = 0 \quad (2.194)$$

$$\frac{1}{Pe_h} \frac{d^2 T^*}{dz^{*2}} - \frac{dT^*}{dz^*} + J_H (T_s^* - T^*) = 0 \quad (2.195)$$

$$J_0 (C_s^* - C^*) - Da (1 - C_s^*)^m \text{EXP} \left(\frac{T_s^*}{1 + T_s^*/Y} \right) = 0 \quad (2.196)$$

$$J_H (T_s^* - T^*) - \beta Da (1 - C_s^*)^m \text{EXP} \left(\frac{T_s^*}{1 + T_s^*/Y} \right) = 0 \quad (2.197)$$

con condiciones frontera:

$$z^* = 0 \quad B_0 C^* = \frac{dc^*}{dz^*} \quad Pe_h T^* = \frac{dT^*}{dz^*} \quad (2.198)$$

$$z^* = 1 \quad \frac{dc^*}{dz^*} = 0 \quad \frac{dT^*}{dz^*} = 0 \quad (2.199)$$

combinando (2.196) y (2.197) se obtiene el invariante:

$$T_s^* = \frac{\beta J_0}{J_H} (C_s^* - C^*) - T^* \quad (2.200)$$

que sustituiría a ambas ecuaciones, o que puede utilizarse para combinar (2.194) y (2.195):

$$\beta \left(\frac{1}{B_0} \frac{d^2 c^*}{d z^{*2}} - \frac{d c^*}{d z^*} \right) - \frac{1}{P_e} \frac{d^2 T^*}{d z^{*2}} - \frac{d T^*}{d z^*} = 0 \quad (2.201)$$

que puede integrarse directamente pues las condiciones (2.198) y (2.199) han sido introducidas en ellas. Pero es mejor hacer una reparametrización de (2.194) y (2.195) con las variables:

$$\xi = z^* P_{eh} - P_{eh} \quad \tau = \frac{D a}{P_{eh}} \quad t = \frac{B_0}{P_e} \quad S_D = \frac{J_D}{P_{em}} \quad S_H = \frac{J_H}{P_{eh}} \quad (2.202)$$

teniéndose finalmente:

$$\frac{d^2 T^*}{d \xi^2} - \frac{d T^*}{d \xi} + S_H (C_S^* - T^*) = 0 \quad (2.203)$$

$$\frac{d^2 c^*}{d \xi^2} - t \frac{d c^*}{d \xi} + t S_D (C_S^* - c^*) = 0 \quad (2.204)$$

$$S_D (C_S^* - c^*) - \tau (1 - C_S^*)^{\text{EXP}} \left(\frac{T_S^*}{1 + T_S^*/\tau} \right) = 0 \quad (2.205)$$

$$T_S^* = \frac{\beta S_D}{S_H} (C_S^* - c^*) - T^* \quad (2.206)$$

con las condiciones frontera simplificadas A:

$$\xi = 0 \quad \frac{d T^*}{d \xi} = 0 \quad \frac{d c^*}{d \xi} = 0 \quad (2.207)$$

$$\xi = -P_e \quad \frac{d T^*}{d \xi} - T^* = 0 \quad \frac{d c^*}{d \xi} - t c^* = 0 \quad (2.208)$$

La recomendación es no perder de vista qué es lo que representa cada cosa, lo cual no es fácil después de la primera reparametrización. Se observa que tanto el sistema de ecuaciones como sus valores frontera tienen ahora una representación más simple.

Se han propuesto en secciones anteriores los siguientes métodos-

de integración:

1. Métodos de Runge- Kutta.
2. Método de Hamming.
3. Método de Diferencia Finitas.

Se discutió el empleo de estos métodos para problemas de valores iniciales y para problemas de valor frontera. Se llegó a la conclusión de que los métodos de diferencias finitas son más adecuados para la solución de problemas con valor frontera que los métodos llamados de disparo basados en los métodos de valores iniciales. En secciones siguientes se tratarán los métodos.

4. Runge- Kutta- Merson.
5. Aproximación Polinomial.

El primero de ellos se introduce como estudio de los métodos de modificación del intervalo de integración y el segundo como un conjunto relativamente nuevo y poderoso de métodos que en un futuro próximo acaparará la atención de los investigadores dedicados a métodos numéricos.

Comenzaremos por ampliar la información de la sección 2.2.10 considerando esquemas generales de diferencias finitas.

El modelo 2 puede ser reformulado del modo siguiente:

$$k_2 \left(\frac{1}{3} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (C_H G T) - r \rho_b \Delta H_R = 0 \quad (2.209)$$

z y L representan las coordenadas cilíndricas, r la velocidad de reacción b la densidad del catalizador:

$$\rho_B = (1-\epsilon)\rho_s \quad (2.210)$$

y G la masa velocidad del fluido. Si se introduce:

$$\frac{GC}{\rho_f} = \left(\frac{GC}{\rho_f}\right)_0 (1-x) \quad (2.211) \text{ En:}$$

$$\frac{Dx}{G/\rho_f} \left[\frac{1}{z} \frac{\partial (GC/\rho_f)}{\partial z} + \frac{\partial^2 (GC/\rho_f)}{\partial z^2} \right] - \frac{\partial (GC/\rho_f)}{\partial l} - \tau \rho_B = 0 \quad (2.212)$$

se transforma A:

$$\frac{Dx}{G/\rho_f} \left(\frac{1}{z} \frac{\partial x}{\partial z} + \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial x}{\partial l} + \tau \rho_B \left(\frac{\rho_f}{GC} \right)_0 = 0 \quad (2.213)$$

Hemos introducido un término de convección en la dirección radial, con el propósito de lograr mayor generalidad. Si el subíndice m designa incrementos en la dirección z y n incrementos en la dirección radial l , las formas de diferencias de (2.209) y (2.12) son respectivamente:

$$-\frac{\rho_B \Delta H r}{G C \rho_f} \frac{T_{m,m+1} + T_{m,n}}{2} + \left[\frac{1}{z} \frac{T_{m+1,n} - T_{m,n}}{\Delta z} + \frac{T_{m+1,n} - 2T_{m,n}}{(\Delta z)^2} \right] \frac{ke}{G C \rho_f} - \frac{T_{m,m+1}}{\Delta l} = 0 \quad (2.214)$$

$$\frac{x_{m,m+1} - x_{m,n}}{\Delta l} - \frac{\partial x \rho_f}{G} \left[\frac{x_{m+1,n} - x_{m,n}}{z \Delta z} + \frac{x_{m+1,n} - 2x_{m,n} + x_{m-1,n}}{(\Delta z)^2} \right] + \frac{\rho_B \rho_f}{2(GC)_0} (T_{m,m+1} - T_{m,n}) = 0 \quad (2.215)$$

Eliminando los términos en Δl se obtienen las ecuaciones de diferencia para el modelo en su formulación original. De las ecuaciones anteriores se obtienen fórmulas explícitas para $T_{m,m+1}$ y $x_{m,m+1}$ de forma que se tienen fórmulas de recurrencia. Los valores de -- frontera $T_{0,m+1}$ y $x_{0,m+1}$ proporcionan las relaciones necesarias para iniciar los cálculos. Obsérvese que para ciertos tipos de esquemas no es posible obtener una fórmula de recurrencia obtenién-

dose un sistema de ecuaciones algebraicas, en tales casos se recurre a la solución numérica de dicho sistema. Métodos de solución de ecuaciones algebraicas pueden estudiarse en Carnahan et al --- (17). Tres consideraciones adicionales:

1. Son necesarios datos para la transferencia de masa y calor. - tales datos han sido recopilados junto con sus referencias originales en: Hougen y Watson (53), Walas (103), Luss (70) y Hlavacek y Votruba (51), entre muchos otros.
2. La solución de las ecuaciones auxiliares debe efectuarse simultáneamente. Esto no implica que deba hacerse por el mismo método, más aún, es mejor emplear otros métodos. Nos interesará mucho la solución de (2.158) lo que se hará con gran detalle en la sección 2.3.5.
3. Para obtener las propiedades del fluido en función de las composiciones y posición en el reactor es conveniente y suficientemente exacto el modelo 5 (flujo de pistón), en la mayoría de los casos. (Mientras más dispares sean los productos de los reactivos más notoria es la discrepancia).

Dos ejemplos detalladamente descritos: Van Heerden (101) y, --- Walas (103). El primero de ellos trata la síntesis de amoniaco.

2.3.5 Métodos de Aproximación Polinomial.

Consideremos la ecuación (2.158) en la forma adimensional:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} - \phi^2 y^n = 0 \quad (2.216)$$

correspondiente al caso de partícula isotérmica con geometría cilíndrica. Para el caso de orden de reacción $n=1$ y $n=0$ se conocen las soluciones analíticas; por ejemplo $n=1$:

$$y(x) = \frac{I_0(\phi x)}{I_0(\phi)} \quad \eta = \frac{2I_1(\phi)}{\phi I_0(\phi)} \quad (2.217)$$

con las condiciones de frontera:

$$x=0 \quad \frac{dy}{dx} = 0 \quad (2.218)$$

$$x=1 \quad y = 1 \quad (2.219)$$

Im son las funciones modificadas de Bessel de orden m , y el factor de efectividad se obtiene de:

$$\eta = \frac{2}{\phi^2} \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=1} = \int_0^1 y^m dx^2 \quad (2.220)$$

La expansión de I_0 , $E I_1$, en serie de potencias es rápidamente convergente para valores pequeños del argumento, si se cortan las series en el segundo término se obtiene:

$$y_1(x) \approx \frac{1 + (\phi x/2)^2}{1 + (\phi/2)^2} \quad (2.221)$$

$$\eta_1(x) \approx \frac{1 + \frac{1}{2}(\phi/2)^2}{1 + (\phi/2)^2} \approx 1 - \frac{\phi^2}{8} \quad (2.222)$$

el subíndice indica que se han tomado $(n+1)$ términos en la aproximación. Si $\phi = 2$ $\eta = 0.6978$, $\eta_1 = 0.75$, $\eta_3 = 0.6982$. Se observan dos cuestiones fundamentales:

1. Al aproximar mediante el desarrollo de Taylor una función se

necesita tomar un número grande de términos para obtener una aproximación adecuada.

2. No siempre se cuenta con la función solución. En el caso general ¡nunca se cuenta con ella! de la ecuación diferencial; sin embargo, la ecuación diferencial posee de manera intrínseca la información necesaria para obtener su solución mediante series de potencias.

Siguiendo a Villadsen y Michelsen (102) observemos como sucedió anterior:

1. Hagamos $u=x^2$, u satisface automáticamente las condiciones frontera, la ecuación (2.216) se reformula como:

$$u \frac{d^2 y}{du^2} + \frac{dy}{du} = \frac{\phi^2}{4} y = p y \quad (2.223)$$

2. Diferenciando k veces con respecto de u y aplicando las condiciones frontera se obtiene:

$$u y^{(k+2)} + (k+1) y^{(k+1)} = p y^{(k)} \quad (2.224)$$

$$y_0 = y(u=0) = y^{(k)} \quad (2.225)$$

$$y_0^{(k+1)} = \frac{p}{k+1} y_0^{(k)} = \frac{p^{k+1}}{(k+1)!} y_0 \quad (2.226)$$

La expansión en serie de Taylor de $y(u)$ es:

$$y(u) = \sum_0^{\infty} \frac{1}{k!} \left. \frac{d^k y}{du^k} \right|_{u=0} u^k = \sum_0^k b_k u^k \quad (2.227)$$

de modo que se puede hacer la identificación:

$$b_k = \frac{p^k}{(k!)^2} y_0 \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (2.228)$$

con el fin de cumplir $y=1$ si $u=1$ se determina y_0 , así:

$$y_N(u) = \frac{\sum_0^N [p^k / (k!)^2] u^k}{\sum_0^N [p^k / (k!)^2]} \quad (2.229)$$

resultado idéntico al obtenido por la expansión de la solución -- exacta. Se concluye que es cierto que cada ecuación diferencial -- contiene de manera intrínseca la información necesaria para su so lución en serie de potencias, como se había dicho.

Sucede que aunque esto es posible (teóricamente) siempre:

1. Es extraordinariamente complicado para ecuaciones en deriva-- das parciales (Obsérvese como se expande $f(x,y)$ en serie de Tay-- lor).
2. Necesitamos un gran número de términos para obtener un grado razonable de aproximación y nada nos garantiza que la solución -- converja.
3. Para casos no lineales no es posible la obtención de la solu-- ción recurrente, de modo que deben introducirse ¡Aproximaciones -- numéricas! para obtener otra aproximación.

Los métodos de residuos ponderados utilizan la información in-- trínseca que contiene la ecuación para obtener una solución para-- obtener una solución en series con factores multiplicativos que -- aceleran la convergencia, así, con poco términos se logra la apro-- ximación requerida en problemas de ingeniería.

El método de residuos ponderados (MWR) se basa en el problema --

variacional:

$$F = \int_0^1 W(x) |y - y_N|^s dx = \text{mínimo} \quad (2.230)$$

siendo $W(x)$ una función no negativa de ponderación y $s > 0$. Debido a que la solución variacional no conduce a ningún lado (es decir, sólo al conjunto de ecuaciones de Euler más complicadas) se requiere otro enfoque.

Escogiendo $S=1$, por simplicidad, toda la información necesaria -- puede obtenerse del residuo:

$$R_N^{(1)} [y_N(x)] = 0 \quad (2.231)$$

$$R_N = y - y_N \quad (2.232)$$

Veamos como es esto. Si se escoge para hacer la expansión la función $(1-x^2)$:

$$y_1(x) = 1 + a_1(1-x^2) \quad (2.233)$$

obsérvese que se cumplen las condiciones frontera. Tenemos entonces la primera regla:

1. Debe escogerse los términos de la expansión de modo que se satisfagan automáticamente las condiciones iniciales y/o frontera.

Para que $y_1(x)$ correspondiera a la expansión de Taylor:

$$a_1 = \frac{-\phi^2}{1 + \phi^2} \quad (2.234)$$

El residuo se obtiene insertando $y_1(x)$ en (2.233):

$$R_i(y, (x)) = -4a_i - \phi^2 [1 + a_i(1-x^2)] \quad (2.235)$$

el valor de a_i , se obtiene de (2.230):

$$\int_0^1 R_i(a_i, x) W(x) dx = 0 \quad (2.236)$$

Ahora sólo falta escoger adecuadamente $W(x)$ hay 4 elecciones -- posibles:

1. $W(x) = (x-x_i)$, que es equivalente a:

$$R_i(a_i, x_i) = 0 \quad (2.237)$$

2. $W(x) = 1$. Es decir:

$$\bar{R}_i = 0 \quad (2.238)$$

3. $W(x) = \partial y_i / \partial a_i$, Método de momentos (Galerkin).

4. $W(x) = \partial R_i / \partial a_i$, Formulación equivalente a:

$$\frac{\partial}{\partial a_i} \int_V R_i^2 dV = 0 \quad (2.239)$$

(método de mínimos cuadrados).

Evaluando a_i de (2.236) y de (2.220) se obtiene:

1.	$a_1 = \frac{-4\phi^2}{16+3\phi^2}$	$\eta_1 = 0.714$	$\phi = 2$
2.	$a_2 = \frac{-2\phi^2}{8+\phi^2}$	$\eta_1 = 0.667$	$\phi = 2$
3.	$a_3 = \frac{-3\phi^2}{12+2\phi^2}$	$\eta_1 = 0.700$	$\phi = 2$
4.	$a_4 = \frac{-\phi^2(1+\frac{1}{8}\phi^2)}{4+\phi^2+\frac{1}{12}\phi^4}$	$\eta_1 = 0.679$	$\phi = 2$

El valor experimental es $\eta = 0.6978$. Se observa que la mejor aproximación se obtiene con el método 3 (Galerkin). Los estudios de Villadsen y Michelsen (102) confirman esto. Obsérvese que cual -- quiera de los métodos da mucho mejor aproximación que la aproxima ción de Taylor del mismo orden. El estudio hasta aquí proporciona también respuesta a ¿por qué polinomios para la aproximación? Por que:

1. Los polinomios son más fáciles de derivar, integrar, etc. que otro tipo de funciones.
2. Proporcionan de manera sencilla una aproximación del mismo -- orden de exactitud que otras funciones.
3. Sus raíces son más fáciles de calcular.

El método de orden N se formula como:

$$\int_0^1 R_N(a, x) w(x) dx^2 = 0 \quad (2.240)$$

es decir resulta el sistema de ecuaciones algebraicas:

$$(A + p B) a = p c \quad (2.241)$$

para cada método se obtiene:

$$1. \quad A_{ji} = \left[(i-1)^2 - i^2 \frac{j}{N+1} \right] \left(\frac{j}{N+1} \right)^{i-2} \quad (2.242)$$

$$B_{ji} = \left(\frac{j}{N+1} \right)^{i-1} \left(\frac{j}{N+1} - 1 \right) \quad (2.243)$$

$$C_j = 1 \quad (2.244)$$

$$2. \quad A_{ji} = \int_{(j-1)/N}^{j/N} [(i-1)^2 u^{i-2} - i^2 u^{i-1}] du \quad (2.245)$$

$$B_{ji} = \int_{(j-1)/N}^{j/N} (u^i - u^{i-1}) du \quad (2.246)$$

$$C_j = \frac{1}{N} \quad (2.247)$$

$$3. \quad A_{ji} = \int_0^1 [(i-1)^2 u^{i-2} - i^2 u^{i-1}] u^{j-1} (1-u) du \quad (2.248)$$

$$B_{ji} = \int_0^1 (u^i - u^{i-1}) (1-u) u^{j-1} du \quad (2.249)$$

$$C_j = \frac{1}{j(j+1)} = \int_0^1 (1-u) u^{j-1} du \quad (2.250)$$

4. La formula depende de $\partial R_N / \partial a_j$ particular.

El método de Galerkin para $N=2$ proporciona una aproximación que difiere del valor real en $1/86400$. Para problemas lineales el método de Galerkin debe ser usado. pero para $n \neq 1,0$ tenemos una segunda regla general:

2. Para ecuaciones no lineales sólo el método 1 (método de colocación) proporciona explícitamente los valores de los coeficientes de las n ecuaciones algebraicas para los A_i .

Esto significa que las integrales deben evaluarse, en general, numéricamente para los métodos 2,3 y 4. El método de colocación no logra la exactitud requerida con pocos términos, de modo que algo debe hacerse. El problema lo resolvió Finlayson (37) que demostró que el método de colocación es óptimo si los puntos de colocación se consideran como las raíces de los polinomios ortogonales de Jacobi. Otros métodos de colocación consideran otros tipos de polinomios -

ortogonales, pero en las ecuaciones del tipo que nos ocupa la elección de los polinomios de Jacobi es óptima. Los polinomios de Jacobi se definen por:

$$P_N^{(\alpha, \beta)}(x) = \sum_{i=0}^N (-1)^{N-i} \gamma_i x^i \quad (2.251)$$

$$\gamma_i = \binom{N}{i} \frac{\Gamma(N+i+\alpha+\beta+1) \Gamma(\beta+1)}{\Gamma(N+\alpha+\beta+1) \Gamma(i+\beta+1)} \quad (2.252)$$

donde Γ es la función gamma con argumento entre paréntesis:

$$\Gamma(m) = (m-1)! \text{ si } m \in (\text{enteros positivos}).$$

Los coeficientes se han obtenido de la relación de ortogonalidad:

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha x^j P_N^{(\alpha, \beta)}(x) dx = 0 \quad (2.253)$$

que indica el significado de (α, β) .

Con estas bases formulamos un 5o. método:

5. Método de colocación ortogonal:

$$\sum_{k=1}^N w_k R_N(\alpha, \mu_k) \mu_k^{j-1} = 0 \quad (2.254)$$

En el cual la integral se obtiene mediante alguna fórmula de cuadratura, donde w_k es un peso arbitrario y μ_k son los ceros de un polinomio ortogonal (en especial de Jacobi).

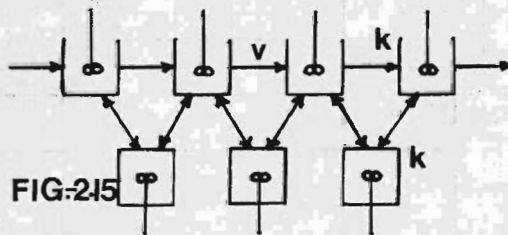
Con esto terminamos la formulación de este método. Ejemplos detallados aplicados a reactores químicos, en especial a factores de efectividad (reacción no lineal partícula no isotérmica) y reactores de lecho fijo pueden verse en Villadsen y Michelsen (102) y en Finlayson (37). En la sección 2.3.9 y en la sección 3.9 lo-

usaremos en problemas de diseño y estabilidad, respectivamente, de reactores de lecho fijo.

2.3.6 Modelos Celulares.

Para los casos adiabático e isotérmico son suficientes arreglos unidimensionales y bidimensionales. Como los arreglos bidimensionales son de por sí bastante complejos se recurre a la simplificación de considerar dos arreglos unidimensionales, en paralelo generalmente. La identificación de los parámetros del modelo con cantidades medibles no es un proceso simple, pero puede entenderse con lo expuesto en 1.7 y consideraciones adicionales sobre transferencia de calor. Como en casos anteriores iremos de lo más complicado a lo más simple, los modelos tratados fueron recopilados por Hlavacek y Votruba (51).

1. Arreglo unidimensional doble con CSTR interconectados (Kucanov y Pismen (62)). Se ilustra en la figura. 2.15.



Balance del componente i :

$$v(C_{n-1} - C_n) - k_g a d (C_n - C_{n+1}) = 0 \quad (2.255)$$

$$k_g a d (C_n - C_{n+1}) - \frac{d}{2} [R(T_{(K-1)s}, C_{ns}) + R(T_{Ks}, C_{n+1})] \quad (2.256)$$

Balance de energía:

$$v\rho C_p (T_{m-1} - T_m) + \frac{had}{2} (T_{m-1/2} + T_{m+1/2} - 2T_m) = 0 \quad (2.257)$$

$$had (T_{m-1/2} + T_{m+1/2} - 2T_m) - d(-\Delta H) [R(T_{m-1/2}, C_{m+1/2}) + R(T_{m+1/2}, C_{m+1/2})] = d \quad (2.258)$$

Se trata de un sistema bastante complicado de ecuaciones algebraicas de diferencias. Esta es una característica distintiva de los modelos celulares y no insistiremos en ella.

El modelo considera: convección, mezclado entre etapas sucesivas, conducción de calor en la fase sólida y efectos de transferencia de masa y calor fluido-partícula. Obsérvese que al considerar un flujo "tubular" como una serie de CSTR se ha tenido en cuenta la dispersión. Es decir, se consideran los mismos efectos que el modelo 1 (excepto transferencia intraparticular de masa y calor que se introducen mediante η precalculados) y la solución es obviamente más simple.

Es interesante notar que un método conveniente de solución del modelo 1 es su reducción a un sistema de ecuaciones de diferencia. La convergencia de la solución de este tipo y su estabilidad deben estudiarse cuidadosamente. Como los modelos celulares introducen directamente tal sistema sin estos problemas de convergencia y estabilidad (las ecuaciones no proceden de una ec. diferencial) debe tratarse de un tipo importante de modelos.

El único parámetro del modelo es el número de tanquitos, en función de variables del modelo cuasi-continuo general es:

$$N = \frac{\nu \rho C_{pf} L}{2k} \left(1 + \frac{had}{\nu \rho C_{pf}} \right) \quad (2.259)$$

la ausencia de parámetros de dispersión es por la razón indicada.

2. Modelo con retromezclado axial (figura 2.16.) (Kucanov y Pismen (62)). Este modelo se estudió en detalle en la sección 1.7. Lógicamente, deben aparecer parámetros de dispersión en su descripción. Obsérvese que ahora no se trata de una simplificación del modelo anterior, sino de un modelo diferente. Los balances de materia y calor:

$$\nu(C_{n+1} - C_n) + g_d(C_{n+1} - C_n) - kgad(C_n - C_{n+1}) = 0 \quad (2.260)$$

$$kgad(C_n - C_{n+1}) - dR(C_{n+1}, T_{n+1}) = 0 \quad (2.261)$$

$$\nu \rho C_{pf} a d(T_n - T_{n+1}) + g_H \rho C_{pf}(T_{n+1} - T_n) - had(T_n - T_{n+1}) = 0 \quad (2.262)$$

$$had(T_n - T_{n+1}) + d(-\Delta H)R(T_{n+1}, C_{n+1}) = 0 \quad (2.263)$$

Se considera convección y dispersión, mezclado entre etapas vecinas, retromezclado axial (se incluye aunque haga redundante la "dispersión" ya mencionada.) y efectos de transferencia de calor y masa entre fluido-partícula. Al estudiar el modelo unidimensional de retromezclado nos dimos cuenta del poder del modelo, la relación de parámetros es:

$$N = \left(\frac{1}{2} + \frac{g_d}{\nu \rho C_{pf}} \right) \left(\frac{\nu \rho C_{pf} L}{dR} \right) \quad (2.264)$$

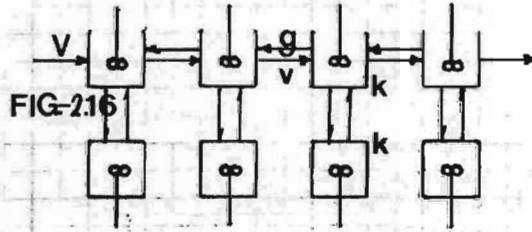
$$N = \left(\frac{1}{2} + \frac{g_H}{\nu \rho C_{pf}} \right) \left(\frac{\nu \rho C_{pf} L}{k_H} \right) \quad (2.265)$$

$$v = v_F + g_N$$

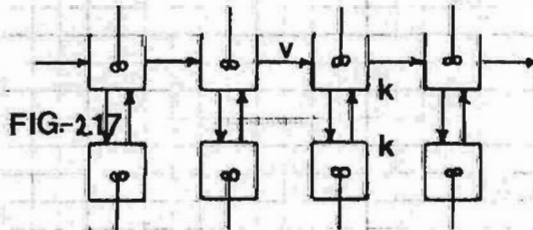
(2.266)

Para fijar N se procede generalmente así:

1. Se fija g_p a partir de una suposición arbitraria o de estudios con trazadores (debe preferirse esto último).
2. Se obtiene N de (2.264). Las variables que dependen de T pueden ponerse como valores promedio, a partir de un perfil precalculado de c y T .
3. Se obtiene gh de (2.265).



3. Arreglo unidimensional de CSTR con transferencia de masa y calor fluido-partícula. (Levic et al (68)). El modelo está representado en la figura 2.17.



$$v(C_{n-1} - C_n) - kgad(C_n - C_{n+}) = 0 \quad (2.267)$$

$$kgad(C_n - C_{n+}) - dR(T_{n+}, C_{n+}) = 0 \quad (2.268)$$

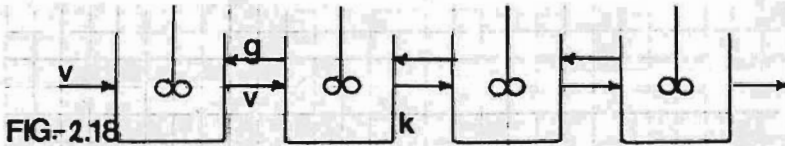
$$v\rho C_{pf} (T_{n-1} - T_n) - had (T_n - T_{n+1}) = 0 \quad (2.269)$$

$$had (T_n - T_{n+1}) + d(-\Delta H)R (T_{n+1}, C_{n+1}) = 0 \quad (2.270)$$

Este modelo es una simplificación de el modelo anterior eliminando el retromezclado, de modo que tiene en cuenta los mismos efectos excepto éste. El número de tanques es:

$$N = \frac{1}{2} \frac{vL}{D_r} \quad (2.271)$$

4. Modelo con retromezclado axial. (Roemer y Durbin (88)). Su representación corresponde a la figura 2.18. Este modelo es exactamente el estudiado en 1.7.



Considera: convección, mezclado entre etapas vecinas y retromezclado axial. Si se desea considerar los efectos de transferencia externos debe introducirse un factor de efectividad "externo" η_e como los descritos por Carberry (15) en el término de R. Esto es sencillo sólo para cinéticas lineales y el caso isotérmico, pero es posible hacerlo numéricamente.

La relación de parámetros es la misma que la del modelo 2 (Ecuaciones (2.264), (2.265) y (2.266)) y se procede de la misma for-

ma que en dicho caso para evaluarlos. Las ecuaciones de representación son:

$$v(C_{m-1} - C_m) + g_D(C_{m+1} - C_m) - dR_0(T_m, C_m) = 0 \quad (2.272)$$

$$v\rho C_{pf}(T_{m-1} - T_m) + g_H C_{pf}\rho(T_{m+1} - T_m) + d(-\Delta H)R(T_m, C_m) = 0 \quad (2.273)$$

obsérvese el grado enorme de simplificación logrado. Este modelo es útil si puede obtenerse η_ε o los efectos externos de transferencia son despreciables.

5. Arreglo unidimensional. Corresponde, para todo propósito, al modelo de tanques en serie. Sólo se considera entonces: convección, dispersión y mezclado entre etapas vecinas. Será útil en los casos en que las transferencias intraparticular y externa de masa y calor tengan resistencia despreciable. Los balances son:

$$v(C_{m-1} - C_m) - dR(T_m, C_m) = 0 \quad (2.274)$$

$$v\rho C_{pf}(T_{m-1} - T_m) + d(-\Delta H)R(T_m, C_m) = 0 \quad (2.275)$$

Una alternativa para hacer menos restringida su utilización es la introducción de η_ε y η . Obsérvese que este modelo corresponde a un caso simplificado de 4; la eliminación del retromezclado. La relación de parámetros es:

$$N = \frac{1}{2} \frac{vI}{D_x} \quad (2.276)$$

y las consideraciones que se hicieron para el modelo de MCSTR en

serie pueden ser hechas:

$$\begin{array}{lll} D_L \rightarrow \infty & N \rightarrow 0 & \text{mezcla perfecta} \\ D_x \rightarrow 0 & N \rightarrow \infty & \text{flujo de distón.} \end{array}$$

Terminaremos haciendo algunas consideraciones generales:

1. Para el caso isotérmico el sistema de ecuaciones tiene coeficientes constantes y la solución por sustituciones sucesivas puede ser obtenida. En el caso adiabático los coeficientes son variables y esto no es posible.
2. Los modelos pueden mostrar multiplicidad de estados estables (más de tres) lo cual rara vez es cierto. En el capítulo III se dedicará más campo a estos temas.
3. Los modelos más realistas son los que asumen interconexiones y retromezclado entre etapas vecinas.
4. Los modelos pueden extenderse con facilidad para incluir la radiación de calor al exterior mediante coeficientes ficticios de transferencia para cada tanquecito. Este no es un problema ni remotamente simple para FBCR a partir de otros modelos.

2.3.7 Métodos de Solución. Eliminación Gaussiana:

Se sugiere el siguiente método de ataque general para la solución de los modelos celulares:

1. Obtención de parámetros de diseño de datos y mediciones físicas. Para el caso adiabático es recomendable hacerlo a partir de un perfil de c y T calculado con el modelo de flujo de pistón usando valores medios en éste.

2. Poner las ecuaciones en forma adimensional y buscar invariantes.

3. Rearreglar estas ecuaciones en la forma:

$$\begin{aligned} a_{11} X_1 + a_{12} X_2 + \dots &= \mu_1 \\ a_{21} X_1 + a_{22} X_2 + \dots &= \mu_2 \\ \vdots & \\ a_{n1} X_1 + a_{n2} X_2 + \dots &= \mu_n \end{aligned} \quad (2.277)$$

si es que esto es posible.

4. Proceder a su solución con la ayuda de una computadora. Diferentes métodos de solución se dan en Carnahan et al (17) y en Anundson (2). Trataremos aquí el método de eliminación gaussiana (para que este trabajo sea completo en la medida de lo posible). Este método es de los más fáciles de programar, además tiene aplicaciones adicionales interesantes (por ejemplo, en inversión de matrices). Expondremos en forma sencilla, considérese:

$$\begin{aligned} a_{11} X_1 + a_{12} X_2 + a_{13} X_3 &= \mu_1 \\ a_{21} X_1 + a_{22} X_2 + a_{23} X_3 &= \mu_2 \\ a_{31} X_1 + a_{32} X_2 + a_{33} X_3 &= \mu_3 \end{aligned} \quad (2.278)$$

Se multiplica la primera ecuación por $-a_{21}/a_{11}$ y se suma a la segunda:

$$\begin{aligned} a_{11} X_1 + a_{12} X_2 + a_{13} X_3 &= \mu_1 \\ a'_{22} X_2 + a'_{23} X_3 &= \mu'_2 \\ a_{31} X_1 + a_{32} X_2 + a_{33} X_3 &= \mu_3 \end{aligned} \quad (2.279)$$

Si se multiplica la primera por $-a_{31}/a_{11}$, la segunda por $-a'_{32}/a'_{22}$ y se procede: primero a sumar la primera y luego la segunda, a la tercera, el resultado es:

$$\begin{aligned} a_{11} X_1 + a_{12} X_2 + a_{13} X_3 &= \mu_1 \\ a_{22}'' X_2 + a_{23}'' X_3 &= \mu_2'' \\ a_{33}'' X_3 &= \mu_3'' \end{aligned} \quad (2.280)$$

Esto completa la solución pues al conocer X_3 , se sustituye su valor en la ec. anterior para obtener X_2 y estos valores en la siguiente para obtener X_1 . El algoritmo es tan sencillo de entender como de implementar para una computadora.

El problema real consiste en poner el sistema de ecuaciones en la forma sugerida, debido al término R . Si este es no lineal en C debe emplearse el método de Newton-Raphson o Jacobi que se estudiarán en la sección 4.3.2. Una alternativa es la siguiente:

1. Obtener un perfil de c y T con un modelo simple, de este obtener R . Esto será posible en cualquier caso.
2. Resolver el modelo celular en la forma indicada.
3. Usar el nuevo perfil de c y T para evaluar R .
4. Repetir el procedimiento hasta alcanzar los criterios de conver-

gencia:

$$|C_n' - C_n| < \epsilon$$

$$|T_n' - T_n| < \epsilon$$

donde C_n' , T_n' indican la anterior aproximación. La alternativa es razonable y a lo más 4 iteraciones son necesarias, no se excluye la posibilidad de que la solución diverja, pues esto no ha sido estudiado, o que converja a un estado estable no existente. De modo que debe manejarse con precaución.

2.3.8 Diseño de reactores catalíticos de lecho fijo. Caso no isotérmico- No adiabático.

Como en el caso anterior, se cuenta con dos tipos importantes -

de modelos: Los cuasi- continuos y los celulares. Los modelos --- celulares han sido tratados con algún detalle en 2.3.6, lo ahí -- expuesto puede ser extendido a este caso. En primer lugar, deben usarse arreglos bidimensionales ó tridimensionales. La relación - de parámetros - cantidad física es más complicada y deben conside rarse los efectos térmicos. Estos efectos térmicos se introducen con un nuevo término:

$$g_k = U d (T_k - T_c) \quad (2.281)$$

o términos más complejos del mismo tipo, por ejemplo, dependien-- tes de la posición del tanquecito en la rejilla. U debe depender de parámetros radiales, se emplea comúnmente la correlación de -- Grider y Foss (20):

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h} + \frac{d}{k_r} \frac{1.304 M - 2.734}{Pe_r} \quad (2.282)$$

aquí M es la cantidad de partículas en la sección de tubería. En estos casos se ha introducido con éxito modelos de flujo estocás tico del tipo distribución beta (un tipo especial de distribu--- ción gaussiana). Mayor información sobre estas generalizaciones se puede encontrar en Mc Guire y Lapidus (76).

Desarrollaremos la estructura de modelos cuasi-continuos:

1. Modelo Bidimensional. (Hlavacek (48)).

Los balances de materia y calor para la reacción $A \rightarrow B$:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_r \frac{\partial C}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial y} (D_y \frac{\partial C}{\partial y}) - \frac{\partial}{\partial z} (v_E C) - R(C, T) = 0 \quad (2.283)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r k_r \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z} (k_z \frac{\partial T}{\partial z}) - \frac{\partial}{\partial z} (v_E \rho C_p T) + (-\Delta H) R C C_T = 0 \quad (2.284)$$

ve es la velocidad ficticia del fluido si el tubo estuviera vacío, y cuyas condiciones frontera son:

$$0 < z < L, \quad r = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (2.285)$$

$$0 < z < L, \quad r = \frac{d_r}{2} \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad -k_r \frac{\partial T}{\partial r} = h_t (T - T_w) \quad (2.286)$$

$$0 < r < \frac{d_r}{2}, \quad z = 0 \quad v_E \rho C_p (T_0 - T) = -k_r \frac{\partial T}{\partial z} \quad v_E (C_0 - C) = -D_r \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.287)$$

$$v_E (C_0 - C) = -D_r \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.288)$$

$$0 < r < \frac{d_r}{2}, \quad z = L \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (2.289)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (2.290)$$

Se pueden hacer la siguientes consideraciones y simplificaciones:

1. Si la cinética lo permite (en este caso sí) debe introducirse en el término R los factores de efectividad.
2. Muchas veces es preferible cambiar los términos R haciendo uso de ecuaciones auxiliares.
3. En gran cantidad de reactores industriales el término D_r es pequeño (lo mismo que k_r), de modo que los términos de dispersión radial pueden eliminarse. Siempre podrán eliminarse si los términos radiales son 0.01 ó menos de los longitudinales.
4. Para la mayoría de los casos es suficiente tomar valores promedio de D_r, D_r, k_z, k_r .

De este modo, se obtiene esto resultados:

$$1. \quad k_g a (C - C_s) = R(C_s, T_s) \quad (2.291)$$

$$h a (T_s - T) = (-\Delta H) R(C_s, T_s) \quad (2.292)$$

son las ecuaciones auxiliares y términos de sustitución. Si es -- posible introducir η_ϵ, η se tiene (forma adimensional):

$$(-\Delta H) R(C, T) = \beta Da (1-X) \tilde{\eta} \text{EXP} \left[\frac{T^*}{1+T^*/\gamma} \right] \quad (2.293)$$

$$R(C, T) = \eta Da (1-X)^m \text{EXP} \left[\frac{T^*}{1+T^*/\gamma} \right] \quad (2.294)$$

Si se introducen estas modificaciones debe tenerse la precaución de alterar las condiciones frontera adecuadamente.

2. Si los términos en R se modifican como se indica en (2.293) y (2.294) estas ecuaciones pasan a ser ecuaciones auxiliares.

3. La eliminación de los términos longitudinales convierten el sistema elíptico de ecuaciones en uno parabólico mucho más sencillo.

4. Si se toman valores medios de D_x, D_r, k_x, k_r estos son constantes y pueden "salir" de las derivadas.

Si la ecuación se desea poner en forma adimensional, esto puede hacerse como se muestra en la sección 2.3.4, pero ahora deben introducirse dos dimensionales nuevos:

$$J_b' = \frac{k_g a L \epsilon}{v_x} \quad J_H' = \frac{h a L \epsilon}{\rho C_p v_E} \quad (2.295)$$

2. Modelo Unidimensional. (Froment (39)).

Si en el modelo bidimensional: se elimina los términos longitudinales, así como las dependencias radiales, se ha globalizado el modelo y el resultado es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de valores iniciales:

$$-\frac{dT^*}{dz^*} - St \left(\frac{r}{d_r} \right) (T^* - T_c^*) + \beta Da (1-X) \text{EXP} \left(\frac{T^*}{1+T^*/\gamma} \right) = 0 \quad (2.296)$$

$$-\frac{dX}{dz^*} + Da (1-X) \text{EXP} \left(\frac{T^*}{1+T^*/\gamma} \right) = 0 \quad (2.297)$$

$$z^* = 0 \quad X = X_0, \quad T^* = T_0^* \quad (2.298)$$

2.3.9 Métodos de solución.

Para la aproximación unidimensional pueden usarse:

1. Método de Runge- Kutta- Merson.
2. Método de Hamming. (sección 2.2.7).

Es decir, debe controlarse el intervalo de integración. El método Runge- Kutta- Merson de 5o. orden:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{3} (k_1 + 4k_4 + k_5) + O [(h^5)] \quad (2.299)$$

$$k_1 = \frac{h}{3} f(x_n, y_n) \quad (2.300)$$

$$k_2 = \frac{h}{3} f \left(x_n + \frac{h}{3}, y_n + k_1 \right) \quad (2.301)$$

$$k_3 = \frac{h}{3} f \left(x_n + \frac{h}{3}, y_n + \frac{k_1}{2} + \frac{k_2}{2} \right) \quad (2.302)$$

$$k_4 = \frac{h}{3} f \left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{3k_1}{8} + \frac{9k_3}{8} \right) \quad (2.303)$$

$$k_5 = \frac{h}{3} f(x_n + h, y_n + \frac{3}{2} k_1, -\frac{9}{2} k_3 + 6 k_4) \quad (2.304)$$

$$5e = k_1 - \frac{9}{2} k_3 + 4 k_4 - \frac{k_5}{2} \quad (2.305)$$

El error permitido se prescribe de antemano, si este se sobrepasa h se reduce, de otro modo se incrementa o permanece constante.

Puesto que el método de Hamming prescribe el error sus resultados son comparables al Runge-Kutta-Merson del mismo orden. Gear (40) ha propuesto otra alternativa que no será tratada aquí por su extensión.

Para el modelo bidimensional en su forma parabólica se tienen - varias alternativas:

1. Método de colocación ortogonal. Nagel y Adler (79) han reducido el sistema de ecuaciones diferenciales parciales de tipo parabólico a uno de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{dT_j^*}{dy_j^*} = \frac{4}{Pe_r} \left(\frac{dp}{dr} \right) \left(\frac{T}{dr} \right) \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} T_i^* + \beta Da (1 - C_j^*)^m \exp \left(\frac{T_j^*}{1 + T_j^*/V} \right) \quad (2.306)$$

$$\frac{dC_j^*}{dy_j^*} = \frac{4}{Bo_r} \left(\frac{dp}{dr} \right) \left(\frac{T}{dr} \right) \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} C_i^* + Da (1 - C_j^*)^m \exp \left(\frac{T_j^*}{1 + T_j^*/V} \right) \quad (2.307)$$

$$- \sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} T_i^* = B_j (T_{N+1}^* - T_5^*) \quad (2.308)$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} C_i^* = 0 \quad (2.309)$$

$$C_j^*(0) = (C_j^*)_0, \quad T_j^*(0) = (T_j^*)_0 \quad (2.310)$$

El punto de colocación se toma como j , B_{ji} representa al operador Laplaciano, A_{ji} las primeras derivadas. Los puntos de colocación,

como se ha dicho, son las raíces de algún polinomio ortogonal --- (en particular de Jacobi ó Legendre). El cálculo de Bji y Aji - se vió en la sección 2.3.5. Obsérvese que el método de colocación ortogonal reduce las ecuaciones en derivadas parciales a ecuaciones diferenciales ordinarias. Esto es lo que hace la transformada de Laplace pero, por supuesto, en estos casos no se puede invertir. En tiempo recientes se han intentado varios algoritmos para la inversión numérica de la transformada de Laplace, los resultados no son nada halagadores. Un ejemplo de algoritmo de este tipo se puede ver en Seinfeld y Lapidus (92).

Usando un punto de colocación (2.306) y (2.307) son:

$$\left(\frac{dT^*}{dy^*}\right)_i = -\frac{4}{Pe_r} \left(\frac{dp}{dr}\right) \left(\frac{U}{dr}\right) \left(\frac{6Bi}{Bi+3}\right) (T_i^* - T_c^*) + \beta Da (1 - C_i^*)^m \exp\left(\frac{T_i^*}{1 + T_i^*/\gamma}\right) \quad (2.311)$$

$$\left(\frac{dC_i^*}{dy^*}\right)_i = Da (1 - C_i^*)^m \exp\left[\frac{T_i^*}{1 + T_i^*/\gamma}\right] \quad (2.312)$$

Los puntos de colocación pueden ser:

$$z_i^* = 0.577 \quad \text{polinomio de Jacobi.}$$

$$z_i^* = 0.707 \quad \text{polinomio de Legendre.}$$

En cada caso se tiene:

$$\frac{1}{U_H} = \frac{1}{h_x} + \frac{dr}{6kr} \quad \text{polinomio de Jacobi.} \quad (2.313)$$

$$\frac{1}{U_H} = \frac{1}{h_x} + \frac{dr}{8kr} \quad \text{polinomio de Legendre.} \quad (2.314)$$

Al estudiar la colocación de un punto para el factor de efectividad vimos que con método de colocación óptima la diferencia entre el valor "real" y el obtenido era mínima. Es de esperarse que en

estos casos también lo sea, la colocación de un punto es mejor -- aproximación que el modelo unidimensional. Es de esperarse tam-- bién que con pocos puntos de colocación (4 ó 5) obtengamos bue-- nos resultados. La reducción en la complejidad del problema es -- harto evidente aquí.

2. Métodos de Diferencias Finitas.

a) esquemas explícitos. La derivada axial se ha reemplazado por -- la aproximación usando una diferencia de avance y la derivada-- radial mediante una diferencia central. Usando y como cual --- quier variable:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{1}{k} (y_j^{m+1} - y_j^m) \quad (2.315)$$

$$\frac{1}{r} \frac{dy}{dr} = \frac{1}{2jh^2} (y_{j+1}^m - y_{j-1}^m) \quad (2.316)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial r^2} = \frac{1}{h^2} (y_{j+1}^m - 2y_j^m + y_{j-1}^m) \quad (2.317)$$

El método es estable si: $k < \frac{h^2}{2\alpha}$ donde (2.318)

$$\alpha = \frac{4}{Pe_r} \left(\frac{dp}{dr} \right) \left(\frac{T}{dr} \right) \quad (2.318)$$

Como generalmente y exhibe los gradientes más altos en las cerca-- nías de la pared del reactor, el problema debe tratarse como de -- fronteras irregulares (2.2.10), es decir, deben alterarse las con-- diciones frontera. Como hemos mencionado: si el sistema resultan-- te es lineal puede resolverse por eliminación gaussiana (2.3.7) y si no es lineal por el Newton- Raphson ó Jacobi (4.3.2).

b.) Esquemas explícitos. La derivada axial se aproxima por una -- fórmula de retroceso y aproximaciones de la derivada radial -- se toman en el nuevo perfil como en el caso anterior:

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \frac{1}{k} \left(\frac{2}{3} y_j^{m+1} - 2 y_j^m + \frac{1}{2} y_j^{m-1} \right) \quad (2.319)$$

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \frac{1}{k} \left(\frac{11}{16} y_j^{m+1} - 3 y_j^m + \frac{3}{2} y_j^{m-1} - \frac{1}{3} y_j^{m-2} \right) \quad (2.320)$$

Una mejor aproximación explícita es:

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \frac{1}{k} (y_j^{m+1} - y_j^m) \quad (2.321)$$

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \frac{1}{4h} (y_{j-2}^{m+1} - 4 y_{j-1}^{m+1} + 3 y_j^{m+1} + y_{j+1}^m - y_{j-1}^m) \quad (2.322)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial r^2} = \frac{1}{2k^2} (y_{j-1}^m - 4 y_j^m + 3 y_{j+1}^m - y_{j-2}^{m+1} + 4 y_{j-1}^{m+1} + 3 y_j^{m+1}) \quad (2.323)$$

Su desventaja es que presenta 4 ó hasta 5 niveles en j, esto hace necesario cálculos iniciales (por ejemplo con colocación de un -- punto). La frontera es conveniente tratarla como en el caso anterior: por lo menos para la transmisión de calor.

Es posible emplear esquemas incondicionalmente estables o del -- tipo Crank- Nicholson, en tal caso:

$$y_j^{m+\frac{1}{2}} = y_j^m + \frac{k}{2} \frac{\partial y}{\partial z} \quad (2.324)$$

$$y_j^{m+\frac{1}{2}} = \frac{\alpha k}{4h^2} (2j+1) y_{j+1}^m - \left(\frac{\alpha k}{h^2} - 1 \right) y_j^m + \frac{\alpha k}{4jk^2} (2j-1) y_{j-1}^m + \frac{k}{2} S_j^m \quad (2.325)$$

$$S_j^m = \beta Da (1-C^*)^m \exp \left(\frac{\tau^*}{1 + \tau^*/r} \right) \quad (2.326)$$

La ecuación (2.325) se ha obtenido por métodos de linealización-

semejantes a los que se expondrán en (3.4.2).

Las rejillas que se emplearon junto con el esquema de los métodos se ilustran en la figura 2.19.



3. Reducción a ecuaciones diferenciales de diferencias. Esto se lleva a cabo si se sustituyen únicamente las derivadas radiales - por diferencias finitas. El sistema de ecuaciones de diferencia- diferenciales ordinarias forma un problema de valores iniciales.- Hlavacek y Marek (50) han concluido que intervalos de integración muy pequeños son necesarios para que un esquema explícito sea estable. Es conveniente entonces usar esquemas incondicionalmente estables.

Para el modelo bidimensional en su forma elíptica solo estamos en posibilidades de hacer las siguientes consideraciones:

1. El sistema es de lo más complicado en la rama de matemáti- cas y constituye un serio reto.
2. Puede emplearse el método de doble colocación (Young y Fin -- Layson (108)) con seis puntos de colocación: el resultado es un sistema de ecuaciones de diferencia- diferenciales cuya resolu- ción se lleva a cabo por el método de Pickard (Henrici (46)). Se calcula un perfil inicial de c y t para evitar que la solución -- converja a un estado estable inexistente.

3. Método de los Funcionales Transitorios ("Functional Transients", de una traducción del ruso por Hlavacek y Votruba (51)). Se consideran las formas funcionales:

$$\omega_1 \frac{\partial c}{\partial t} = F_1 \left[\frac{\partial c}{\partial r}, \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}, \frac{\partial c}{\partial z}, \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, R(c, T) \right] \quad (2.327)$$

$$\omega_2 \frac{\partial T}{\partial t} = F_2 \left[\frac{\partial T}{\partial r}, \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \frac{\partial T}{\partial z}, \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, R(c, T) \right] \quad (2.328)$$

que forman un conjunto de ecuaciones parabólicas con tres variables. Los términos ω_1 y ω_2 son dos pesos para acelerar la convergencia. El sistema se convierte a la forma implícita de diferencias, y puede resolverse por un método de direcciones alternadas (Carnahan et al (17)). Se toma $t \rightarrow \infty$ (estado estable) y los perfiles de c y T así obtenidos se consideran soluciones de (2.283) y (2.284). Se tienen diversas alternativas para la solución de (2.327) y (2.328): colocación ortogonal, reducción a ecuaciones diferenciales de diferencias, etc. Kubicek y Hlavacek preparan actualmente un método que han llamado "técnicas de mapeo" para dicha solución (aún no se publica).

2.3.10 Consideraciones Finales:

Se ha mencionado cuando debe introducirse el balance de momento como ecuación auxiliar y la forma que esta toma. Esto haría más complejo el modelo y se prefiere introducirlo como $(-\Delta P/L)$.

Para η precalculados debe resolverse:

$$u \frac{d^2 y}{du^2} + \frac{s+1}{2} \frac{dy}{du} = \frac{\phi^2}{4} y^n \quad (2.329)$$

junto con:

$$\frac{d^2 T_c}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dT_c}{dx} + \phi^2 (1 + \beta - T^*) \exp \left[\gamma - \frac{\gamma}{T^*} \right] = 0 \quad (2.330)$$

Se ha introducido el factor geométrico s que vale 0,1 y 2 para -- placas, cilindros y esferas respectivamente. Villadsen y Michel - sen (102) han dedicado gran parte de su libro a este problema --- usando métodos de colocación de toda especie, algunos de extraor- dinaria elegancia, por ejemplo la colocación de "spline" global.

El problema de diseño está apenas esbozado. Necesitamos los es tudios de dinámica, estabilidad y control para que no: Diseñemos un reactor que explote durante el encendido, converja a un esta- do estable de baja conversión, responda violentamente a cambios- en las condiciones de proceso, nos proporcione a los "subproduc- tos" como " productos principales", etc. Es decir, debemos dise- ñar un reactor bien educado: que se comporte socialmente bien.

Por ello hemos insistido en que el problema de diseño está ape- nas esbozado, que en realidad solo hemos dimensionado "el bote, - tubo o tubo con piedritas" (Aris). Esto es bastante complicado- en algunos casos, así que se espera que los estudios de Dinámica- y Estabilidad lo sean aún más. La teoría del control se encuentran tan desarrollada en la actualidad que su aplicación depende más- bien de lo que se sabe de las materias anteriores, respecto a --- Ingeniería de Reactores.

III.- DINAMICA, ESTABILIDAD Y CONTROL

3.1 Dinámica de CSTR.

3.1.1 Análisis de Respuestas.

Consideremos primeramente un solo tanque agitado* en el que de alguna forma se ha introducido un trazador inerte. Si el balance de materia para el trazador en el tanque está dado por:

$$\frac{dc}{dt} = \alpha (c_i - c) \quad (3.1)$$

mediante transformadas de Laplace se obtiene:

$$c(x) = \alpha \int_0^x c_i(x-\lambda) e^{-\alpha \lambda} d\lambda + c_0 e^{-\alpha x} \quad (3.2)$$

Usando la propiedad de convolución y suponiendo que en el -- tanque no había trazador inicialmente:

$$c(x) = \alpha \int_0^x c_i(\lambda) e^{-\alpha(x-\lambda)} d\lambda \quad (3.3)$$

cuya función de transferencia para una entrada tipo $\delta(t)$ es:

$$g(s) = \frac{\alpha}{s + \alpha} \quad (3.4)$$

Aunque es imposible hacer una inyección "instantánea" del -- trazador, en la práctica es posible hacerla lo suficientemente rápido y si el tiempo de respuesta del tanque es suficientemente grande, entonces la entrada se aproximará a una δ .

* Perfectamente mezclado.

Es posible prácticamente tener una entrada que se asemeje a una onda cuadrada de duración t_1 , esto es:

$$c_i(t) = \begin{cases} c_1 & 0 < t < t_1 \\ 0 & t_1 < t \end{cases} \quad (3.5)$$

Esto complica un poco más las cosas pero no ofrece dificultades especiales. Es más útil definir $c_i(t)$ en términos de funciones generalizadas*; entonces (3.5) es equivalente a:

$$c_i(t) = c_1 [U(t) - U(t - t_1)] \quad (3.6)$$

Tomando de nuevo la transformada de Laplace:

$$\mathcal{L}\{c_i(t)\} = \bar{c}_i(s) \quad (3.7)$$

$$\bar{c}_i(s) = c_1 \alpha \left[\frac{1}{s(s+\alpha)} - \frac{e^{-st_1}}{s(s+\alpha)} \right] \quad (3.8)$$

Tomando la transformada inversa se obtiene la concentración de trazador en el tanque en cualquier tiempo t :

$$c(t) = \begin{cases} c_1 (1 - e^{-\alpha t}) & t < t_1 \\ c_1 (e^{-\alpha(t-t_1)} - e^{-\alpha t}) & t > t_1 \end{cases} \quad (3.9)$$

$$(3.10)$$

Tanto (3.4) como (3.9) representan la respuesta dinámica del reactor a una entrada particular de un componente inerte.

Es posible inyectar el trazador en forma sinusoidal:

* Un tratamiento excelente en (92)

$$c_i(t) = A \operatorname{sen} \omega t \quad (3.11)$$

Esto ilustra la utilidad de los números complejos en estos casos, ω en la función de transferencia se sustituye por la frecuencia compleja $i\omega$:

$$g(i\omega) = \frac{\alpha}{i\omega + \alpha} \quad (3.12)$$

cuyo módulo está dado por:

$$\operatorname{MOD}[g(i\omega)] = \frac{\alpha}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}} \quad (3.13)$$

y la ganancia de fase:

$$\phi = \tan^{-1}(-\omega/\alpha) \quad (3.14)$$

La concentración de trazador en el tanque en un tiempo t es función de estas cantidades:

$$c(t) = \frac{\alpha A}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}} \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \quad (3.15)$$

Esta ecuación presenta una utilidad especial si se usa de diferente manera. Supóngase que por cuestiones operativas se introduzca a un sistema reaccionante un inerte en una concentración que varíe aleatoriamente entre un valor máximo y un mínimo, entonces los extremos de una onda sinusoidal nos dan la respuesta máxima y mínima esperadas.

Si consideramos ahora una entrada de "Diente de sierra", la que en realidad corresponde a una inyección con jeringa de ciru

jano uniformemente acelerada, con una descripción:

$$C_i(t) = C_1 \left[t U(t) - (t-z) U(t-z) - z U(t-z) \right] \quad (3.16)$$

podemos obtener de nuevo:

$$\bar{C}_i(s) = \frac{C_1}{s} \left[\frac{1}{s^2} - \frac{1}{s^2} e^{-st} - \frac{t_1}{s} e^{-st_1} \right], \quad t_1 = z \quad (3.17)$$

Cuya inversión da la respuesta requerida:

$$c(t) = \frac{C_1}{\alpha t_1} \left[e^{-\alpha t} U(t-t_1) - (1-\alpha t_1) e^{-\alpha(t-t_1)} U(t-t_1) \right] \quad (3.18)$$

Es hora de enunciar dos conclusiones importantes:

1. El sistema considerado es lineal.
2. La base para el análisis de respuestas de CSTR es la transformada de Laplace. Las funciones generalizadas son útiles pero no estrictamente necesarias.

La conclusión 1 tiene aplicaciones importantes: si un sistema es lineal es completamente aditivo. Por ejemplo, la respuesta a la n -ésima entrada tipo diente de sierra:

$$c(t) = \frac{C_1}{\alpha t_1} \sum_{k=0}^{n-1} \left[e^{-\alpha(t-kt_1)} U(t-kt_1) - (1-\alpha t_1) e^{-\alpha(t-(k+1)t_1)} U(t-(k+1)t_1) \right] \quad (3.19)$$

el retardo de tiempo entre diente y diente ha sido nt_1 .

podríamos seguir introduciendo entradas ad libitum, pero el problema puede tratarse considerando una entrada generalizada:

$$H(t-z) = e^{-\alpha(t-z)} \sum_{i=1}^m U_i(t-z) \phi_i(t) \varphi_i(z) \quad (3.20)$$

entonces la respuesta del sistema (3.1) es:

$$c(t) = \int_0^t H(t-\tau) u(\tau) d\tau \quad (3.21)$$

siendo $u(\tau)$ cualquier tipo de entrada. La integración debe efectuarse teniendo en cuenta las propiedades de las funciones generalizadas.

Existe una formulación más sencilla del problema, usaremos una batería de CSTR (Denbigh (30)). Se considera que (por error) se introduce una cantidad q_0 de impureza no reactiva al sistema. Será de interés saber cuánto tiempo debe transcurrir para que la cantidad de impureza disminuya a un nivel dado en la corriente de producto y también su concentración en cada tanque en un tiempo t . La impureza se introduce instantáneamente o en un tiempo muy corto comparado con el tiempo de respuesta del sistema (por ejemplo: θ).

Teóricamente, se tienen los cuatro casos considerados para el dimensionamiento de baterías de CSTR (2.1.1), pero dado el calificativo de "impureza" esta se encontrará en pequeñas cantidades no afectando la densidad del sistema. Los casos 1 y 3 son los más comunes, los casos 2 y 4 no ofrecen dificultades puesto que se conocen los F_i . El desarrollo es mediante balances de materia, para el caso 1:

$$- \frac{dq_1}{dt} = \frac{Fq_1}{V} \quad (3.22)$$

$$-\frac{dq_2}{dt} = \frac{Fq_2}{V} - \frac{Fq_1}{V} \quad (3.23)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$-\frac{dq_n}{dt} = \frac{Fq_n}{V} - \frac{Fq_{n-1}}{V} \quad (3.24)$$

Se obtiene la solución de (3.22) se sustituye en la siguiente ecuación y así sucesivamente:

$$q_1 = q_0 e^{-Ft/V} \quad (3.25)$$

$$\frac{dq_2}{dt} + \frac{Fq_2}{V} = \frac{F}{V} q_0 e^{-Ft/V} \quad (3.26)$$

que corresponde al tipo general estudiado en (1.3), con solución:

$$q_2 = \frac{Ft}{V} q_0 e^{-Ft/V} \quad (3.27)$$

siguiendo el procedimiento, para el i -ésimo tanque:

$$q_i = \left(\frac{Ft}{V}\right)^{i-1} q_0 \frac{e^{-Ft/V}}{(i-1)!} \quad (3.28)$$

Que nos proporciona la información sobre como varía la cantidad de impureza en cada tanque respecto al tiempo. Esto nos permite llegar a una tercera conclusión importante:

3. Independientemente del tipo de entrada la respuesta es exponencial.

Según formulamos el problema, si f es la fracción de impureza que ha escapado en el tiempo t :

$$f = \frac{q_0 - (q_1 + q_2 + \dots + q_m)}{q_0} \quad (3.29)$$

de donde se obtiene:

$$f = 1 - e^{-Ft/V} \left[1 + \frac{Ft}{V} + \frac{1}{2!} \left(\frac{Ft}{V} \right)^2 + \dots + \frac{1}{(m-1)!} \left(\frac{Ft}{V} \right)^{m-1} \right] \quad (3.30)$$

si es válida la hipótesis de mezcla perfecta se sustituye:

$$\theta = \frac{V}{F} \quad (3.31)$$

Los casos 2,3 y 4 implican un mayor manejo numérico, pero el método de solución sigue siendo el descrito.

3.1.2 Respuesta dinámica del sistema reactivo.

Otra forma de enunciar el problema es decir que estamos interesados en el estado transitorio del reactor considerando que T es constante. Esto es cierto para sistemas diluidos o si el cambio de temperatura es despreciable (un buen sistema de control de T). Esto implica la introducción de un término (dc/dt) en nuestros modelos. Consideraremos sólo mezcla perfecta, así:

$$\frac{dc_i}{dt} + \frac{c_i}{\theta_i} + r = \frac{c_{i-1}}{\theta_i} \quad (3.32)$$

El resultado es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, que admiten solución analítica para reacciones de orden cero o uno.

Si la concentración del reactivo a la entrada del sistema se cambia de golpe a C_0 y la reacción es de primer orden:

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{x_1}{\theta_1} + k_1 x_1 = \frac{C_0}{\theta_1} \quad (3.33)$$

$$\frac{dx_2}{dt} + \frac{x_2}{\theta_2} + k_2 x_2 = \frac{x_1}{\theta_2} \quad (3.34)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$\frac{dx_n}{dt} + \frac{x_n}{\theta_n} + k_n x_n = \frac{x_{n-1}}{\theta_n} \quad (3.35)$$

La solución debe obtenerse a partir del cambio inicial C_0 de concentración. Resulta conveniente hacer (Walas (103)):

$$x_1 = X \quad x_2 = Y \quad x_3 = Z \quad \dots \quad (3.36)$$

$$a_1 = k_1 + \frac{1}{\theta_1} \quad a_2 = k_2 + \frac{1}{\theta_2} \quad \dots \quad (3.37)$$

De modo que: $\frac{dx_1}{dt} + a_1 x_1 = \frac{C_0}{\theta_1}$ introduciendo sólo (3.37).

$$x_1 = \frac{C_0}{\theta_1 a_1} + \left(x_{1,0} - \frac{C_0}{\theta_1 a_1} \right) e^{-a_1 t} \quad (3.38)$$

este valor se sustituye en la segunda ecuación:

$$\frac{dx_2}{dt} + a_2 x_2 = \frac{C_0}{\theta_1 \theta_2 a_1} + \left(x_{1,0} - \frac{C_0}{\theta_1 a_1} \right) \frac{e^{-a_1 t}}{\theta_2} \quad (3.39)$$

$$x_2 = \frac{C_0}{\theta_1 \theta_2 a_1 a_2} + \frac{\left(x_{1,0} - \frac{C_0}{\theta_1 a_1} \right) e^{-a_1 t}}{\theta_2 (a_2 - a_1)} + c e^{-a_2 t} \quad (3.40)$$

$$c = x_{2,0} - \frac{C_0}{\theta_1 \theta_2 a_1 a_2} - \frac{\left(x_{1,0} - \frac{C_0}{\theta_1 a_1} \right)}{\theta_2 (a_2 - a_1)} \quad (3.41)$$

Si: $\theta_1 = \theta_2 = \dots = \theta_n$ y $T_1 = T_2 = \dots = T_n$

$$X_m = \frac{C_0}{\theta^n a^n} + \left(\frac{B_1 t^{n-1}}{(n-1)! \theta^{n-1}} + \frac{B_2 t^{n-2}}{(n-2)! \theta^{n-2}} + \dots + B_n \right) e^{-at} \quad (3.42)$$

$$B_i = X_{i,0} - \frac{C_0}{\theta^i a^i} \quad (3.43)$$

Para cinéticas no lineales debe integrarse numéricamente el sistema, como se trata de un problema de valores iniciales pueden seguirse los métodos de la sección 2.2.

Se observa de nuevo la dependencia exponencial. El sistema es lineal además. Si T cambiara al transcurrir el tiempo el sistema perdería su linealidad, el modelo sería:

$$\frac{\partial C(C,T)_m}{\partial t} + \frac{C(C,T)}{\theta_m} + \phi_1(T)\phi_2(C) = \frac{C(C,T)_{m-1}}{\theta_m} \quad (3.44)$$

El problema es de valores iniciales y puede resolverse mediante transformadas de Laplace o Diferencias Finitas.

Mason y Piret (72, 73) han desarrollado el problema de estado transitorio (cinética lineal) para un gran número de casos entre los que se incluyen: V variable, purga, θ variable, F variable etc.

El método se basa en el uso de transformadas de Laplace, lo ejemplificaremos para el caso sencillo, tomando:

$$\mathcal{L} \left\{ C_0 = C_1 + kC_1\theta + \theta \frac{dC_1}{dt} \right\} \quad (3.45)$$

$$\frac{C_0}{\Delta} = g_1(s) + k\theta g_1(s) + \theta [\Delta g_1(s) - F_1(0)] \quad (3.46)$$

$$g_1(s) = \frac{C_0}{\theta \left[\left(\frac{1}{\theta} + k \right) + \Delta \right] \Delta} + \frac{F_1(0)}{\left(\frac{1}{\theta} + k \right) + \Delta} \quad (3.47)$$

Es decir:

$$g_{m-1}(s) = (k\theta + 1)g_m(s) + \theta [\Delta g_m(s) - F_m(0)] \quad (3.48)$$

si se aplica al tanque m. La ecuación (3.48) proporciona una fórmula de recurrencia para g_m se acostumbra poner:

$$Q_i = k + \frac{1}{\theta_i} \quad F_m(0) = A_m \quad (3.49)$$

de manera que empleando (3.49) se obtiene

$$g_m(s) = \frac{A_m}{\left(\Delta + \frac{Q_m}{\theta_m} \right)} + \frac{A_{m-1} / \theta_m}{\left(\Delta + \frac{Q_m}{\theta_m} \right) \left(\Delta + \frac{Q_{m-1}}{\theta_{m-1}} \right)} + \frac{A_{m-2} / \theta_m \theta_{m-1}}{\left(\Delta + \frac{Q_m}{\theta_m} \right) \left(\Delta + \frac{Q_{m-1}}{\theta_{m-1}} \right) \left(\Delta + \frac{Q_{m-2}}{\theta_{m-2}} \right)} + \dots + \frac{A_1 / \prod_{i=2}^m \theta_i}{\prod_{i=1}^m \left(\Delta + \frac{Q_i}{\theta_i} \right)} + \frac{C_0 / \prod_{i=1}^m \theta_i}{\Delta \prod_{i=1}^m \left(\Delta + \frac{Q_i}{\theta_i} \right)} \quad (3.50)$$

$$\text{Si se denomina: } [C_m]_{EE} = \frac{C_0}{Q^m} \quad (3.51)$$

donde "EE" significa estado estacionario, la inversión de (3.50) para $\theta_1 = \theta_2 = \dots = \theta_m$, $T_1 = T_2 = \dots = T_m$:

$$\frac{[C_m]_T}{[C_m]_{EE}} = 1 + \frac{Q^m e^{-Qt/\theta}}{C_0} \left[\sum_{i=0}^{m-1} \frac{A_{i-1} (t/\theta)^i}{i!} - \frac{C_{A0}}{Q^m} \sum_{i=0}^{m-1} \left(\frac{Qt}{\theta} \right)^i / i! \right] \quad (3.52)$$

Se acostumbra representar:

$$\frac{(C_m / C_o)_T}{(C_m / C_o)_{EE}} \quad \text{vs.} \quad \frac{1 + k\theta}{\theta} t \quad (3.53)$$

lo cual proporciona un método simple y rápido de ataque. Gráficas de este tipo pueden verse en los trabajos ya mencionados de Mason y Piret.

3.1.3 Respuesta Dinámica a la Temperatura.

Este estudio lo pospondremos hasta el tema de estabilidad en la sección 3.4.1. Ahí expondremos diferentes métodos de tratamiento, por ejemplo: El método del espacio de fase y el método de linealización.

3.2 Dinámica de un Reactor Tubular Vacío.

Consideremos la inyección en forma de δ de un inerte en un reactor con flujo de pistón, la densidad de probabilidad de la RTD es:

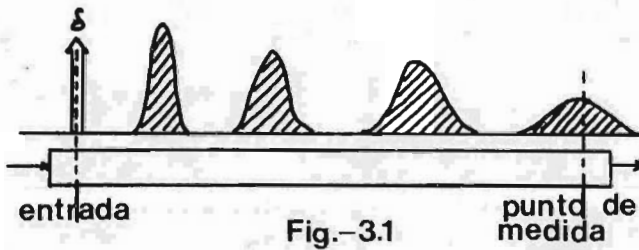
$$\rho(t) = \delta(t - \theta) \quad (3.54)$$

(Debe tenerse en cuenta que θ tiene aquí un significado especial, que puede depender de la cinética y forma de la reacción en sistemas reactivos, en ciertos casos $\theta \neq \bar{t}$ (Ver levenspiel (66)). Esto significa que el trazador saldrá en el tiempo que tarde en atravesar el reactor.

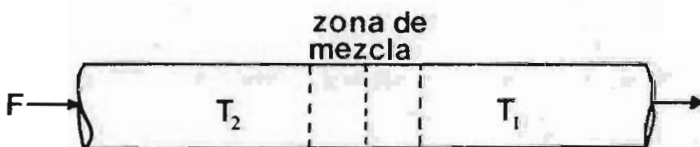
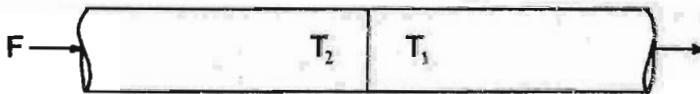
Si D_r y D_x tienen valor, se cae en el modelo de dispersión. Lo que sucede ahora es lo siguiente: La mayor parte del traza--

dor sale en el tiempo necesario para atravesar el reactor, pero -
 unas fracciones pequeñas del mismo salen un poquito antes y un -
 poquito después. Estos poquitos de antes y después aumentan al-
 aumentar la longitud del reactor o el grado de mezclado para - -
 reactores de la misma longitud. Esto puede entenderse viendo la
 figura 3.1.

Si ahora el componente es reactivo (y suponiendo que $T = \text{const}$
 tante) el cambio en la concentración del producto se "transmiti-
 rá" de la misma manera.



Si hubiera dispersión habría algo de mezcla y obtendríamos --
 una distribución de temperatura semejante a la de la RTD aunque-
 más puntiaguda (Figura 3.3). La dispersión depende de D_x, D_r, k_L, k_r .



Ahora supondremos que el flujo tiene un cambio en C_0 y T_0 . - Obsérvese esto, el cambio de C ó T avanza como δ , pero atrás- de esta delta viene fluído a C y T , así al suponer entrada δ - estamos suponiendo el tipo de entrada en condiciones de proceso - que se cambian de golpe. Sin embargo, el sistema debe quedar en estado estacionario, es decir, equilibrarse con las condiciones - en el medio ambiente: lo que requiere un tiempo finito. Enton--- ces, suponiendo que el nuevo sistema alcance un estado estable, - tanto C como T son funciones del tiempo (como debía ser) hasta -- que el sistema alcance dicho estado.

La respuesta de concentración a inertes o reactivos, sin efec- tos térmicos, se analiza mediante el modelo de dispersión (1.5);- un modelo de dispersión de calor puede plantearse de manera simi- lar. Lo que nos interesa es seguir la dinámica de una reacción,- a los modelos para dimensionamiento se les hace lo siguiente:

1. Cambiar todos los términos hacia el lado izquierdo con el -- signo contrario.
2. Poner del lado derecho:

$$\text{Balance de materia} \quad \partial C / \partial t \quad (3.55)$$

$$\text{Balance de calor} \quad C_p \rho \partial T / \partial t \quad (3.56)$$

Obsérvese que esto cambia las E.D.O. a E.D.P.. Por el tipo de ecuaciones que teníamos es fácil darse cuenta que para los mode-- los 1, 2 y 3 las complicaciones son muy grandes; en teoría, estos modelos dinámicos deben resolverse por métodos de diferencias y -

colocación ortogonal, el problema más grave es la no linealidad de las ecuaciones.

El modelo 4, si se ha hecho una buena estimación de D_z y k_z proporciona la información de manera simple usando diferencias o colocación ortogonal. Obsérvese que las condiciones para usar cada modelo dinámico son las mismas que las del correspondiente modelo estático, en realidad este último es un caso particular de aquel. Así, deberá emplearse el modelo más simple que se pueda atendiendo a las limitaciones. Se verá que en el caso de CSTR se tiene un método (Espacio de Fase) que simplifica considerablemente el problema: de un par de E.D.O. a una de ellas. ¿Existe un método semejante para reactores tubulares?.

En 3.6 se verá que no es posible esto para E.D.P.

3.3 Dinámica de FBCR.

Por lo que se ha discutido es fácil imaginar que la dinámica de un FBCR debe ser un problema realmente complicado. Físicamente lo es, imaginemos el encendido: los reactivos empiezan a fluír y a reaccionar con el catalizador existiendo transporte de masa y calor, en el estado inestable, fluido-partícula. El reactivo que ha entrado al catalizador tendrá con este transporte de calor y masa (en dos sentidos: hacia y de) en el estado inestable. Las partículas deben estabilizarse térmicamente. Las propiedades del fluido, los parámetros de dispersión y la velocidad de reacción dependerán del tiempo, de la posición y de la tempe

ratura. El reactor en conjunto radiará y conducirá energía térmica hacia los alrededores. Los controles funcionarán. En fin, un cuadro Dantesco.

En principio, el estado inestable puede durar un tiempo muy corto si se quiere pero suficiente en algunos casos para llegar a un estado estable no deseado. Quizá sea más frecuente que no se alcanzara un estado estacionario si la reacción es muy exotérmica.

Los modelos dinámicos a partir de modelos estáticos de E.D. - se obtienen del mismo modo que en el caso de reactores tubulares agregando los términos $\partial C/\partial t$ y $\rho C_p \partial T/\partial t$ del lado correcto. Estos términos deben agregarse a las ecuaciones auxiliares. Entonces también matemáticamente el sistema debe ser extraordinariamente complicado. Recordamos ahora los modelos celulares, generarían un sistema de ecuaciones de diferencia-diferenciales complicado, pero más sencillo que las E.D.P. Aunque ahora la dificultad matemática no es restrictiva, si lo es el tiempo de computación necesario. Queda entonces la alternativa de buscar modelos reducidos mediante suposiciones que deben cumplirse, aproximadamente, en la práctica. Trataremos dos de ellos.

Consideraremos primeramente un reactor adiabático descrito -- por:

$$\frac{\partial C^*}{\partial z^*} + \frac{\partial C^*}{\partial t^*} = -R(C^*, T^*) = -D_a C^* e^{\left(\frac{\gamma T^*}{T^* + T_r^*}\right)} \quad (3.57)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial z^*} + \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = R(C^*, T^*) + H^*(T_p^* - T^*) \quad (3.58)$$

$$\frac{\partial T_p^*}{\partial t^*} = H^* \psi (T^* - T_p^*) \quad (3.59)$$

El subíndice p se refiere a "Partícula", ψ a la relación de capacidades caloríficas fluido a sólido, se ha definido T^* como:

$$T^* = \frac{T - T_o}{\psi_o T_o} \quad T_r = \frac{1}{\psi_o} \quad T_p^* = \frac{T_p - T_{p_o}}{\psi_o T_{p_o}} \quad (3.60)$$

Con el fin de abreviar la escritura quitaremos los asteriscos sobreentendiéndose que todas las variables son adimensionales. Obsérvese que se han hecho estas suposiciones fundamentales siguientes: no hay gradientes radiales, ρ_f y ν no dependen de la temperatura, los efectos de transferencia de masa y calor se introducen mediante factores de efectividad. Teniendo en cuenta esto mediante comparación podemos asignar los significados exactos a las nuevas variables.

Ahora introducimos un método que ampliaremos en 3.4.2 y 3.6, se trata de una linealización a partir de un estado estacionario (una especie de método de perturbación), teniendo:

$$C = C^* - C_{KE}^* \quad (3.61)$$

$$\theta = T^* - T_s^* \quad (3.62)$$

$$\Lambda = T_p^* - T_{ps}^* \quad (3.63)$$

son variaciones a partir del estado estacionario; introduciendo-

la linealización y $\tau = (t^* - z^*) \psi$ se llega a:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = -R_c c - R_\theta \theta \quad R_c = \left(\frac{\partial R}{\partial c} \right)_{z^*} \quad R_\theta = \left(\frac{\partial R}{\partial \theta} \right)_{z^*} \quad (3.64)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = R_c c + R_\theta \theta + H(\Lambda - \theta) \quad (3.65)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial z} = H(\theta - \Lambda) \quad (3.66)$$

El método se debe a Strangland y Foss (98) y servirá en -- (3.11). Las unidades de τ son las del tiempo requerido para -- que una onda térmica pase a través del sistema. R_c y R_θ son derivadas función únicamente de z , su valor puede encontrarse comparando (3.64) y siguientes con las ecuaciones de representación.

Las ecuaciones a las que llegamos pueden ser resueltas mediante colocación global (102). Los ceros de $P_N^{(0,0)}(z)$ serán los puntos de colocación, en los que se evaluará R_c y R_θ . Para obtener buenos resultados deben emplearse entre 6 y 8 puntos de colocación. Aplicando el método obtenemos la representación matricial:

$$A c + A_\theta c_\theta = -R_c c - R_\theta \theta \quad (3.67)$$

$$A \theta + A_\theta \theta_\theta = R_c c + R_\theta \theta + H(\Lambda - \theta) \quad (3.68)$$

$$\frac{d\Lambda}{d\tau} = H(\theta - \Lambda) \quad (3.69)$$

A es la matriz de la primera derivada en los puntos de colocación. El sistema consiste de $2N$ ecuaciones algebraicas y N E.D. O. Aunque el trabajo numérico puede ser arduo se tiene la solución del problema. Para los estudios de control y análisis de --

estímulo-respuesta sería conveniente contar con las funciones de transferencia, para ello tomamos la transformada de Laplace de - (3.67)-(3.69):

$$\bar{\lambda} = \frac{H}{s+H} \bar{\theta} \quad (3.70)$$

$$\bar{c} = -(\bar{A} + R_c)^{-1} (R_o \bar{\theta} + A_o \bar{c}_o) \quad (3.71)$$

$$\bar{\theta} = [A + R_c (A + R_c)^{-1} R_o - R_o \frac{s+H}{s+H} I]^{-1} [-A_o \bar{\theta}_o - R_c (A + R_c)^{-1} A \bar{c}_o] \quad (3.72)$$

Villadsen y Michelsen (102) han encontrado la siguiente fórmula de interpolación:

$$\bar{c}(z) = f_o(z) \bar{c}_o + f^T(z) \bar{c} \quad (3.73)$$

en la cual $f_j(z)$ se obtiene del polinomio de interpolación de Lagrange:

$$f_j(z) = \frac{z P_N(z)}{(z - z_j) [z P_N(z)]' \Big|_{z_j}} \quad (3.74)$$

Para cuestiones de estudio son de particular interés las funciones de transferencia que relacionan la entrada con el punto de salida $z = 1$. Con ello podríamos obtener la respuesta de impulso de la manera usual, introduciendo un estímulo tipo impulso e invirtiendo la transformada; una entrada sinusoidal, aunque requiere más números, tiene una importante aplicación para predecir la sensibilidad paramétrica (3.6). Otra opción es emplear - (3.70)-(3.72) para una representación de espacio de estado λ vs. z como se verá más adelante (3.4).

Para el caso no isotérmico-no adiabático deben introducirse -

los términos convectivos, pero Ψ tiene valores pequeños comparado con ellos de modo que puede eliminarse, resulta:

$$-\frac{1}{Re_m} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial c}{\partial z} = -R(c, \Lambda) \quad (3.75)$$

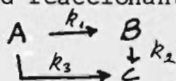
$$-\frac{1}{Re_h} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{\partial \theta}{\partial z} = H(\Lambda - \theta) - h(\theta - \theta_w) \quad (3.76)$$

$$\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Lambda}{\partial t} = R(c, \Lambda) + H(\theta - \Lambda) \quad (3.77)$$

cuyo método de solución es esencialmente el mismo, excepto que los puntos de colocación N deben ser de 12 a 18.

Las simplificaciones de que hablábamos las introdujimos esencialmente mediante algunas suposiciones físicas aproximadamente válidas en algunos casos y una suposición matemática fundamental. La suposición fué la linealización, ahora nuestra suposición se basará en la globalización del modelo como lo han hecho McGreavy y Naim (75).

Se considera la red reaccionante:



y se hacen las siguientes suposiciones:

1. Se eliminan los términos radiales multiplicando las ecuaciones de representación por $2r$ e integrando respecto de r .
2. Entonces se efectúa la globalización mediante:

$$\bar{C}_A = 2 \int_0^1 r C_A dr \quad (3.78)$$

En general las cantidades que dependen de r pueden ser globalizadas de ese modo, sólo se cambia C_A en (3.78) por la cantidad.

3. El orden de integración y diferenciación se invierte, lo cual es válido matemáticamente en este tipo de sistemas.
4. Se definió la cantidad f_D , factor de distribución como un factor de efectividad de camino de reacción.
5. Se asumen formas empíricas para los perfiles de C y T.
6. Se asume una forma empírica para el coeficiente de transferencia de calor en la pared del reactor.
7. Los efectos de transferencia de masa y calor se introducen como factores de efectividad.

Las ecuaciones que inicialmente describen al reactor son:

$$a_5 \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - a_1 \frac{\partial C_A}{\partial z} - a_1 a_2 \eta (\phi_1^2 + \phi_3^2) C_A \quad (3.79)$$

$$a_5 \frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) - a_1 \frac{\partial C_B}{\partial z} + a_1 a_2 \eta S (\phi_1^2 + \phi_3^2) C_A \quad (3.80)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - a_3 \frac{\partial T}{\partial z} + a_3 a_4 (T_p - T) \quad (3.81)$$

En las cuales:

$$a_1 = \frac{d_r^2 v}{D_a \bar{L}} \quad a_2 = \frac{(1-\epsilon) \bar{L} D_{PA}}{d_p v \epsilon} \quad a_3 = \frac{d_r^2 \rho C_p v}{k \bar{L}} \quad (3.82)$$

$$a_4 = \frac{(1-\epsilon) 3 h_p \bar{L}}{\epsilon d_p \rho v C_p} \quad a_5 = \frac{\bar{L}}{v} a_1 \quad a_6 = \frac{\bar{L}}{v} a_3 \quad (3.83)$$

S es la selectividad y los demás términos tienen sus significados convencionales excepto:

$$T_p = \frac{T_{\text{PARTÍCULA } R}}{\bar{L}} \quad (3.84)$$

(lo mismo vale para cualquier T con subíndice)

Las condiciones frontera son:

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial C_B}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad r=0, z \gg 0, t \gg 0 \quad (3.85)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0 \quad r=1, z \gg 0, t \gg 0 \quad (3.86)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = Nu_w (T_c - T) \quad r=1, z \gg 0, t \gg 0 \quad (3.87)$$

$$C_A = f_1(r, t) \quad C_B = f_2(r, t) \quad T = f_3(r, T) \quad (3.88)$$

$$0 \leq r \leq 1, t \gg 0, z = 0$$

Los valores de η y S se obtienen de las ecuaciones auxiliares suponiendo isotermicidad en la partícula. Este juego de - - ecuaciones se globaliza a:

$$a_5 \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = -a_1 \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z} - f_{D,A} [\eta (\phi_{IE}^2 k_1 + \phi_{SE}^2 k_3) C_A]_m \quad (3.89)$$

$$a_5 \frac{\partial \bar{C}_B}{\partial t} = -a_1 \frac{\partial \bar{C}_B}{\partial z} + f_{D,B} [\eta S (\phi_{IE}^2 k_1 + \phi_{SE}^2 k_3) C_A]_m \quad (3.90)$$

$$a_6 \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = -a_3 \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} - Nu (\bar{T} - 1) + f_{D,T} a_3 a_n (T_p - \bar{T}) \quad (3.91)$$

m indica valor medio. Los perfiles de C y T supuestos se basan en datos empíricos de gran cantidad de reacciones:

$$[T(r) - 1] = [1 + 0.5 Nu_w (1 - r^2)] [W (1 - 3r^2 + 2r^3) + 1] \quad (3.92)$$

$$\times \left[\left(\frac{Nu_w}{1.2 Nu_w + 4} \right)^2 (1 - 3r^2 + 2r^3 + 1) \right] [T(1) - 1] \quad (3.93)$$

$$W = \frac{10}{3} (\beta_1 \Delta C_A + \beta_3 \Delta C_A + \beta_2 S \Delta C_A T)$$

W proporciona una estimación del desprendimiento de calor a través del radio y como se ve depende de la forma de la reacción. -

Ahora bien Nu que aparece en (3.91) se toma como:

$$Nu = \frac{Nu_w}{1 + 0.25 Nu_w} \quad (3.94)$$

Los perfiles de concentración:

$$C_A(\tau) = \left(\sum_{i=1}^N \Delta C_{Ai} \right) (3\tau^2 - 2\tau^3 - 0.7) \bar{C}_A \quad (3.95)$$

$$C_B(\tau) = -5 \left(\sum_{i=1}^N \Delta C_{Ai} \right) (3\tau^2 - 2\tau^3 - 0.7) + \bar{C}_B \quad (3.96)$$

$$\Delta C_{Ai} = \Delta C_{Ai}^* \left(1 - \text{EXP} \left[\frac{2(K_i^*(T_0) - 1) + 1/\phi_{iE}^2}{K_i^*(T_0) - 1} \right] \right) \quad (3.97)$$

$$\Delta C_{Ai}^* = \left[\frac{Nu_w (K_i^*(\bar{T}) - 1)}{1.2 K_i^*(\bar{T}) (Nu_w + 0.25) + 7 Nu_w + 1/\phi_{iE}^2} \right]^2 \quad (3.98)$$

Se ha puesto:

$$\phi_{iE} = \frac{(1-E) d r^2 k_{oi} e^{-y_i}}{\quad} \quad (3.99)$$

$$K_i^* = e^{y_i} \frac{E Da}{e^{-y_i/\bar{T}}} \quad (3.100)$$

y finalmente:

$$f_{D,i} = \frac{2 R_i(\tau=0.5) + R_i(\tau=1)}{3 \bar{R}_i} \quad (3.101)$$

Que debe obtenerse de las ecuaciones auxiliares.

Se observa que es abrumadora la cantidad de relaciones empíricas introducidas, ¿Hasta qué punto funcionarán? Solo experimentalmente es posible saberlo. Hemos reducido notablemente las dificultades matemáticas del modelo bidimensional dinámico al costo de tener que experimentar. La solución del problema se obtiene ahora por cualquiera de los métodos que hemos visto, con poco esfuerzo de cálculo, por ejemplo diferencias finitas o colocación ortogonal.

El método de colocación ortogonal se presta excelentemente -- bien debido a que \bar{C}_i se obtendrá en el punto de colocación, te-

niéndose una cantidad pequeña de puntos óptimos. En contraposición, el método de diferencias finitas nos haría escoger más puntos igualmente distanciados. Como no hay estudios de cuantos - - puntos de colocación (para este modelo) son indispensables, por - comparación con el caso del modelo anterior y por precaución de-- ben usarse entre 12 y 18 puntos. Tampoco sabemos cual es el poli-- nomio óptimo así que deben ensayarse Jacobi, Legendre, etc. con-- tra datos experimentales o teóricos de modelos más exigentes que-- se encuentren reportados.

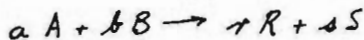
3.4 Estabilidad de CSTR.

3.4.1 Método del Espacio de Fase.

Un problema básico de la ingeniería de reactores es determinar el mejor camino de reacción para alcanzar un cierto estado esta-- cionario o conocer la suerte del reactor en caso de que se dispa-- re. El método del espacio de fase sirve para representar la tra-- yectoria de una reacción particular en el espacio de concentracio-- nes-temperatura, tiene manifiesta utilidad para reacciones del - tipo:



puesto que el camino de la reacción puede seguirse en el plano -- C_A-T . Esto puede hacerse para reacciones:



si $C_{A0} = C_{B0}$, pero para el caso general se necesita una representa-- ción tridimensional, lo cual no es muy atrayente. La representa--

ción de:



es ya imposible, pero las reacciones de tercer orden son poco frecuentes.

Consideremos entonces un CSTR, los balances de materia y calor para el estado no estacionario son:

$$V \frac{dC_A}{dt} = F(C_{A0} - C_A) - kVC_A^m \quad (3.102)$$

$$V\rho C_p \frac{dT}{dt} = F\rho C_p(T_0 - T) - UA(T - T_w) + \Delta H(-kC_A^m)V \quad (3.103)$$

T_w representa la temperatura del medio de enfriamiento y U el coeficiente de transferencia de calor del sistema de intercambio.

El fundamento del método es sencillo: se elimina dt de las ecuaciones dividiendo (3.102) entre (3.103):

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{F(C_{A0} - C_A) - kVC_A^m}{F\rho C_p(T_0 - T) - UA(T - T_w) + \Delta H(-kC_A^m)V} \quad (3.104)$$

se tienen las siguientes funcionalidades:

$$k = \phi_1(T) \quad (3.105)$$

$$\Delta H_R = \phi_2(T) \quad (3.106)$$

$$\rho = \phi_3(C, T) \quad (3.107)$$

$$C_p = \phi_4(C, T) \quad (3.108)$$

que pueden obtenerse con cierto trabajo: En los análisis de "estabilidad" no podemos hacer "constantes" o "promedios" inventa-

dos. Rearreglamos (3.104) introduciendo las funciones:

$$\frac{dC_A}{dT} = \frac{F(C_{A0} - C_A) - \phi_1 V C_A^m}{F \phi_3 \phi_4 (T_0 - T) - UA(T - T_w) - \phi_2 \phi_1 V C_A^m} \quad (3.109)$$

esta ecuación nos proporciona la representación de C_A vs. T .

Debido a la alta no linealidad de la ecuación no pueden emplearse métodos simples de integración numérica. Por ejemplo el método de Euler y los Runge-Kutta de orden menor que cuatro no deben ser usados, ya que para obtener una exactitud aceptable los intervalos de integración deben ser patológicamente pequeños ($\sim 10^{-5}$). Pueden emplearse: Métodos de Runge-Kutta de 4º, orden en adelante, Método Runge-Kutta-Merson, Método de Hamming, Métodos de colocación de varios puntos (Capítulo II).

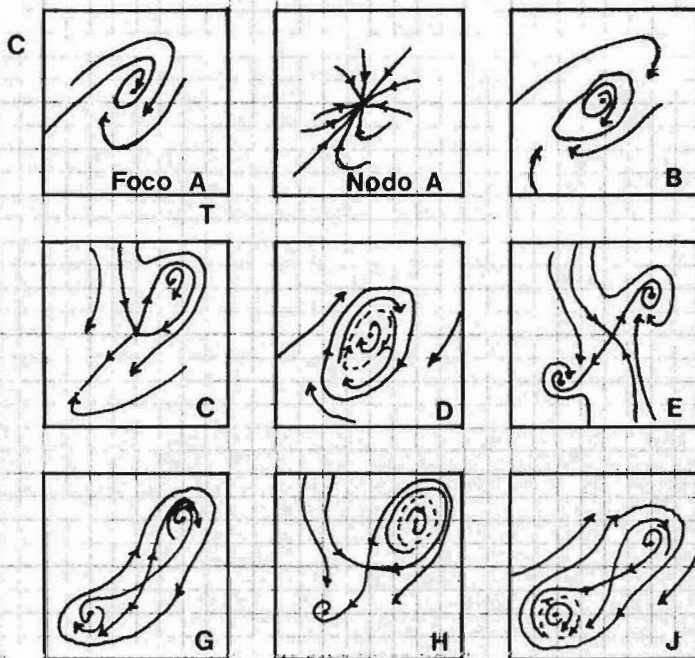
Aris y Varma (7) han hecho la tipificación de las trayectorias de reacción en el plano de fase C vs. T (Tabla 3.4). Se observa en algunos casos la multiplicidad de estados estables, cuestión que se discutirá más adelante.

Finalmente, como han hecho notar Aris y Amundson (110), la comparación de trayectorias considerando valores promedio de $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ darán valores cada vez más aproximados a la trayectoria real conforme $\Delta T \rightarrow 0$, coincidiendo en el límite. Para ΔT pequeños y bajos efectos térmicos las trayectorias con valores promedio no difieren cualitativamente de las trayectorias reales excepto en casos contados, en muchos otros casos las desviaciones cuantitativas pueden ser mínimas. Esto da una base de simplificación en estudios preliminares o comparativos.

Planos de Fase Típicos

		A	B	C	D	E	F	G	H	J
E	N	1	0	1	1	2	1	0	2	1
		O	1	1	0	0	1	2	0	1
I	F	0	0	1	0	1	1	1	1	1
		0	1	0	1	0	1	1	0	1
E	L	0	0	0	1	0	0	0	1	1
		0	0	0	1	0	0	0	1	1
Total de invariantes.		1	2	3	3	3	4	4	4	5

Planos:
C-T



E= estable
I= inestable

N= nodos
F= focos

L= límites
C= ciclos

TABLA- 3.4

3.4.2 Método de Estado Estacionario y Método de Aris-Amundson.

Linealización de Modelos no Lineales.

En el caso anterior estudiamos el comportamiento del reactor de tanque agitado en el que se efectúa una reacción que sigue una trayectoria particular en el plano de C vs. T. Sin embargo, el Ingeniero Químico diseña para un punto particular de operación, necesitamos entonces conocer la dinámica del reactor en la vecindad de dicho punto. Supondremos que desde su encendido -- hasta un tiempo t el reactor no se dispara, sino que converge a dicho punto de diseño.

En los reactores industriales, que deben tener sistemas de control, el método de análisis descrito (Aris-Amundson (3)) es de manifiesta utilidad, ya que un sistema de control bien diseñado no permite variaciones de temperatura ni de 0.5°C. Para adelantar algunos aspectos comenzaremos con el otro método.

El método de estado estacionario consiste en obtener el balance de calor en la forma:

$$Q_E = \text{CALOR ELIMINADO} = \text{CALOR GENERADO} = Q_g \quad (3.110)$$

$$F_p C_p (T - T_0) + UA(T - T_w) = (-\Delta H) (k_0 e^{-E/RT}) f(C_A, C_B, \dots) V \quad (3.111)$$

si se representan tanto el calor eliminado como el calor generado en función de la temperatura las intersecciones de ambas curvas mostrarán los puntos de estabilidad del reactor, excepto en la región de ignición. La figura 3.4 es típica. En los puntos A y C el reactor es estable, y además de ello

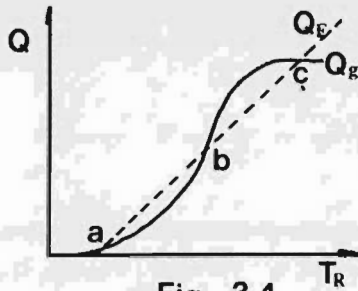


Fig.-3.4

el reactor se autorregula para pequeñas variaciones de temperatura. El punto B por el contrario representa un punto de inestabilidad ya que pequeñas variaciones de temperatura harán que el sistema converja hacia los puntos A ó C (Figura 3.5).



Fig.-3.5

Tenemos entonces un primer criterio de estabilidad, si:

$$\frac{\partial Q_E}{\partial T} < \frac{\partial Q_g}{\partial T} \quad (3.112)$$

el punto de operación se desplazará. Podría ser que la curva no tuviera la forma de sigmoide sino que fuera más aplastada, entonces podría ser que el punto B cumpliera con el criterio de estabilidad y las tres intersecciones representarían estados estacionarios.

Aris y Amundson han empleado un criterio de estabilidad de -- Lyapunov (71) según el cual, la estabilidad de un sistema representado por ecuaciones diferenciales ordinarias puede analizarse mediante la consideración de pequeñas perturbaciones en la vecindad del estado estacionario considerado. Por otra parte, en una pequeña vecindad alrededor de un punto un modelo no lineal puede ser linealizado, por ejemplo:

$$e^{-a/T} = 1 - \frac{a}{T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{a}{T}\right)^2 + \dots \approx 1 - \frac{a}{T} = 1 - X \quad (3.113)$$

corresponde a un tipo de linealización. También, los cambios -pequeñísimos de propiedades físicas y termodinámicas no se toman en cuenta.

Consideraremos cinéticas de orden cero, primero o segundo orden como rango de aplicación, pero para cinética de segundo orden el modelo de τ debe ser linealizado. Consideremos por simplicidad cinética de primer orden y las variables adimensionales:

$$C^* = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad t^* = \frac{Ft}{V} \quad T^* = \frac{\rho C_p T}{(-\Delta H) C_{A0}} \quad (3.114)$$

Las ecuaciones del balance de materia y calor se transforman

en:

$$\frac{dC^*}{dt^*} = 1 - C^* - \frac{V}{F} C^* k_0 e^{-E/RT} \quad (3.115)$$

$$\frac{dT^*}{dt^*} = (T_0^* - T^*) - \frac{UA}{F\rho C_p} (T^* - T_w^*) + \frac{V}{F} C^* k_0 e^{-E/RT} \quad (3.116)$$

Si se indica la linealización con un tilde y se usa el subíndice E para el estado estacionario:

$$\frac{d\tilde{C}^*}{dt^*} = \frac{\partial P(C_E^*, T_E^*)}{\partial C^*} \tilde{C}^* + \frac{\partial P(C_E^*, T_E^*)}{\partial T^*} \tilde{T}^* \quad (3.117)$$

$$\frac{d\tilde{T}^*}{dt^*} = \frac{\partial Q(C_E^*, T_E^*)}{\partial C^*} \tilde{C}^* + \frac{\partial Q(C_E^*, T_E^*)}{\partial T^*} \tilde{T}^* \quad (3.118)$$

Por "Estado estacionario" se entiende aquí algo un poco diferente a lo que ha venido significando este término: se entiende aquí el punto sobre el cual se efectúan "pequeñas" variaciones.

Se trata pues de un estado pseudo-estacionario.

Obsérvese que:

$$\begin{aligned}\hat{C}^* &= C^* - C_E^* \\ \hat{T}^* &= T^* - T_E^*\end{aligned}\quad (3.119)$$

El valor de las derivadas parciales se encuentra por inspección de (3.115) y (3.116), teniéndose:

$$\frac{\partial P}{\partial C^*} = -1 - \frac{V}{F} k_0 e^{-E/RT_E} \quad (3.120)$$

$$\frac{\partial P}{\partial T^*} = -\frac{V}{F} C_A^* k_0 \left(\frac{E}{RT_E^2} \right) e^{-E/RT_E} \left(\frac{(-\Delta H_R) C_{A0}}{\rho C_P} \right) \quad (3.121)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial C^*} = \frac{V}{F} k_0 e^{-E/RT_E} \quad (3.122)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial T^*} = -1 - \frac{VA}{F\rho C_P} + \frac{V}{F} C_E^* k_0 e^{-E/RT_E} \left(\frac{E}{RT_E^2} \right) \left(\frac{\Delta H_R C_{A0}}{\rho C_P} \right) \quad (3.123)$$

El análisis de estabilidad resulta ahora sencillo; se forma la matriz:

$$\begin{bmatrix} \partial P / \partial C^* - \lambda & \partial P / \partial T^* \\ \partial Q / \partial C^* & \partial Q / \partial T^* - \lambda \end{bmatrix} = \mathbf{A} - \lambda \mathbf{I} \quad (3.124)$$

siendo \mathbf{A} la matriz de coeficientes del sistema formado por (3.117) y (3.118), resolviendo:

$$\text{DET}(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}) = 0 \quad (3.125)$$

para los Eigenvalores de \mathbf{A} , resulta que:

$$\lambda^2 - \left[\left(\frac{\partial P}{\partial C^*} \right)_E + \left(\frac{\partial Q}{\partial T^*} \right)_E \right] \lambda + \left(\frac{\partial P}{\partial C^*} \right)_E \left(\frac{\partial Q}{\partial T^*} \right)_E - \left(\frac{\partial P}{\partial T^*} \right)_E \left(\frac{\partial Q}{\partial C^*} \right)_E = 0 \quad (3.126)$$

se obtiene una ecuación de segundo grado en λ . Según la teoría de estabilidad de ecuaciones diferenciales (Bellman (10)) el

sistema es estable en el sentido E.A.S. (exponencial y asintóticamente estable), sí y solamente si las raíces de (3.126) tienen las partes reales negativas. El por qué se observa fácilmente de la forma de las soluciones:

$$C^* - C_{E^*} = A_1 e^{\lambda_1 t} + A_2 e^{\lambda_2 t} \quad (3.127)$$

$$T^* - T_{E^*} = A_3 e^{\lambda_1 t} + A_4 e^{\lambda_2 t} \quad (3.128)$$

Ahora bien, para que los eigenvalores sean negativos es necesario que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial C^*}\right)_E + \left(\frac{\partial Q}{\partial T^*}\right)_E < 0 \quad (3.129)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial C^*}\right)_E \left(\frac{\partial Q}{\partial T^*}\right)_E - \left(\frac{\partial P}{\partial T^*}\right)_E \left(\frac{\partial Q}{\partial C^*}\right)_E > 0 \quad (3.130)$$

Estas ecuaciones representan las condiciones de estabilidad para pequeñas variaciones alrededor de un estado estacionario. -- ¿Qué tan pequeñas?. Depende de los efectos térmicos. Harriot (44) hace notar que variaciones de 1°C son suficientes en algunos casos para: que el reactor se dispare o se apague, se obtenga -- más subproducto que producto principal, etc.

3.5 Análisis Estadístico de un CSTR.

Estamos ahora en posibilidades de emprender el estudio del -- problema real: ¿Cómo responde el CSTR a variaciones aleatorias -- de las condiciones de proceso?. Al igual que en una sección anterior, se requieren conocimientos de Estadística y Teoría de -- Probabilidad que no podrían ser expuestos aquí: Funciones de Co

relación y Espectro de Densidades de una distribución. Esto -- puede estudiarse en Seinfeld y Lapidus (92), de donde nos hemos basado para hacer la siguiente exposición.

Comenzaremos por introducir algunos adimensionales además de los introducidos anteriormente:

$$C_o^* = \frac{C_o}{\bar{C}_o} \quad F^* = \frac{F}{\bar{F}} \quad T^* = \frac{\rho C_p T}{(-\Delta H) \bar{C}_o} \quad (3.131)$$

$$P = \frac{Vr}{F \bar{C}_o} \quad F_c^* = \frac{F_c}{\bar{F}} \quad U^* = \frac{VU}{(-\Delta H) F C_o} \quad (3.132)$$

Aquí U^* representa el calor removido por el sistema de enfriamiento. Las ecuaciones del balance de materia y calor son ahora:

$$\frac{dC^*}{dt^*} = F^*(C_o^* - C^*) - P(C^*, T^*) \quad (3.133)$$

$$\frac{dT^*}{dt^*} = F^*(T_o^* - T^*) + P(C^*, T^*) - U^*(T^*, T_c^*, F_c^*) \quad (3.134)$$

Los subíndices C se refieren a refrigerante ("Coolant").

Las variables sujetas a fluctuaciones aleatorias son, por supuesto: F, C_o, T_o, F_c y T_c . Una raya sobre cualquier variable significa "valor medio". Obsérvese que:

$$\bar{C}_o^* = 1 \quad \bar{F}^* = 1 \quad (3.135)$$

Es más provechoso trabajar con las ecuaciones de estado estacionario introduciendo funciones de perturbación:

$$z(t^*) = C^*(t^*) - C_E^* \quad (3.136)$$

$$y(t^*) = T^*(t^*) - T_E^* \quad (3.137)$$

Las ecuaciones de estado no estacionario se convierten en:

$$\frac{dz}{dt^*} = -F^* z - [P(C_E^* + z), (T_E^* + y)] - P(C_E^*, T_E^*) + (F^* C_o^* - 1) + (1 - F^*) C_E^* \quad (3.138)$$

$$\frac{dy}{dt^*} = -F^*y + [P(C_E^* + \beta, T_E^* + y) - P(C_E^*, T_E^*)] + (F^*\bar{T}_0^* - T_0^*) + (1 - F^*)T_E^* - [U^*(T_E^* + y, T_C^*, F_C^*) - U^*(T_E^*, \bar{T}_C^*, \bar{F}_C^*)] \quad (3.139)$$

Consideremos variaciones pequeñas alrededor del estado estacionario, expandiendo términos en serie de Taylor e introduciendo nuevas variables:

$$\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial C^*}\right)_E \quad \beta = \left(\frac{\partial U}{\partial T^*}\right)_E \quad \gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T^*}\right)_E \quad \delta = -\left(\frac{\partial U}{\partial T_C^*}\right)_E \quad (3.140)$$

$$(3.141)$$

$$\epsilon = \left(\frac{\partial U}{\partial F_C^*}\right)_E \quad \lambda = F^* - 1 \quad \mu = C_0^* - 1 \quad \nu = T_0^* - \bar{T}_0^* \quad (3.142)$$

$$\lambda_c = F_C^* - \bar{F}_C^* \quad \nu_c = T_C^* - \bar{T}_C^*$$

Con lo que las ecuaciones (3.139) y (3.139) se transformaran-

a:

$$\frac{dz}{dt^*} = (1 - C_E^*)\lambda + \mu - \gamma y - (1 + \alpha)z \quad (3.143)$$

$$\frac{dy}{dt^*} = (\bar{T}_0^* - T_E^*)\lambda + \nu + \delta \nu_c - \epsilon \lambda_c + \alpha z - (1 + \beta - \gamma)y \quad (3.144)$$

Estas ecuaciones pueden resolverse usando transformadas de -- Fourier (1.24), usaremos el subíndice T para la variable trans-- formada; pero, conviene agrupar las entradas en la forma:

$$E(t^*) = (1 - C_E^*)\lambda + \mu \quad (3.145)$$

$$F(t^*) = (\bar{T}_0^* - T_E^*)\lambda + \nu + \delta \nu_c - \epsilon \lambda_c \quad (3.146)$$

de modo que las transformadas son:

$$z_T(i\omega) = \frac{i\omega + 1 + \beta + \gamma}{\Delta\omega} E_T(i\omega) + \frac{-\gamma}{\Delta\omega} F_T(i\omega) \quad (3.147)$$

$$y_T(i\omega) = \frac{\alpha}{\Delta\omega} E_T(i\omega) + \frac{i\omega + 1 + \alpha}{\Delta\omega} F_T(i\omega) \quad (3.148)$$

$$\Delta(\omega) = -\omega^2 + i\omega(1 + \alpha + 1 + \beta - \gamma) + (1 + \alpha)(1 + \beta) - \gamma \quad (3.149)$$

Es decir los estados del sistema $z_\tau(x^*), y_\tau(x^*)$ están representados por transformadas de Fourier de las entradas y parámetros -- del sistema.

Los espectros de densidad de los estados o entradas, con los subíndices indicando que estado o que entrada, se designan por D (de densidad), representaremos (3.147) y (3.148) por:

$$\begin{bmatrix} z_\tau \\ y_\tau \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}(\omega) & a_{12}(\omega) \\ a_{21}(\omega) & a_{22}(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_\tau \\ F_\tau \end{bmatrix} \quad (3.150)$$

Las funciones de correlación respectivas de D se indicarán -- por R .

Por definición:

$$R_{xy} = E(\bar{X}\bar{Y}) \quad (3.151)$$

Donde E indica: esperanza matemática del producto de dos variables aleatorias. El espectro de densidades se relaciona con R :

$$D_{xy}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{xy}(z) e^{-i\omega z} dz \quad (3.152)$$

Es decir, la función de correlación se relaciona con D según una transformada de Fourier. Ahora seguiremos este procedimiento:

1. Los cambios en $\lambda, \mu, \nu, \delta, \epsilon$ (condiciones de proceso) se involucran directamente con cambios en $E(x^*)$ y $F(x^*)$.
2. Se calculan $D_{EE}(\omega), D_{FF}(\omega)$ y $D_{EF}(\omega)$ a partir de $D_{\mu\mu}(\omega), D_{\nu\nu}(\omega)$ y $D_{\lambda\lambda}(\omega)$. El valor de estas últimas conviene fijarlo como $(\pi)^{-1}$.
3. Se calculan $D_{zz}(\omega), D_{yy}(\omega)$ y $D_{zy}(\omega)$ a partir de:

$$D_{zz}(\omega) = |a_{11}(\omega)|^2 D_{EE}(\omega) + 2 \operatorname{RE} [a_{11}^*(\omega) a_{12}(\omega) D_{EF}(\omega)] + |a_{12}(\omega)|^2 D_{FF}(\omega) \quad (3.153)$$

el asterisco sobre cualquiera de las a_{ij} significa complejo conjugado.

$$D_{yy}(\omega) = |a_{21}(\omega)|^2 D_{EE}(\omega) + 2 \operatorname{RE} [a_{21}^*(\omega) a_{22}(\omega) D_{EF}(\omega)] + |a_{22}(\omega)|^2 D_{FF}(\omega) \quad (3.154)$$

$$D_{zy}(\omega) = a_{11}^*(\omega) a_{21}(\omega) D_{EE}(\omega) + a_{11}^*(\omega) a_{22}(\omega) D_{EF}(\omega) + a_{12}^*(\omega) a_{21}(\omega) D_{FE}(\omega) + a_{12}^*(\omega) a_{22}(\omega) D_{FF}(\omega) \quad (3.155)$$

RE indica "Parte Real" de el argumento.

3. Como D es la transformada de Fourier de R se invierten éstas para obtener $R_{zz}(\tau)$, $R_{yy}(\tau)$, $R_{zy}(\tau)$.

El procedimiento se detalla en Aris y Amundson (110) de donde hemos obtenido las gráficas mostradas en la figura 3.5.a.

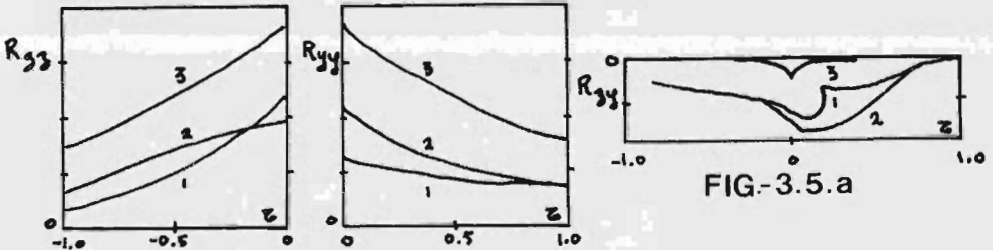


FIG-3.5.a

La interpretación es la siguiente:

1. Las variaciones en el flujo (perturbación 3) causan las variaciones más grandes en la concentración y temperatura de salida, lo cual se observa en R_{zz} y R_{yy} .
2. R_{zy} es negativa porque generalmente un aumento de temperatura causa una disminución de concentración.
3. Los cambios de F tienen menor efecto sobre R_{zy} , en la cual los efectos combinados tienden a disminuir el valor absoluto

del cambio. Es decir, R_{zy} mide los efectos combinados de -- las variables.

4. Las curvas señalan (perturbación 1) que si la reacción es -- exotérmica pequeños aumentos en C_0 y T_0 aumentan la conver--- sión grandemente.
5. R_{yy} es una medida de la sensibilidad paramétrica (térmica) - del reactor. Mientras mayor sea su valor mayor será su sen- sibilidad paramétrica. Esto puede utilizarse para determinar condiciones difíciles de controlar.
6. Obsérvese que analizando una región de las curvas se está ana- lizando la variación que causan las condiciones de proceso - en un rango. En un rango de baja sensibilidad paramétrica - el reactor se controlará fácilmente.

3.6 Estabilidad de Reactores Tubulares Vacíos.

A partir del trabajo pionero de Bilous y Amundson (12) se han desarrollado diversos criterios para la estabilidad de reactores tubulares (en general). Algunos serán tratados en detalle más - adelante, pero conviene introducir un cambio en el vocabulario - introduciendo la idea de sensibilidad paramétrica, la cual deri- va de los análisis de explosiones de Frank-Kamenetskii. Se defi- ne la sensibilidad paramétrica como la sensibilidad que tienen - las variables dependientes hacia pequeños cambios en las condi-- ciones de entrada.

Los diferentes criterios para que se tenga sensibilidad para-

métrica son:

$$1. \quad \frac{\partial Q_E}{\partial T} = \frac{\partial Q_g}{\partial T} \quad \text{SECCIÓN 3.4.2} \quad (3.156)$$

$$2. \quad \frac{d^2 T^*}{d z^{*2}} = \frac{d^2 T^*}{d z^{*3}} = 0 \quad \text{SECCIÓN 3.8} \quad (3.157)$$

$$3. \quad \frac{d^2 T^*}{d x^2} = 0 \quad \text{SECCIÓN 3.8} \quad (3.158)$$

$$4. \quad \{ \text{Máx}(\Omega) \} \leq 1 \quad \text{SECCIÓN 3.9} \quad (3.159)$$

$$5. \quad \frac{d^2 T^*_{\text{máx}}}{d \beta^2} = f(\beta) = 0 \quad \beta' = \frac{2.5T}{\beta Da} \frac{\bar{u}}{dr} \quad (3.160)$$

$$6. \quad \frac{T^*_{\text{máx}}}{\beta} = f(\beta', \beta) \quad \text{SECCIÓN 3.8} \quad (3.161)$$

El criterio (6) de Barkelew (8) conduce a análisis sencillos y generalizaciones importantes que discutiremos en la sección -- 3.8. Referencias para el estudio de estos criterios pueden verse en Perlmutter (83) y Hlavacek (48). $T^*_{\text{máx}}$ es la temperatura -- del punto caliente en el reactor, los criterios basados en esta -- variable son los criterios más seguros. El criterio 4 (Halavacek) es particularmente seguro y su solución puede plantearse en función del método de colocación ortogonal.

El análisis de Aris-Amundson puede ampliarse para el caso de reactores tubulares, obsérvese que ahora se trabajará con un sistema descrito por ecuaciones en derivadas parciales:

$$\frac{\partial c^*}{\partial z^*} + \frac{\partial c^*}{\partial \beta^*} = - \frac{k_0 \bar{u} c^* e^{-E/RT}}{v_3} \equiv F_1(c^*, T^*) \quad (3.162)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial z^*} + \frac{\partial T^*}{\partial \beta^*} = \frac{2h\bar{u}}{v_3 d_r \rho C_p} (T_w^* - T^*) + \frac{k_0 \bar{u} c^* e^{-E/RT}}{v_3} \equiv F_2(c^*, T^*) \quad (3.163)$$

Hemos escogido un modelo simple de reactor y una cinética sencilla, primer orden. Como en el caso de CSTR se procede a la lirealización e identificación de las derivadas:

$$\frac{\partial \hat{C}^*}{\partial t^*} + \frac{\partial \hat{C}^*}{\partial z^*} = \frac{\partial F_1}{\partial C^*} \hat{C}^* + \frac{\partial F_1}{\partial T^*} \hat{T}^* \quad (3.164)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = \frac{\partial F_2}{\partial C^*} \hat{C}^* + \frac{\partial F_2}{\partial T^*} \hat{T}^* \quad (3.165)$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial C^*} = - \frac{k_0 I_0 e^{-E/RT_E}}{v_3} \quad (3.166)$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial T^*} = - \frac{k_0 I_0 C_E^*}{v_3} \left(\frac{E}{RT_E^2} \right) \left(\frac{\Delta H C_0}{\rho C_p} \right) e^{-E/RT_E} \quad (3.167)$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial C^*} = \frac{k_0 I_0 e^{-E/RT_E}}{v_3} \quad (3.168)$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial T^*} = - \frac{k_0 I_0 C_E^*}{v_3} e^{-E/RT_E} \left(\frac{E}{RT_E^2} \right) \left(\frac{\Delta H C_0}{\rho C_p} \right) - \frac{2hI_0}{v_3 d_r \rho C_p} \quad (3.169)$$

que son válidas solo para variaciones pequeñas alrededor de un estado estable, en este caso también:

$$\hat{C}^* = C^* - C_E^* \quad (3.170)$$

$$\hat{T}^* = T^* - T_E^* \quad (3.171)$$

La transformada de Laplace reduce el sistema (3.164) y (3.165) a uno de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{d\hat{C}^*(s)}{dz^*} = \left[\frac{\partial F_1}{\partial C^*} - s \right] \hat{C}^*(s) + \left[\frac{\partial F_1}{\partial T^*} \right] \hat{T}^*(s) \quad (3.172)$$

$$\frac{\partial \hat{T}^*(s)}{\partial z^*} = \left[\frac{\partial F_2}{\partial C^*} \right] \hat{C}^*(s) + \left[\frac{\partial F_2}{\partial T^*} - s \right] \hat{T}^*(s) \quad (3.173)$$

se ha empleado la notación:

$$\bar{c}^*(s) = \mathcal{L} \{ \bar{c}^*(t) \} \quad (3.174)$$

y análogamente para \bar{T}^* . La solución es:

$$\bar{y}_1(s) = M [\bar{A}(z^*, s)] \bar{y}_0(s) \quad (3.175)$$

en forma matricial (Amundson (2)), en donde:

$$\bar{y}_1(s) = \left[\begin{array}{c} \bar{c}^*(s) \\ \bar{T}^*(s) \end{array} \right]_{z^*=1} \quad (3.176)$$

$$\bar{y}_0(s) = \left[\begin{array}{c} \bar{c}^*(s) \\ \bar{T}^*(s) \end{array} \right]_{z^*=0} \quad (3.177)$$

y M es el matrizante del sistema. El problema radica precisamente en el cálculo del matrizante. Un método sencillo es obtenerlo a partir de valores promedio:

$$A_{ij,p} = \frac{1}{z^*} \int_0^{z^*} A_{ij} dz^* \quad (3.178)$$

La ρ indica valor promedio. La función de transferencia del sistema sería:

$$\frac{\bar{y}_1(s)}{\bar{y}_0(s)} = e^{[A_p s]} \bar{y}_0(s) \quad (3.179)$$

Los elementos de A_p son entonces:

$$A_p = \left[\begin{array}{cc} \int_0^1 \frac{\partial F_1}{\partial z^*} dz^* & \int_0^1 \frac{\partial F_1}{\partial T^*} dz^* \\ \int_0^1 \frac{\partial F_2}{\partial z^*} dz^* & \int_0^1 \frac{\partial F_2}{\partial T^*} dz^* \end{array} \right] - s I \quad (3.180)$$

Por comodidad:

$$A_p = \left[\begin{array}{cc} A & C \\ B & D \end{array} \right] - s I = N_p - s I \quad (3.181)$$

Empleando el teorema de Sylvester (Amundson (2)), la ecuación (3.179) puede reescribirse con la nueva notación:

$$\frac{\bar{y}_1(s)}{\bar{y}_0(s)} = \bar{y}_0(s) [e^{N_p} e^{-sI}]^{\beta^*} = \bar{y}_0(s) [e^{N_p} e^{-I}]^{\beta^*} \quad (3.182)$$

la solución es:

$$e = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \quad (3.183)$$

$$a_{11} = e^{\frac{A+D}{2}} \frac{\sinh \mathcal{E}'}{\mathcal{E}'} \left(\frac{A-D}{2} + \frac{\mathcal{E}'}{\tanh \mathcal{E}'} \right) \quad (3.184)$$

$$a_{12} = e^{\frac{A+D}{2}} \frac{\sinh \mathcal{E}'}{\mathcal{E}'} B \quad (3.185)$$

$$a_{21} = e^{\frac{A+D}{2}} \frac{\sinh \mathcal{E}'}{\mathcal{E}'} C \quad (3.186)$$

$$a_{22} = e^{\frac{A+D}{2}} \frac{\sinh \mathcal{E}'}{\mathcal{E}'} \left(\frac{D-A}{2} + \frac{\mathcal{E}'}{\tanh \mathcal{E}'} \right) \quad (3.187)$$

$$\mathcal{E}' = \sqrt{(A-D)^2 + 4BC} \quad (3.188)$$

Ahora pondremos en práctica una idea, de la sección 3.1.1, según la cual sería conveniente usar entradas sinusoidales para simular variaciones aleatorias en un cierto rango. Bilous y Amundson hicieron esto, puesto que no podemos apartarnos mucho del estado estacionario se sugiere que las variaciones no sean mayores del 1%. Ahora ¿Qué nos proporcionará una medida relativa de la sensibilidad paramétrica?. Exactamente; la ganancia de fase. Pero una medida relativa no nos dice nada si no la comparamos contra algo, se hará esto:

1. Obtener los perfiles de C y T usando representaciones paramétricas dependientes de C_0 y T_w (estado estacionario).
2. Se observará de las gráficas que para ciertos perfiles, con determinados valores de C_0 y T_w , la forma no parecerá variar

mucho con γ^* (Baja sensibilidad paramétrica).

3. Se observarán otros perfiles para los que la forma varía - - (generalmente formando campanas) mucho con γ^* (alta sensibilidad paramétrica).
4. Ya tenemos una forma de comparar las ganancias de fase.

En términos generales, mientras más alta sea la ganancia de fase mayor será la sensibilidad paramétrica del sistema.

Las formas típicas de las figuras así como ejemplos numéricos pueden verse en Bilous y Amundson (12) y en Himmelblau y Bischoff (47).

Obsérvese una diferencia notable respecto a lo que se obtuvo con este tipo de análisis para CSTR: Aquí no puede formularse un "criterio" de estabilidad como en ese caso, entonces para obtener criterios de estabilidad de sistemas representados por ecuaciones en derivadas parciales debe recurrirse a otros métodos: no tan matemáticos sino que (en cierto sentido) más fisicoquímicos.

En una sección anterior nos habíamos preguntado si era posible la representación de espacio de fase para un reactor tubular. En el caso de un CSTR era posible debido a que el ente matemático:

$$\frac{df}{dt}$$

Puede dividirse y conservar, sus partes, la vida independientemente. Un método muy conocido, el de Separación de Variables, se basa en este hecho para resolver E.D.O. de primer orden.

¿Le sucede lo mismo al ente $(\partial F / \partial x)$? La respuesta es negativa, si dividiéramos al ente le quitaríamos la vida; entonces, expresiones en que aparezcan (solos) $\partial F, \partial x$, etc. carecen de significado matemático.

3.7 Estabilidad de Catalizadores.

3.7.1 Funciones de Lyapunov y Formas diferenciales exteriores - en Análisis de Estabilidad.

En la introducción se discutió brevemente por qué las ecuaciones diferenciales constituyen el modelo más adecuado y mayormente empleado en gran cantidad de situaciones físicas. Desde el punto de vista actual las ecuaciones diferenciales forman parte de un lenguaje matemático más poderoso y elegante: El lenguaje geométrico. Los problemas matemáticos más complejos, por ejemplo, los referentes a Relatividad General, han sido resueltos en este lenguaje (tensores, formas diferenciales, identidades de -- Bianchi, etc.) e incluso la propia teoría fué formulada por Einstein bajo este lenguaje. El uso del lenguaje geométrico ha generado gran cantidad de "Nuevas Matemáticas" de muy poderosa utilización: Técnicas Globales (geometría desde un punto en el infinito. No perturbación por los observadores), métodos de perturbación, métodos variacionales, propagadores, diferenciación de burbuja, cálculo de Regge (cálculo en que los elementos diferenciales son, ¡triángulos!), etc. desafortunadamente sólo hasta muy recientes fechas estas matemáticas han trascendido a campos diferentes a la -

física y geometría, las únicas justificaciones posibles son que, por una parte, la complejidad de estas matemáticas es muy grande y por otra, que la geometría es un campo especializado de las matemáticas que parece, a simple vista, estar circunscrito a sí mismo.

Lin, Kinnen y Friedly (69) han obtenido funciones de Lyapunov para análisis de estabilidad a partir de formas diferenciales exteriores. Información detallada sobre lenguaje geométrico puede encontrarse en O'Neill (81).

Aquí solo se tratará lo necesario para el desarrollo del tema.

Dado un sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \quad (3.189)$$

una solución $\varphi_i(t)$ del sistema que satisfaga las condiciones iniciales $\varphi_i(t_0) = \varphi_{i0}$ es estable según Lyapunov si dado $x_i(t)$ existe $\delta(\epsilon) > 0$ tal que para cada solución $x_i(t)$ del sistema cuyos valores iniciales cumplan:

$$|x_i(t_0) - \varphi_{i0}| < \delta \quad i=1, 2, \dots, n \quad (3.190)$$

se verifica:

$$|x_i(t) - \varphi_i(t)| < \epsilon \quad i=1, 2, \dots, n \quad (3.191)$$

Si para una sola solución no se cumple esto el sistema es inestable. Si además se cumple que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |x_i(t) - \varphi_i(t)| = 0 \quad (3.192)$$

el sistema es asintóticamente estable, es decir, tiende a un punto de reposo estable. Los siguientes dibujos muestran distintos puntos de reposo (Fig. 3.6).

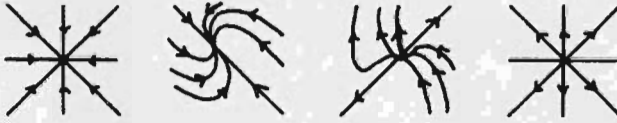


Fig.-3.6

Dibujos semejantes se habían obtenido al analizar los métodos del espacio de fase.

El método de Lyapunov determina la estabilidad de un sistema representado por ecuaciones diferenciales sin necesidad de resolver éstas. Se trata entonces de un método en extremo poderoso. Si es posible demostrar que existe una región R que contiene el estado inicial y todas las trayectorias están comprendidas en R , esta queda definida por una función de Lyapunov, sea un sistema:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = f(\mathbf{x}, t) \quad (3.193)$$

supóngase que se introduce una perturbación en el sistema, la diferencia entre \mathbf{x} (no perturbado) y \mathbf{x}^o (perturbado) se llama error y:

$$\frac{d\mathbf{x}^o}{dt} = f(\mathbf{x}^o, t) \quad (3.194)$$

El sistema autónomo asociado a (2) es aquel para el que las variables dependientes \mathbf{x}^o no son funciones del tiempo:

$$\frac{d\mathbf{x}^o}{dt} = f(\mathbf{x}^o) \quad \frac{d\mathbf{x}^o}{dt} \Big|_0 = 0 \quad (3.195)$$

si la función $\phi(x^0)$ mide el error, para que éste sea pequeño y se reduzca monótonamente:

$$\phi(x^0) > 0 \quad \text{si} \quad x \neq 0 \quad (3.196)$$

$$\phi(0) = 0 \quad \text{y} \quad \frac{d\phi}{dt} < 0 \quad (3.197)$$

si se define: $\frac{d\phi}{dt} \Big|_{x^0} = (\nabla \phi) \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)$ (3.198)

$$\frac{d\phi(x^0)}{dt} = \frac{\partial \phi}{\partial y_1} \frac{dy_1}{dt} + \frac{\partial \phi}{\partial y_2} \frac{dy_2}{dt} + \dots + \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (3.199)$$

Por supuesto para el caso autónomo: $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$. La ecuación (3.199) puede evaluarse aunque no se conozcan las soluciones del sistema. La representación geométrica es (Fig. 3.7):

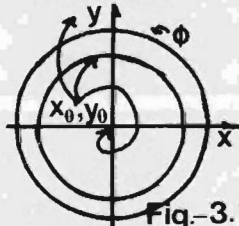


Fig.-3.7

Así, los teoremas de estabilidad son:

Se tiene estabilidad sí:

1. $\phi(x^0)$ está definida en \mathcal{R} cerca del origen, es decir, si tiene derivadas parciales primeras continuas y $\phi(x^0) > 0$ ó $\phi(x^0) < 0$.
2. $\phi(0) = 0$
3. $\frac{d\phi(x^0)}{dt}$ tiene primeras derivadas parciales continuas y tienen el mismo signo siempre, excepto cuando son cero.

Se tiene estabilidad asintótica si se cumple (1) y (2) y ade-

más:

4. $\frac{d\phi(x^0)}{dt}$ está definido y tiene signo opuesto a $\phi(x^0)$.

Se tiene inestabilidad sí:

5. Se cumple (1) y (2) y además $d\phi(x^0)/dt$ está definido pero no siempre tiene el signo opuesto que $\phi(x^0)$.

Discutamos ahora el problema de encontrar la función de Lyapunov para el sistema particular. Berger y Perlmutter (11) han desarrollado uno de los métodos más adecuados, demostrando que (3.199) se satisface si:

$$\phi(x^0) = \int_0^{\infty} f^T C f dx \quad (3.200)$$

f es la función definida por el segundo miembro de (3.198) y C es cualquier matriz simétrica positiva, una elección conveniente de C es $C = I$. La forma de la ecuación (3.200) hace que su empleo sea más bien restringido; como han concluido Warden, Aris y Amundson (105) para sistemas de 2^a. orden se requiere menos esfuerzo para integrar directamente las ecuaciones de representación que obtener la función de Lyapunov; sin embargo, cuando no es posible la representación en el plano o espacio tridimensional de fase la utilidad de las funciones de Lyapunov es notoria.

Podríamos dejar los métodos "clásicos" y obtener las funciones de Lyapunov de mejor manera. Esto fue lo que se propusieron Lin Et Al (69). Examinemos brevemente las propiedades más importantes de las formas diferenciales:

1. Definición: una P-forma general es un tensor completamente antisimétrico de rango ($\%P$). Una p-forma general α puede desarrollarse en términos de la base dual de un espacio arbitrario como:

$$\alpha = \frac{1}{p!} \alpha_{i_1, i_2, \dots, i_p} \omega^{i_1} \wedge \omega^{i_2} \dots \wedge \omega^{i_p} \quad (3.201)$$

donde \wedge indica el producto tilde de formas.

2. Producto tilde:

$$(\alpha \wedge \beta) \wedge \gamma = \alpha \wedge \beta \wedge \gamma + \beta \wedge \alpha \wedge \gamma \quad (3.202)$$

$$(\alpha \wedge \beta) \wedge \gamma = \alpha \wedge (\beta \wedge \gamma) = \alpha \wedge \beta \wedge \gamma \quad (3.203)$$

obedece la regla de conmutación:

$$\alpha \wedge \beta = (-1)^{pq} \beta \wedge \alpha \quad (3.204)$$

$\begin{matrix} p & q & & q & p \end{matrix}$

por ejemplo para 1-formas en términos de sus componentes:

$$\alpha \wedge \beta = \frac{1}{2} (\alpha_j \beta_k - \beta_j \alpha_k) \omega^j \wedge \omega^k \quad (3.205)$$

$$\alpha \wedge \beta = -\beta \wedge \alpha \quad (3.206)$$

$$\alpha \wedge \alpha = 0 \quad (3.207)$$

de este modo el producto de $(M+1)$ formas se anula en un espacio M-dimensional.

3. Derivada exterior: Sea el operador \underline{d} derivada exterior de una p-forma, entonces $\underline{d}\sigma$ es una $(p+1)$ forma obtenida de la p-forma σ . Por ejemplo:

$$\underline{d}f = \text{GRAD } f = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (3.208)$$

ya que una función es una 1-forma, además:

$$\underline{d}(\alpha \wedge \beta) = (\underline{d}\alpha) \wedge \beta + (-1)^p \alpha \wedge (\underline{d}\beta) \quad (3.209)$$

$$\underline{d}\underline{d} = \underline{d}^2 = 0 \quad (3.210)$$

4. Teorema de Stokes:

$$\int_V \underline{d}\sigma = \int_{\partial V} \sigma \quad (3.211)$$

∂V * es la frontera cerrada $(p+1)$ dimensional de la superficie V .

5. Considérese un sistema dinámico \mathcal{D} descrito por una ecuación en derivadas parciales de las coordenadas espaciales X_1, X_2, \dots, X_n y la coordenada temporal t , con $\partial \mathcal{D}, \partial \mathcal{G}$ como fronteras de los dominios de solución y ρ una métrica arbitraria. La solución de \mathcal{D} es estable si para cada elemento en la vecindad de $\mathcal{R}(0, \tau)$ de dicha solución existe una familia de m -formas $\theta(p)$ tal que:

$$\int_{\partial \mathcal{G}} \theta(p) \quad \text{EXISTE si } t \gg 0 \quad (3.212)$$

$$\left[\int_{\partial \mathcal{G}} \theta(p) \right] \rightarrow 0 \quad \text{uniformemente si } t \gg 0 \quad \text{conforme} \\ \rho(p, 0) \rightarrow 0 \quad (3.213)$$

para un $C_1 > 0$ arbitrariamente pequeño existe $C_2 > 0$ tal que si $\rho(p, 0) > C_1$, entonces:

$$\int_{\partial \mathcal{G}} \theta(p) > C_2 \quad \text{si } t \gg 0 \quad (3.214)$$

* ∂ aquí, es un operador.

$$e \int_{\partial G} \theta(p)$$

no aumenta a través de una trayectoria perturbada. (3.215)

$$\text{si } \int_{\partial G} \theta(p)$$

Si $x \rightarrow \infty$ la solución es asintóticamente estable. (3.216)

Como corolario, si θ es estable entonces existe:

$$\theta(p) = \sum_i \gamma_i(p) dt dx^i + \gamma(p) dx \quad (3.217)$$

si se define:

$$d\theta(p) = \tau dt dx$$

tal que: (3.218)

$$i. \quad \delta_i(p) = 0 \quad x_i \in \partial \Omega \quad (3.219)$$

$$ii. \quad \int_{\Omega} \gamma dx > c_2 > 0 \quad \rho(p, 0) > c_1 \quad (3.220)$$

$$iii. \quad \int_{\Omega} \tau dx \leq 0 \quad \rho(p, 0) > 0 \quad (3.221)$$

si además $\int_{\Omega} \tau dx < 0$ la solución es asintóticamente estable. De la condición (i) (teoremas de estabilidad):

$$\int_{\partial G} \theta(p) = \int_{\Omega} \{ \gamma(p) - [\gamma(p)] /_{t=0} \} dx \quad (3.222)$$

usando el teorema de Stokes:

$$\int_{\Omega} \gamma(p) dx = \int_{\Omega} [\gamma(p)] /_{t=0} dx + \int_G d\theta(p) \quad (3.223)$$

de modo que la función de Lyapunov se obtiene de:

$$\phi = \int_{\Omega} \gamma(p) dx > 0 \quad (3.224)$$

y su derivada:

$$\frac{d\phi}{dt} = \int_{\Omega} \tau dx \leq 0 \quad (3.225)$$

El algoritmo para la obtención de la función de Lyapunov del sistema es el siguiente:

1. Se construye la 1-forma (función escalar $\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$):

$$\theta = \gamma dx + \delta dt \quad * \quad (3.226)$$

$$\theta = (zP + B) dx + (wQ dt) \quad (3.227)$$

P y Q son en general operadores no lineales y Z y B son funciones diferenciables de la forma perturbada con respecto al estado estacionario de $u(x,t)$ representación del modelo. La función w es cualquier función tal que $w|_{\partial\Omega} = 0$.

2. Se obtiene:

$$d\theta = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial t} P + Z \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial w}{\partial x} Q - \frac{\partial Q}{\partial x} w \right) dt dx \quad (3.228)$$

definiéndose: $d\theta = z dt dx \quad (3.229)$

$$\theta dt = -\gamma dt dx \quad (3.230)$$

3. Se escogen Z y B tales que:

$$\int_{\Omega} \gamma dx = \int_{\Omega} (ZP + B) dx \geq 0 \quad (3.231)$$

(Obrévese que las integrales que han aparecido en esta sección son integrales de superficie o volumen y no integrales "comunes") La igualdad de (3.231) es solo para métrica cero.

4. Se obtiene:

$$z = \frac{dZ}{dt} P - \frac{\partial w}{\partial x} Q + ZL - wL - wN + Bt \quad (3.232)$$

a partir de las ecuaciones de los pasos anteriores.

* Para no caer en ambigüedades se suprime la letra negrilla para las 1-formas.

5. Si:
$$\int_{\Omega} z dx \leq 0 \quad (3.233)$$

La función de Lyapunov es:

$$\phi = \int_{\Omega} (zP + B) dx = \int_{\Omega} y dx \quad (3.234)$$

y el sistema es estable respecto de la métrica.

6. Si:
$$\int_{\Omega} z dx \quad (3.235)$$

Tiene signo indefinido, se recurre a lo siguiente:

$$z = R^{\circ} + S^{\circ} + J^{\circ} \quad (3.236)$$

R° = términos negativos, S° = términos con signo indefinido o positivo y J° = términos restantes.

$$S^{\circ} = \frac{\partial H^{\circ}}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial x} \quad (3.237)$$

w tiene la propiedad de anularse en $\partial\Omega$. H° es una función diferenciable de μ .

7. Se construye la 1-forma corregida:

$$\theta_1 = \theta - H^{\circ} dx + w dx + \alpha \quad (3.238)$$

$$\alpha = F dx + \hat{w} dt \quad (3.239)$$

\hat{w} es otra función nula en $\partial\Omega$. F se escoge de modo que:

$$\int_{\Omega} y_1 dx = \int_{\Omega} (zP + B - H^{\circ} + F) dx > 0 \quad (3.240)$$

8. Se cancelan los términos de J° en $d\theta$, entonces:

$$d\theta_1 = z_1 dt dx = (R^{\circ} + J^{\circ}) dt dx + d\alpha \quad (3.241)$$

$$d\theta_1 = (R^{\circ} + J^{\circ} + \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial \hat{w}}{\partial x}) dt dx \quad (3.242)$$

9. Si $\int_{\Omega} \psi, dx \leq 0$ la función de Lyapunov es:

$$\phi_1 = \int_{\Omega} \psi, dx \quad (3.243)$$

si el signo de la integral no se define se repiten los pasos - 6-9 formando los términos de corrección de segundo orden θ_2, ψ_2 , etc. El procedimiento se detiene y la solución es estable cuando:

$$\int_{\Omega} \psi_i dx > 0 \quad \text{función de Lyapunov} \quad (3.244)$$

$$\int_{\Omega} \psi, dx \leq 0 \quad \text{derivada respecto a } t \quad (3.245)$$

Lin Et Al (69) proporcionan varios ejemplos, expondremos el caso más sencillo.* Se considera el problema no lineal con:

$$L\psi = \frac{k_2}{k_2 C_s} = 1 \quad (3.246)$$

para perturbaciones adiabáticas y placas de catalizador. Se trabaja la solución nula y empleando operadores:

$$r=0 \quad L(\mu) = \frac{\partial \mu}{\partial t} \quad P(\mu) = \mu \quad (3.247)$$

$$M(\mu) = \frac{-\partial^2 \mu}{\partial x^2} \quad Q(\mu) = \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad N(\mu) = f \quad O(\mu) = \mu \quad (3.248)$$

se empieza seleccionando:

$$g = \frac{1}{2} \mu \quad B = 0 \quad u = O(\mu) = \mu \quad (3.249)$$

para que (3.231) tenga signo positivo:

$$\psi_0 = \frac{1}{2} \mu^2 \quad (3.250)$$

por lo que usando (3.232) se obtiene:

*Las ecuaciones de representación corresponden a (2.158) y (2.159) en el estado inestable.

$$\mathcal{E}^0 = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)^2 - \mu f \quad (3.251)$$

para una reacción exotérmica típica $-\mu f \geq 0$ de modo que el signo de (3.25) es indefinido. Se hace entonces:

$$R^0 = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)^2 \quad J^0 = -\mu f \quad S^0 = H^0 = \hat{\omega} = 0 \quad (3.252)$$

Conviene manipular J^0 de modo que al escoger α se cancelen ciertos términos, esto se hace produciendo formas cuadráticas:

$$J^0 = -c \left(\frac{\mu}{2c} + f \right)^2 + \frac{\mu^2}{4c} + c \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \mu - c \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\mu} f d\mu + \frac{2c}{\partial x} \left(f \frac{\partial \mu}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial x} \mu \right) \quad (3.253)$$

C es una constante arbitraria que se escogerá adelante. La ecuación (3.253) resulta de (3.236) usando fórmulas equivalentes para las derivadas. Entonces los términos de corrección:

$$\mathcal{E}_1 = \frac{1}{2} \mu^2 + c \int_0^{\mu} f d\mu \quad (3.254)$$

$$\mathcal{E}_2 = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)^2 - c \left(\frac{\mu}{2c} + f \right)^2 + \frac{\mu^2}{4c} + c \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \mu \quad (3.255)$$

Si f puede acotarse por:

$$a_1 = \max \left(\frac{-f}{\mu} \right) \quad a_2 = \min \left(\frac{-\partial^2 f / \partial x^2}{\mu} \right) \quad (3.256)$$

entonces se cumple la desigualdad de Rayleigh:

$$\int_0^1 \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)^2 dx \geq \pi^2 \int_0^1 \mu^2 dx \quad (3.257)$$

pero esto fijaría a la constante c :

$$0 < c < \frac{1}{a_1} \quad (3.258)$$

$$\pi^2 - \frac{1}{4c} + c a_2 > 0 \quad (3.259)$$

La función de Lyapunov se obtiene entonces de:

$$\phi = \int_0^1 \gamma, dx = \int_0^1 \left(\frac{1}{2} u^2 + c \int_0^u f du \right) dx \quad (3.260)$$

Los resultados obtenidos no son mejores que los de métodos -- más complicados, aunque si bastante aproximados, pero la ganancia en simplicidad es notable. Es decir, es problema de afinación - del método y no del método en sí mismo. Para problemas lineales, sin embargo, los resultados son excelentes.

3.7.2 Envenenamiento en lechos fijos, solución analítica de sis temas de E.D.P.

Al tratar ecuaciones en derivadas parciales, quizá hemos dado la impresión de que solo para casos extraordinariamente simplifi cados e irreales es posible obtener la solución analítica de la ecuación. Esto es en gran parte falso si las ecuaciones son li neales y de primer orden, para las cuales la teoría está muy de sarrollada. Un ejemplo de esto es un modelo de envenenamiento - de partículas catalíticas desarrollado por Amundson y Aris (3).- Si bien la solución no es sencilla es posible obtenerla.

Siguiendo a los autores mencionados se considera una partícu la esférica que se ilustra en la figura 3.8.

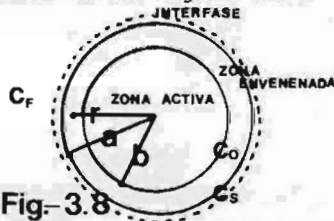


Fig-3.8

El veneno es una sustancia que se adhiere ruertemente al cata

lizador bloqueando los sitios activos (por ejemplo el carbón en el cracking catalítico). Los reactivos deberán difundirse a través del veneno si desean reaccionar (¡y si lo desean!) pero llegará un momento que el veneno no lo permita: entonces se para el reactor para regenerar el lecho. Obsérvese entonces que no se trata del caso en que el veneno reacciona con los sitios activos inutilizándolos: Esto nos llevaría a un modelo no lineal de segundo orden para el cual tendríamos que recurrir a las soluciones numéricas. Ahora haremos algo diferente.

Primeramente, se asume un estado Pseudo-estacionario de modo que la concentración de veneno $C(r)$ está dada por la ecuación de difusión independiente del tiempo:

$$\frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (3.261)$$

la solución es:

$$C(r) = A + \frac{B}{r} \quad (3.262)$$

las constantes A y B pueden valuarse de:

$$C_s = A + \frac{B}{a} \quad D \left(\frac{dC}{dr} \right)_a = -\frac{DB}{a^2} = k_g (C_f - C_s) \quad (3.263)$$

$$C_o = A + \frac{B}{b} \quad D \left(\frac{dC}{dr} \right)_o = -\frac{DB}{b^2} = k_a C_o \quad (3.264)$$

El flujo de veneno sería entonces:

$$F = 4\pi b^2 \left(\frac{dC}{dr} \right)_o = 4\pi b^2 k_a C_o = 4\pi b^2 k_a C_f \frac{S}{S + \rho(1-\rho) + \beta \rho^2} \quad (3.265)$$

ecuación en la cual:

$$\rho = \frac{b}{a} \quad Bi_m = \frac{k_g a}{D} = \frac{1}{\beta} \quad Da_a = \delta = \frac{D}{k_a a} \quad (3.266)$$

Este flujo de veneno cumple la proporcionalidad:

$$-4\pi^2 b^2 \frac{db}{dt} = \lambda F \quad (3.267)$$

λ es una variable inversamente proporcional a la concentración de saturación del veneno, de modo que (3.265) puede ponerse como:

$$\frac{d\rho}{dt} = - \frac{\lambda k_a C_f}{a} \frac{\delta}{\delta + \rho(1-\rho) + \beta\rho^2} \quad (3.268)$$

La concentración promedio de veneno por unidad de volumen de partícula se representará por \bar{c} :

$$\bar{c} = \frac{1-\rho^3}{\lambda} \quad (3.269)$$

que depende del tiempo:

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = - \frac{3\rho^2}{\lambda} \frac{d\rho}{dt} = \frac{3k_a C_f}{a} \frac{\delta\rho^2}{\delta + \rho(1-\rho) + \beta\rho^2} \quad (3.270)$$

pero también depende de la posición de la partícula respecto a la posición axial del lecho (no se considera la dependencia radial que pueda existir). Obsérvese que $C_f = \phi(z, t)$, de modo que se obtiene la llamada ecuación cromatográfica:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = 0 \quad (3.271)$$

Las ecuaciones (3.268) y (3.270) son manipuladas introduciendo:

$$v = v(c^*, t^*) = \lambda \bar{c} = 1 - \rho^3 \quad (3.272)$$

$$\delta^* = \delta^*(c^*, t^*) = \frac{c}{c_i} \quad (3.273)$$

$$\rho = \frac{b}{a} \quad B_{im} = \frac{k_g a}{D} = \frac{1}{\beta} \quad Da_a = f = \frac{D}{k_a a} \quad (3.274)$$

$$\alpha = \frac{3 k_a \lambda C_i}{a} \quad \alpha' = \alpha \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{1}{\lambda C_{i,v}} = \frac{3 k_a}{a v} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \quad (3.275)$$

En las cuales C_i es la concentración inicial en la fase - -
fluída. Quedando finalmente el sistema:

$$\frac{\partial c^*}{\partial t^*} = \frac{f \rho^2 \gamma}{f + \rho(1-\rho) + \beta \rho^2} \quad (3.276)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial c^*} = - \frac{\partial v}{\partial t^*} \quad (3.277)$$

con condiciones frontera:

$$\gamma(c^*, 0) = v(c^*, 0) = 0 \quad (3.278)$$

$$\gamma(0, t^*) = v_i(t^*) = 1 \quad (\text{conc. constante en la carga}) \quad (3.279)$$

La velocidad de la reacción en la partícula está dada por:

$$R = \frac{4}{3} \pi a^3 \eta k_r C_r(z, t) \quad (3.280)$$

El factor de efectividad para una partícula envenenada puede-
verse en Aris (6):

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} \left[\beta_r + \frac{1-\rho}{\rho} + \frac{1}{\rho(\rho\phi \coth \rho\phi - 1)} \right]^{-1} \quad (3.281)$$

$$\beta_r = \frac{d_r}{k_g a} \quad (3.282)$$

Para el reactivo:

$$\frac{\partial c_r}{\partial t} + v \frac{\partial c_r}{\partial z} = - \eta \frac{1-\epsilon}{\epsilon} k_r c_r \quad (3.283)$$

$$\frac{\partial c_r}{\partial c^*} = - \eta(c^*, t^*) \frac{a k_r c_r}{3 k_a} = - \eta(c^*, t^*) K c_r \quad (3.284)$$

para una efectividad de 1 la solución es sencillamente:

$$C_r = C_{r_0} e^{-K C^*} \quad (3.285)$$

pero en el caso general:

$$C_r = C_{r_0} \text{EXP}[-K \int_0^{C^*} [\eta(C^*, t^*)] dC^*] \quad (3.286)$$

La solución de (3.283) y (3.284) puede obtenerse por cuadratura

$$\text{ra:} \quad \frac{\partial u}{\partial x} = -g(v) u \quad \frac{\partial v}{\partial y} = g(v) u \quad (3.287)$$

nos servirán porque tiene la forma de estas ecuaciones; así:

$$u(0, y) = u_i(y) \quad v(x, 0) = v_0 \quad (3.288)$$

$$u(x, y) = u_0(y) \frac{v(x, y) - v_0}{v(0, y) - v_0} \quad (3.289)$$

A partir de (3.287) se obtiene:

$$\frac{\partial v}{\partial y} = g(v) u_0(y) \frac{v - v_0}{v(0, y) - v_0} \quad (3.290)$$

Si $x=0$ esta ecuación se transforma en:

$$\frac{d}{dy} v(0, y) = g(v(0, y)) u_0(y) \quad (3.291)$$

que puede integrarse directamente:

$$\int_0^y u_0(y') dy' = \int_{v_0}^{v(0, y)} \frac{dv}{g(v)} \quad (3.292)$$

lo cual da la relación implícita entre y y $v(0, y)$:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_0(y)}{v(0, y) - v_0} \frac{\partial v}{\partial x} \quad (3.293)$$

Introduciendo las ecuaciones (3.283) y (3.284) se obtiene solo - dependencia de x , integrando:

$$x = - \int_{v(0, y)}^{v(x, y)} \frac{dv}{g(v)(v - v_0)} \quad (3.294)$$

Las variables que no se han definido y han aparecido son solo variables mudas de integración. Este procedimiento se seguiría para integrar (3.286) y (3.294) empleando:

$$g(r) = \delta \left[\beta + \frac{1 - (1-r)^{1/3}}{(1-r)^{1/3}} + \frac{\delta}{(1-r)^{2/3}} \right]^{-1} \quad (3.295)$$

La integración se efectúa en función de σ , profundidad de penetración del veneno, dada por:

$$(\beta-1)\sigma_0^3 - 3(\beta - \frac{1}{2})\sigma_0^2 + 3(\beta + \delta)\sigma_0 - \delta t^* = 0 \quad (3.296)$$

$$\sigma_0(t^*) = 1 - \rho(0, t^*) \quad (3.297)$$

Recuérdese que la ecuación cúbica tiene solución analítica -- aunque requiere algún esfuerzo de cálculo (fórmula de Cardan).

La solución de (3.294) y (3.296) nos proporciona lo que necesitamos:

$$-\delta c^* = (\beta-1) \ln \gamma(c^*, t^*) + (\delta+1) \left[\ln \frac{\sigma}{\sigma_0} - \frac{1}{2} \ln \frac{3-3\sigma+\sigma^2}{3-3\sigma_0+\sigma_0^2} + \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\sigma_0 - \sigma}{1 + \frac{4}{3} \frac{\sigma_0 - \sigma}{(3-2\sigma)(3-2\sigma_0)}} \right] \quad (3.298)$$

que junto con (3.285) $h = 1$ y (3.286) $h \neq 1$, nos proporciona la solución completa del problema. Por fin una solución analítica de algo no tan sencillo y a partir de pocas suposiciones iniciales.

3.8 Estabilidad de FBCR.

En la sección 3.6 citamos criterios de estabilidad aplicables

a reactores tubulares en general, si bien algunos de ellos son -
excesivos para reactores tubulares vacíos. Los criterios 2 y 3-
se basan en el hecho de que:

$$\frac{dT}{dy} (\text{gradiente de } T \text{ en la dirección } y) = 0 \quad (3.299)$$

implica gradiente de T constante. Cómo implica estabilidad del sistema puede verse así, supongamos que en el punto caliente del reactor hubiera un gradiente variable en la dirección radial debido a que T en ese punto va aumentando paulatinamente; el sistema no es estable, y automáticamente viola la condición expresada en (3.299). Lo mismo puede aplicarse a la dirección axial y a una disminución de temperatura. Ahora bien, la temperatura -- del reactor no puede variar en un solo punto sin que varíe en -- los demás, y si T varía variará C , lo que completa el cuadro: - mientras varíen los gradientes en alguna dirección en un punto - del reactor este no será estable. A dónde dirija sus pasos el - reactor depende de su dinámica y del control.

Uno de los análisis de estabilidad más empleados para FBCR es el de Barkelaw (criterio 6), pero en su forma originalmente enun-
ciada tiene dos desventajas:

1. No distingue entre diferentes regímenes reactivos. Es decir, si controla la transferencia de masa o la velocidad de la - - reacción, etc.
2. Depende sólo de parámetros de C y T en la entrada. A la en-
trada de un FBCR hay un aumento grande de T debido al estable

cimiento de gradientes de transferencia grandes y a una alta velocidad de reacción. En el reactor, pasando la entrada, - Los gradientes no suelen ser tan grandes, es decir, el criterio es bastante conservador (esto a veces no es desventaja). Esto puede detenernos a ensayar un régimen óptimo pensando - en inestabilidades.

Un análisis del tipo Barkelw más exigente es el de Raja----- dhyaksha Et al (85), se observará su utilidad puesto que es fácil de manejar. Es confiable en el sentido en que rindió resultados inmejorables para los sistemas reactivos: 1. Oxidación de benceno a anhídrido maleico. 2. Oxidación de O-Xileno a anhídrido ftálico. 3. Hidrogenación de nitrobenzono a anilina. 4.- Hidrocloración de acetileno a cloruro de vinilo. 5. Hidrogenación de fenol a ciclohexanol, a partir de datos de reactores industriales operando. Si se agrega que estos sistemas exotérmicos son - de los más agresivos en lo que se refiere a efectos térmicos, debe ser bastante confiable para dar buenos resultados.

Se comienza haciendo una distinción entre sensibilidad paramétrica local (sensibilidad térmica de las partículas catalíticas- "aisladas" arriba de una temperatura crítica) y sensibilidad paramétrica global, este es el tipo que hemos venido estudiando y se refiere al conjunto del reactor. Se tienen cuatro tipos de - régimen:

1. Reacciones muy lentas:

$$\tau_i < 0.05 \text{ kg a } p_{A0} \quad \tau_i = f_1(p_{A0}, T_{mc}) \quad (3.300)$$

$$\phi^2 < 1 \quad \phi = f_2(T_{mc}) \quad (3.301)$$

$$\frac{\tau_i(p_{A0}, T_{mc})}{\tau(p_{A0}, T_{mf})} - 1 < 0.05 \quad (3.302)$$

$$T_{mf} = T_{mc} - \frac{\tau_i(p_{A0}, T_{mc})(-\Delta H)}{h_a} \quad (3.303)$$

El subíndice mc indica máxima temperatura del catalizador a la que puede operar. Obsérvese que deben cumplirse todas las -- condiciones.

2. Reacciones lentas:

$$\eta \tau_i < 0.05 \text{ kg a } p_{A0} \quad (3.304)$$

$$\phi^2 > 1 \quad (3.305)$$

$$\frac{\tau_i(p_{A0}, T_{mc})}{\tau(p_{A0}, T_{mf})} - 1 > 0.05 \quad (3.306)$$

$$T_{mf} = \frac{T_{mc} - \tau_i(-\Delta H)}{h_a} \quad (3.307)$$

3. Reacciones rápidas:

$$\eta \tau_i > 0.05 \text{ kg a } p_{A0} \quad (3.308)$$

$$\tau(p_{A0}, T_0) < 20 \text{ kg a } p_{A0} \quad (3.309)$$

4. Reacciones muy rápidas:

$$\eta \tau(p_{A0}, T_0) > 20 \text{ kg a } p_{A0} \quad (3.310)$$

Dichos regímenes exhiben:

- a. Sensibilidad local y global: 3.
- b. Sensibilidad global: 1 y 2.
- c. Ninguna sensibilidad: 4.

La suposición fundamental es que en el punto caliente existe

un máximo en la presión parcial del componente clave. Se emplea el modelo unidimensional con ciertas simplificaciones:

$$\frac{dp}{dz} = - \frac{M \bar{T} P_B}{P_f} \bar{T} \quad (3.311)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta H) P_0}{P_f C_{p_f}} \bar{T} - \frac{4U}{P_f C_{p_f} d_r} (T - T_w) \quad (3.312)$$

z es una coordenada axial "reducida", esto es, dividida entre ν .

$$\bar{T} = \eta k_0 e^{-E/RT_s} X \quad (3.313)$$

se asume que la partícula es isotérmica. Usando las ecuaciones (3.311) y (3.312) se obtiene:

$$X = \frac{P}{1 + \eta k_0 e^{-E/RT_s} k_g a} \quad (3.314)$$

$$T = \frac{T_s - [(-\Delta H)/ha] \eta k_0 e^{-E/RT_s} P}{1 + [\eta k_0 e^{-E/RT_s} / k_g a]} \quad (3.315)$$

La condición correspondiente a un punto caliente (máximo de temperatura) es:

$$\frac{dT}{dz} = 0 \quad (3.316)$$

Combinando (3.315), (3.316) y (3.313) se obtiene finalmente:

$$P_m = \frac{4U}{P_f C_{p_f} d_r} (T_s - T_w) \left[1 + \frac{\eta k_0 e^{-E/RT_s}}{k_g a} \right] \frac{1}{\eta k_0 e^{-E/RT_s} \left[\frac{(-\Delta H) P_B}{P_f C_p} + \frac{4U}{P_f C_{p_f} d_r} \frac{(-\Delta H)}{ha} \right]} \quad (3.317)$$

El subíndice m señala la condición de máximo. Ahora bien, según la suposición fundamental:

$$\frac{dP_m}{dT_s} = 0 \quad (3.318)$$

Sin embargo, no es necesario trabajar con (3.317) puesto que pueden hacerse distintas simplificaciones:

a. Regimen 1. Las simplificaciones son:

$$\eta = 1 \quad h a \rightarrow \infty \quad k_g a \rightarrow \infty$$

$$p_{m1} = \frac{4U}{\rho_f C_{pf} d r} (T_m - T_w) \quad (3.319)$$

$$\frac{(-\Delta H) \rho_b}{\rho_f C_{pf}} k_o e^{-E/RT_m}$$

$$T_m = \frac{1}{2} \left[\frac{E}{R} - \sqrt{\frac{E}{R} \left(\frac{E}{R} - 4T_w \right)} \right] \quad (3.320)$$

y la posición del punto caliente se obtiene integrando (3.312) ó (3.311) desde la entrada hasta T_m ó p_m .

b. Regimen 2. $k_g a \rightarrow \infty$

$$p_m = \frac{4U}{\rho_f C_{pf} d r} (T_s - T_w) \quad (3.321)$$

$$\eta k_o e^{-E/RT_s} \left[\frac{(-\Delta H) \rho_b}{\rho_f C_{pf}} + \frac{4U}{\rho_f C_{pf} d r} \frac{(-\Delta H)}{h a} \right]$$

$$T_m = T_s - \eta k_o e^{-E/RT_s} \frac{(-\Delta H)}{h a} p_m \quad (3.322)$$

$$T_s = \frac{1}{2} \left[\frac{E}{R} - \sqrt{\frac{E}{R} \left(\frac{E}{R} - 4T_w \right)} \right] \quad (3.323)$$

En este caso debe obtenerse primero p_m . Esta primera aproximación resulta de $\eta = 1$, en general este no es el caso, de modo que debe introducirse el valor de η , esto se hace así:

$$\phi = \theta \sqrt{z} e^{-1/2} \quad (3.324).$$

$$z = \frac{RT}{E} \quad (3.325).$$

θ es la parte del módulo de Thiele independiente de T ;

$$\theta = d_p \sqrt{\frac{k_o \rho_b R' E}{\theta R}} \quad (3.326)$$

R' es la constante de los gases en unidades adecuadas. Se introducen:

$$z_w = \frac{RT_w}{E} \quad \Delta z = \frac{R(T_{cr} - T_w)}{E} \quad (3.327)$$

$$\Delta \zeta = \frac{1}{2} \left[1 - \sqrt{1 - 4\zeta_w} \right] - \zeta_w \quad (3.328)$$

$$\Delta T = T_{scr} - T_w = \Delta \zeta \frac{E}{R} \quad (3.329)$$

Las condiciones críticas corresponden a T_m , la cual se sustituye en (3.319) para obtener p_m , que conduce a la localización del punto caliente. El factor de efectividad es el correspondiente a T_m . Cómo se obtiene T_{scr} se verá más adelante.

c. Régimen 3. En este caso debe obtenerse T_{scr} mediante tanteos;

si $\eta = 1$ a partir de:

$$1 - \frac{E}{RT_{scr}^2} (T_{scr} - T_w) + \frac{k_0}{h_g a} e^{-E/RT_{scr}} = 0 \quad (3.330)$$

En este caso ninguna simplificación puede hacerse de modo que con:

$$T_{scr} = T_{sm} \quad (3.331)$$

obtenidos de (3.330) se recurre a (3.311) y (3.312) aplicando las condiciones de máximo. Si $\eta \neq 1$ en vez de k_0 debe figurar ηk_0 valuado a T_{sm} de modo que es necesario un método iterativo. El criterio de convergencia es que:

$$|T_{scr} - T_{sm}| < \epsilon' > 0 \quad (3.332)$$

ϵ' en general es un número pequeño, por ejemplo menor que 0.5.

d. Régimen 4. Las simplificaciones parten de:

$$k_0 \eta e^{-E/RT_s} \gg k_g a \quad (3.333)$$

$$p_m = \frac{4U}{k_g a} \frac{(T_s - T_w)}{\left[\frac{(-\Delta H) P_B}{P_t C_{pf}} + \frac{4U}{P_t C_{pfd} r} + \frac{(-\Delta H)}{h a} \right]} \quad (3.334)$$

$$T_m = T_s - \frac{(-\Delta H)k_g}{h} p_m \quad (3.335)$$

La curva de T_m corresponde a una recta, de modo que no se observa sensibilidad global.

Ahora bien, sería bueno tener un rango de presiones iniciales

$[p_{o1}, p_{s1}]$ entre las cuales el reactor no mostrará sensibilidad paramétrica. Es lógico suponer que ningún límite inferior existe, es decir, se espera en general que a bajas presiones --- parciales (baja concentración) el reactor no exhiba sensibilidad, así: $p_{o1} = 0$ (¡no reacción!)

Estamos entonces interesados solo en el límite superior, arriba del cual se tendrá sensibilidad. Esto es fácil de ver, si p_o aumenta, aumenta C_o y para una reacción de primer orden aumentará τ ; si τ aumenta lo hará X y entonces el calor liberado en la reacción será mayor alcanzándose mas altas temperaturas. Esperamos además que p dependa del régimen de reacción:

a. Régimen 1:

$$p_{s1} = \frac{p_{s1} + p_{s2}}{2} = p_{cr} \quad (3.336)$$

$$p_{s1} = p_{cr} + \frac{A}{B} (T_{cr} - T_o) \quad (3.337)$$

$$p_{s2} = \frac{A}{B} (T_m - T_o) \left[\frac{1}{((C/A)k_o e^{-E/RT_m})^{1/2} + 1} \right]^2 \quad (3.338)$$

$$\text{aquí: } A = \frac{M P_o P}{P_f} \quad B = \frac{(-\Delta H) P_o}{P_f C_p f} \quad C = \frac{4U}{P_f C_p f d r} \quad (3.339)$$

se obtienen de un análisis hecho por los autores.

b. Régimen 2:

$$P_{se} = \frac{A}{B} (T_m - T_0) \left[\frac{1}{[(\alpha/A) k_0 h e^{-E/RT_m} (1+D)]^{1/2} + 1} \right]^2 \quad (3.340)$$

aquí:
$$D = \frac{4U}{\rho_0 d r h \alpha} \quad (3.341)$$

Faltaba ver como se obtiene T_{scr} a partir de P_{cr} :

$$P_{cr} = \frac{P_{se} (\text{Ec. 3.338}) + P_{se} (\text{Ec. 3.340})}{2} \quad (3.342)$$

Es decir, se toma como un promedio entre límites para sensibilidad paramétrica.

c. Régimen 3.

$$P_{se} = P_m + \frac{A}{B} (T_m - T_0) \quad (3.343)$$

$$\rho_s = \rho_{s1} \quad (3.344)$$

que corresponde a condiciones adiabáticas del reactor, un criterio conservador.

d. Régimen 4: Puesto que no se observa sensibilidad paramétrica ρ_s puede tener valores grandes, teóricamente todo lo grande que se quieran; sin embargo, conocemos las limitaciones prácticas.

Podemos entonces:

1. Calcular P, T y γ del punto caliente.
2. Predecir la sensibilidad paramétrica del reactor.

3.9 Estabilidad de FBCR empleando colocación ortogonal.

El método se basa en el criterio 4 de Hlavacek (48):

$$(\max \Omega) \leq 1 \quad (3.345)$$

ahora veremos la forma de calcular los Ω_i , si el más grande de ellos es menor o igual que uno el reactor no exhibe sensibilidad paramétrica. Ω_j se define de:

$$\frac{dT_j^*}{dT^*(0)} = \Omega_j \quad (3.346)$$

pero (3.346) forma junto con:

$$\frac{dC_j^*}{dT^*(0)} = \Psi_j \quad (3.347)$$

un sistema de ecuaciones, el cual se resuelve adecuadamente empleando el método de colocación ortogonal. La dependencia de

Ω_j y Ψ_j puede plantearse en términos de z^* :

$$\frac{d\Omega_j}{dz^*} = \frac{4}{Pe_r} \frac{dP}{dr} \frac{L}{dr} \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} \Omega_i + \beta Da (1-C_j^*)^{m-1} \left[\frac{\Omega_j (1-C_j)}{(1+T_j^*/Y)^2} \right] \text{EXP} \left[\frac{T_j^*}{1+T_j^*/Y} \right] \quad (3.348)$$

$$\frac{d\Psi_j}{dz^*} = \frac{4}{Bo_r} \frac{dP}{dr} \frac{L}{dr} \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} \Psi_i + Da (1-C_j^*)^{m-1} \left[\frac{\Omega_j (1-C_j)}{(1+T_j^*/Y)^2} \right] - \Omega_j \Psi_j \text{EXP} \left[\frac{T_j^*}{1+T_j^*/Y} \right]$$

$$j = 1, 2, \dots \quad (3.349)$$

Las ecuaciones auxiliares son:

$$-\sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} \Omega_i = B_N \Omega_{N+1} \quad (3.350)$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} \Psi_i = 0 \quad (3.351)$$

y las condiciones iniciales:

$$z^*=0 \quad C_j^* = C_j(0) \quad T_j^* = T^*(0) \quad \Omega_j = 1 \quad \Psi_j = 0 \quad (3.352)$$

Este puede considerarse el criterio más exigente: se emplea-

el modelo bidimensional y ninguna suposición adicional fué hecha.

3.10 Multiplicidad de Estados Estables.

Cuando en (3.4.2) se estudió algo sobre la estabilidad del -- CSTR se observó que tres estados estables eran posibles. Uno de tales estados era inestable a pequeñas variaciones, la causa era que no se cumplía el criterio 1 de estabilidad (3.156). Para un CSTR se tienen entonces tres soluciones posibles para el estado-estacionario ¿sucede algo semejante para los otros tipos de reactores?.

En la introducción mencionamos que para cualquier tipo de reactor en que se efectúe una reacción endotérmica solo es posible un estado estacionario. Parece obvio pero no lo es, la prueba puede verse en Aris y Varma (7). Por esta razón nos dedicaremos solo a reacciones exotérmicas.

Usemos la siguiente notación:

$$\delta = \frac{UP}{A\bar{v}C_p\rho} \quad \beta' = \frac{(-\Delta H)C_0}{C_p\rho T_0} \quad (3.353)$$

$$T_i^* = \frac{T}{T_0} \quad G(T_i^*) = Q\theta \quad (3.354)$$

$$T_{i^*} = \frac{1 + \delta T_{i^*}}{1 + \delta} \leq T_i^* \leq \frac{1 + \beta' + \delta T_{i^*}}{1 + \delta} = T_{i^*} \quad (3.355)$$

i indica "Límite inferior" y \leq "límite superior". La ecuación de estado estacionario (3.111) queda con la nueva nomenclatura:

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{1}{1 + \delta} \frac{G(T_i^*)}{T_i^* - T_{i^*}} = F(T_i^*) \quad (3.356)$$

La intersección de la línea de generación de calor con la línea de eliminación provee la existencia del estado estacionario siempre y cuando se cumpla (3.156), estas condiciones se expresan por:

$$T_{i-}^* \leq T_i^* \leq T_{i+}^* \quad \frac{dF}{dT_i^*} \leq 0 \quad (3.357)$$

Por lo que (3.357) es la condición para la existencia de un único estado estable. Si estas condiciones son violadas existen más estados estacionarios en un CSTR. Las condiciones (3.357) - pueden reformularse en una sola:

$$\Delta = \frac{\beta' \gamma - 4(1 + \delta T_{ia}^*)(1 + \beta' + \delta T_{ia}^*)}{1 + \delta} \leq 0 \quad (3.358)$$

si (3.358) no se cumple existe un intervalo $\varphi_* \leq \varphi \leq \varphi^*$ tal -- que mas soluciones son posibles, ¿Cuántas más? Dos o tres, el -- hecho de que no haya más es fácil de ver en la figura 3.4; trácese una sigmoide cualquiera, ahora inténtese pasar rectas que intersecten a la sigmoide en dos puntos: hay muchas; ahora que intersecten a la sigmoide en tres puntos: hay muchas de nuevo; ahora que la intersecten en cuatro puntos: no es posible. El intervalo en que existen múltiples estados estacionarios está dado -- por:

$$F(T_{i-}^*) \leq \frac{1}{\phi} \leq F(T_{i+}^*) \quad (3.359)$$

donde

$$T_{i\pm}^* = \frac{\gamma(2 + \beta' + 2\delta T_{ia}^*) \pm \sqrt{\beta' \gamma \delta}}{2[\beta' + \gamma(1 + \delta)]} \quad (3.360)$$

Esto identifica a φ_w , φ^* . ¿Cuándo existen dos o tres estados estacionarios? Si existe T_{13}^* diferente de $T_{1\pm}^*$ tal que:

$$\varphi_3 = (F(T_{13}^*))^{-1} \quad (3.361)$$

$$T_{13}^* = \frac{(1 + \frac{1}{2} \beta' + \delta T_{1a}^*)}{\beta' + \gamma' + \gamma \delta} \quad (3.362)$$

Existen tres estados estacionarios. Obsérvese que a este tercer estado lo hemos llamado "Estacionario" a sabiendas de que en realidad no es tal: una pequeña variación de las condiciones de - - proceso hará que el reactor se vaya a otro estado estacionario.

Consideremos ahora el reactor tubular. Por supuesto aquí tenemos dos casos importantes: el adiabático y el no adiabático-no isotérmico, y varias opciones para predecir la multiplicidad de - estados estables. No hay un método único y diferentes métodos pue den no coincidir.

Si el flujo a través del reactor es sin dispersión: Sólo es - posible una solución de estado estable. ¿Por qué? Recuérdese que el modelo lo representa un sistema de E.D.O. El teorema de existencia y unicidad (Boyce y Di Prima (14)) garantiza la existencia de una solución única. Esto no sucede para cualquier otro mode-- lo, ya que en estado inestable las ecuaciones de representación - son E.D.P.

Podríamos tratar de globalizar los modelos, esto lo han hecho Hlavacek y Hoffman (49) pero su teoría debe usarse con precaucio-- nes porque existen casos en que se contradice a la teoría de igni

ción de Frank-Kamenetskii. En otra teoría (Aris y Varma (7)) se parten de bases matemáticas exigentes, consideraremos por facilidad el caso en que:

$$Pe_h = Pe_m = Pe \quad (3.363)$$

para un reactor adiabático. En este caso particular las ecuaciones de representación pueden reducirse a una:

$$\frac{d^2 T_1^*}{dz^{*2}} - Pe \frac{dT_1^*}{dz^*} + \psi Pe G(T_1^*) = 0 \quad (3.364)$$

con condiciones frontera:

$$\frac{dT_1^*}{dz^*} = Pe (T_1^* - 1) \quad z^* = 0 \quad (3.365)$$

$$\frac{dT_1^*}{dz^*} = 0 \quad z^* = 1 \quad (3.366)$$

El cambio de variables:

$$T_1^*(z^*) = y(z^*) e^{Pe(z^*/2)} + 1 \quad (3.367)$$

hacen que el operador diferencial $\mathbb{D}_m = d^m/dz^{*m}$ adquiera su forma autoadjunta:

$$\mathbb{D}_2(y) - \frac{Pe^2}{4} y + \psi Pe G(y e^{Pe(z^*/2)} + 1) e^{-Pe(z^*/2)} = 0 \quad (3.368)$$

El operador "condiciones frontera" $CF(y) = 0$ genera a estas. El criterio de unicidad se obtiene por una reducción al absurdo. Se asume que existen dos soluciones y_1 , y_2 con las mismas condiciones frontera, si se multiplica (3.368) con y_1 , y_2 y se integra:

$$\psi Pe \int_0^1 y_1 y_2 [F(T_{11}^*) - F(T_{12}^*)] dz^* = 0 \quad (3.369)$$

La ecuación (3.369) nunca se cumplirá si:

$$T_i^* \in [1, 1+\beta] \quad F(y) \leq 0 \quad (3.370)$$

y la suposición inicial sería incorrecta. Entonces (3.369) es una condición suficiente (mas no necesaria) para que exista una solución única. Para otros casos el método es semejante. El límite para encontrar multiplicidad de estados estables es:

$$\varphi_* \leq \frac{1}{F(T_{i+}^*)} \quad \varphi^* \geq \frac{\lambda_i / Pe + Pe/4}{F(T_{i-}^*)} \quad (3.371)$$

$$\sqrt{\lambda} = \arctan \frac{Pe \sqrt{\lambda}}{\lambda - (Pe^2/4)} \quad (3.372)$$

El hecho de haber obtenido una condición solo suficiente puede parecer desalentador, no es así dada la naturaleza del problema. Para los casos en que $Pe_n \neq Pe_m$ el sistema no puede reducirse a una ecuación y aunque el método es esencialmente el mismo deben introducirse teoremas de la teoría superior de E.D.P. - Esto es más notorio para el caso no isotérmico-no adiabático.

¿La solución de una ecuación diferencial podría llevarnos a dos soluciones distintas? No, ¿La solución de un sistema? Si, aunque este se reduzca a una ecuación como se vió antes. ¿No - - contradice esto el teorema de existencia y unicidad? No porque este se cumple en intervalos cerrados arbitrarios que no engloben dos condiciones frontera (o valores iniciales) diferentes. A partir de la ecuación de representación, entonces, es posible obtener los diferentes estados estables, la única duda sería ¿Cuándo estos estados se deben a inestabilidades de la integración nu

mérica o a la existencia de multiplicidad de estados estables?.- El método de integración usado resuelve la pregunta. Si se uso un método incondicionalmente estable de integración valores diferentes significan soluciones diferentes, o sea, multiplicidad de estados estables. Esto se emplea para estudiar el FBCR. Criterios para reacciones simples pueden encontrarse en la literatura, por ejemplo para un FBCR adiabático en el que se efectúa una - - reacción $A \rightarrow B$ habrá multiplicidad de estados estables si:

$$\beta > \frac{4\gamma}{\gamma - 4} \quad (3.373)$$

debido a Hlavacek y Hofmann (49).

3.11.1 Control de Reactores Químicos.

En la introducción de este capítulo se dieron las razones que hacen importante el control de reactores. En esta sección estudiaremos la teoría matemática del control. Es decir, no estamos interesados en los dispositivos físicos del control o en su funcionamiento. Comenzaremos con sistemas lineales porque la teoría es la más desarrollada, además un CSTR es un sistema lineal.

Un sistema lineal puede representarse en forma matricial:

$$\dot{X}(t) = F X(t) + G u(t) \quad (3.374)$$

$$y(t) = H X(t) \quad (3.375)$$

Las matrices F , G y H que representan la operación del sistema determinando la respuesta a cada entrada se les llama "Rea-

lización" del sistema y se representa por $\{ \underline{F}, \underline{G}, \underline{H} \}$. Un sistema tiene un número infinito de realizaciones que predicen la misma respuesta a una entrada específica. Por ejemplo, si se define $m = TX$ una realización es también $\{ T\underline{F}T^{-1}, T\underline{G}, \underline{H}T^{-1} \}$

Se dice que un sistema es completamente controlable si cualquier estado del sistema puede obtenerse en un tiempo finito mediante una acción de control. Para que un sistema sea completamente controlable es necesario que la matriz de Bloque:

$$\begin{bmatrix} \underline{G} & \underline{F}\underline{G} & \underline{F}^2\underline{G} & \dots & \underline{F}^{m-1}\underline{G} \end{bmatrix} \quad (3.376)$$

tenga rango m . Una matriz es de rango m si y solo si tiene por lo menos una submatriz no singular de orden m^* , pero no tiene submatrices no singulares de orden mayor que m .

Se dice que un sistema lineal es completamente observable si a cada cambio en el estado $X(t)$ le corresponde un cambio en la respuesta $y(t)$. El sistema lineal no controlado se puede representar por:

$$\dot{X}(t) = FX(t) \quad (3.377)$$

$$y(t) = HX(t) \quad (3.378)$$

Si el sistema no controlado es completamente observable lo será el sistema controlado en el rango en que opere. Así, para un sistema lineal no controlado, si:

$$\begin{bmatrix} \underline{H}^T & \underline{F}^T \underline{H}^T & \dots & (\underline{F}^T)^{m-1} \underline{H}^T \end{bmatrix} \quad (3.379)$$

tiene rango m el sistema es completamente observable.

Un sistema puede ser completamente controlable y observable,-

* Una matriz singular tiene determinante cero.

completamente controlable y no observable, etc. Generalmente no nos interesa que el sistema sea completamente observable o controlable, sino que lo sea en intervalos pequeños alrededor del punto de estabilidad.

En el control con retroalimentación (lazo cerrado) la variable controlada es medida y comparada con una entrada de referencia y la diferencia es la señal hacia los elementos de control. Si la condición no se cumple el sistema es de lazo abierto.

Tenemos cuatro formas básicas de control: Control apagado-encendido, control proporcional, control con derivativa y control con reset. El control apagado-encendido (por ejemplo el de un refrigerador) no puede usarse en reactores debido a que permite altas desviaciones fuera de los límites de control. Se emplean los otros tipos de control para controlar principalmente: flujo, concentración y temperatura de los reactivos (generalmente las dos últimas están fijas), flujo y temperatura del fluido intercambiador de calor (generalmente esta última está fija). Hemos mencionado que lo que nos interesa es tener valores adecuados de operación respecto de la temperatura y conversión, estas son las variables a controlar mediante las variables controladoras.

Los tres tipos de control mencionado pueden escribirse como:

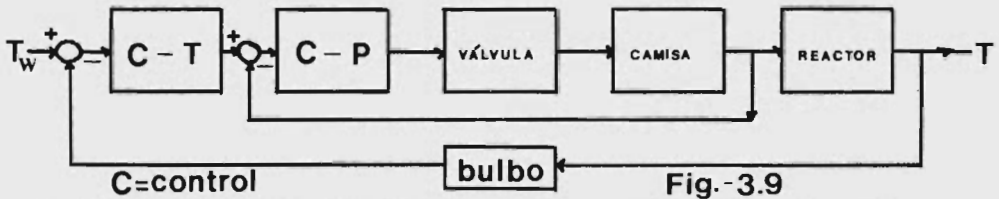
$$u = -K \left(x + \frac{1}{\tau_I} \int_0^x x dt + \tau_D \frac{dx}{dt} \right) \quad (3.380)$$

control proporcional-integral-diferencial, τ son los tiempos característicos de cada control y K la ganancia proporcional. -

El efecto combinado es el siguiente: El control proporcional -- sirve como amplificador, la acción integral compensa los efectos acumulados de perturbaciones y el error de acercamiento del control proporcional, la acción de la derivativa anticipa el efecto de la perturbación proporcionando una acción rápida.

3.11.2 Control de CSTR

Consideremos el control indicado en la figura 3.9.



Se desea controlar C y T a la salida, en particular T. Esto se hace controlando el flujo de refrigerante si la reacción es exotérmica, mediante el sistema mostrado esquemáticamente (Figura

3.10):

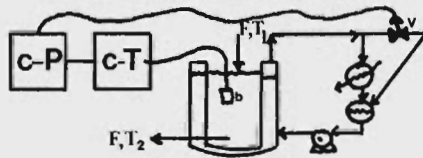


Fig.-3.10

La función de transferencia del reactor es:

$$\left[\frac{V\rho C_p s}{UA + F\rho C_p - (\partial Q_g/\partial T)_x} + 1 \right] T = \left[\frac{F\rho C_p}{UA + F\rho C_p - (\partial Q_g/\partial T)_x} \right] T_w + \left[\frac{UA}{UA + F\rho C_p - (\partial Q_g/\partial T)_x} \right] T_j \quad (3.381)$$

$$\left(\frac{\partial Q_g}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial Q_g}{\partial T} \right)_{KE} \left(\frac{1}{1-X} \right) \quad (3.382)$$

se ha supuesto cinética lineal (1er. orden). El valor de $(\partial Q_g/\partial T)_x$

corresponde al estado estacionario particular estudiado y T_j a la temperatura de salida de los productos.

Si se introduce control proporcional (3.381) se transforma - en:

$$(T_d + 1) = K_w T_w + K_p T_j \quad (3.383)$$

si se define la ganancia total por $K = K_w' K_p$ que viene de:

$$g = \frac{K_w' K_p}{T_d + 1} \quad (3.384)$$

función de transferencia del lazo cerrado.

$$\frac{T}{T_w} = \frac{g}{1 + g} = \frac{K}{1 + K} \frac{1}{\frac{T_d}{1+K} + 1} \quad (3.385)$$

Entonces para garantizar la estabilidad del sistema:

1. Se calcula K_p .
2. Se calcula K_w' de modo que:

$$|K| > 1 \quad (3.386)$$

$$K_w' > \frac{-1}{K_p} \quad (3.387)$$

Esto completa el problema. Obsérvese que no hay retardos de tiempo en la acción de control, esto puede suponerse siempre que esta acción sea lo suficientemente rápida en comparación a los tiempos de respuesta del sistema. Para los otros tipos de control el procedimiento es similar pero se complica por la naturaleza de los términos.

Consideremos el control proporcional de la reacción de segundo orden 2 A \rightarrow productos (Amundson Et Al (4)):

$$V \frac{dc}{dt} = F(C - C_o) - kVC^2 \quad (3.388)$$

$$V\rho C_p \frac{dT}{dt} = F\rho C_p (T - T_o) + (-\Delta H)kVC^2 + \frac{UAF_w}{1+F_w K} K(T_w - T) \quad (3.389)$$

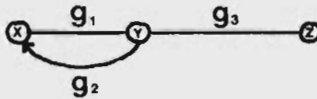
mediante control del flujo de refrigerante. Aquí:

$$K = \frac{2 C_p w P_w}{UA} \quad (3.390)$$

Se recurre a linealizar estas ecuaciones mediante la serie de Taylor, tal como lo hicimos en (3.4.2):

$$X = AX + B\mu \quad (3.391)$$

A y B son las matrices jacobianas formadas por diferenciación de las ecuaciones de representación. Las ecuaciones (3.374) podrían usarse en la construcción de los gráficos de flujo de señal. El álgebra de gráficos dirigidos se emplearía para obtener la función de transferencia del sistema o sus coeficientes de sensibilidad y de ahí calcular la ganancia. El álgebra de gráficos es un tema demasiado extenso para ser tratado aquí, puede estudiarse con detalle en Robichaud Et Al (87). Un ejemplo sencillo es el siguiente:



Definiendo la sensibilidad por:

$$S_X^T = \frac{\partial (\ln T(s))}{\partial \ln X} \quad (3.390)$$

definida en el espacio de las transformadas de Laplace. El sistema es suficientemente sencillo como para entender porqué las funciones de transferencia cumplen:

$$T(A) = \frac{g_1(A)g_2(A)}{1 - g_2(A)g_3(A)} \quad (3.391)$$

Así, aplicando (3.390) se obtiene:

$$S_{g_1}^T = \left(\frac{g_1}{\frac{g_1 g_2}{1 - g_2 g_3}} \right) \left(\frac{g_2}{1 - g_2 g_3} \right) = 1 \quad (3.392)$$

$$S_{g_2}^T = \left(\frac{g_2}{\frac{g_1 g_2}{1 - g_2 g_3}} \right) \left(\frac{g_1}{1 - g_2 g_3} + \frac{g_1 g_2 g_3}{(1 - g_2 g_3)^2} \right) = \frac{1}{1 - g_2 g_3} \quad (3.393)$$

$$S_{g_3}^T = \left(\frac{g_1}{\frac{g_1 g_2}{1 - g_2 g_3}} \right) \left(\frac{g_1 g_2 g_3}{(1 - g_2 g_3)^2} \right) = \frac{g_2 g_3}{1 - g_2 g_3} \quad (3.394)$$

Se interpreta $S_x^T = \frac{a}{b}$ como: un cambio de $b\%$ en b produce un cambio de $a\%$ en a . Esto podría usarse para calcular la ganancia K .

Podemos emplear otros métodos, podemos (un método de fuerza bruta) asignar valores a K y obtener las trayectorias de fase en el plano C_A vs. T . Este es un método común y conduce a conclusiones útiles, nos da los estados estables, las inestabilidades, naturaleza del estado estable, la existencia de ciclos oscilatorios, etc. La desventaja es que es necesario una gran cantidad de trabajo numérico. Este método podría emplearse sin linealizar el sistema y con tipos de control más complicados. El control con derivativas se introduce sin dificultades especiales, no así el control integral del que resulta una ecuación integro-diferencial de difícil solución.

3.11.3 Control de Reactores Tubulares.

El control de reactores tubulares es significativamente igual

al de reactores intermitentes, en lo que a la teoría matemática se refiere. Comenzaremos definiendo al índice de operación I como:

$$I = x_1(t_f) - C_r t_f \quad (3.395)$$

t_f es el tiempo final y C_r el costo total de la operación que produce $x_1(t)$ de producto. Lógicamente, debe emplearse un control que maximice I . Según la teoría del control óptimo, para un sistema dinámico:

$$\dot{X} = \phi(X, u) \quad (3.396)$$

en el que X es la variable de estado y u la variable de control, como hemos hecho antes; existe un control óptimo que minimice -- (o maximice) un índice:

$$I = C^T X(t_f) \quad (3.397)$$

en el que C está formado por funciones peso. El problema del control óptimo consiste en encontrar u^* óptimo y puede formularse como un problema variacional (sección 4.3.4). Si el Hamiltoniano H está dado por:

$$H(x^*, u^*, \lambda^*) = \lambda^{*T} f(x^*, u^*) \quad (3.398)$$

el Hamiltoniano óptimo es máximo y vale cero si t_f es óptimo. Entonces debe cumplirse que:

$$\dot{\lambda} = - \frac{\partial H}{\partial x} \quad \lambda(t_f) = -c \quad (3.399)$$

(Ecuaciones adjuntas). Para el caso que nos ocupa (usando varia

bles adimensionales) las ecuaciones de estado y sus adjuntas son:

$$\dot{x}_0 = 1 \quad x_0(0) = 0 \quad (3.400)$$

$$\dot{x}_1 = R(x_1, x_2) \quad x_1(0) = x_{10} \quad (3.401)$$

$$\dot{x}_2 = R(x_1, x_2) - \mu \quad x_2(0) = x_{20} \quad (3.402)$$

$$x_0 = 0 \quad \lambda_0(t_f) = -C_T \quad (3.403)$$

$$\dot{\lambda}_1 = -(\lambda_1 + \lambda_2)R_1(x_1, x_2) \quad \lambda_1(t_f) = 1 \quad (3.404)$$

$$\dot{\lambda}_2 = -(\lambda_1 + \lambda_2)R_2(x_1, x_2) \quad \lambda_2(t_f) = 0 \quad (3.405)$$

R son funciones de castigo (sección 4.6.3) para el control. El Hamiltoniano será:

$$H = \lambda_0 + (\lambda_1 + \lambda_2)R(x_1, x_2) - \lambda_2\mu$$

Puesto que generalmente F y C_0 están fijos se escoge μ como -- control de temperatura, de modo que el esfuerzo de control se reduce a encontrar T_w ó U óptimas, como es de esperarse T_w está -- fija por las condiciones de proceso de modo que se depende de -- U . U , por supuesto, depende de gran cantidad de cosas: Desde -- estructura de los materiales hasta condiciones del flujo. Se--
gún cálculos de Lapidus y Padmanabhan (65) para la reacción sim-
ple $A \rightarrow B$ el control óptimo es:

$$\mu^*(t) = \begin{cases} U^* & \text{si } \lambda_2 < 0 \\ 0 & \text{si } \lambda_2 = 0 \end{cases} \quad (3.406)$$

$$U^* > C_T (1 + (-R_1 / -R_2)) \quad (3.407)$$

(¡variables adimensionales!). Aunque el mecanismo de control -- puede parecer del tipo "apagado-encendido" el hecho de que se requieran tiempos finitos para el equilibrio térmico del sistema -- conducen a un control proporcional en el rango de flujo del refrigerante.

Una segunda alternativa de control consiste en obtener las - funciones de transferencia del sistema y trabajar con ellas en - gráficos dirigidos como el (3.11.2). Esta parece una alternati- va razonable puesto que en casos de redes reaccionantes comple-- jas encontrar el control óptimo no es sencillo mediante el méto- do de índices; ejemplos de ello se encuentran en Jackson Et Al - (55).

3.11.4 Control de FBCR.

Al estudiar la dinámica de FBCR tuvimos que emplear modelos - reducidos debido a la naturaleza del problema. El modelo de - - Strangeland y Foss (98) fué de particular utilidad. Debido a la forma simple que adquieren las ecuaciones de representación (3.57) -(3.59) cualquier tipo de control se introduce como una perturba- ción. Las ecuaciones resultantes se resuelven adecuadamente me- diante colocación ortogonal; el control proporcional y el con--- trol con derivativa no presentan dificultades adicionales, sin - embargo, al introducir el control integral se generan ecuaciones integro-diferenciales. Lo más adecuado en este último caso es - aproximar numéricamente la integral mediante una fórmula de cua-

dratura:

$$\int F(x) dx \approx \sum_i F(x) \Delta x \quad (3.408)$$

Si el problema se va a resolver mediante colocación ortogonal la cuadratura de Gauss-Jacobi y la de Radau (Villadsen y Michelsen- (102)) son de particular utilidad debido a que sus puntos de colocación son ceros de los polinomios ortogonales de Jacobi y Legendre, es decir, la integral se aproxima conforme se va resolviendo la ecuación diferencial.

En la sección 3.3 se obtuvieron también las funciones de transferencia de la representación, si se plantea un sistema de control particular el álgebra de gráficos dirigidos nos da la solución del problema empleando dichas funciones de transferencia.

Se ve que puede haber tantas aproximaciones a la solución real como modelos reducidos se planteen y estas soluciones serán tanto más aproximadas como dicho modelo sea completo. La posibilidad de resolver el problema de control empleando el modelo bidimensional de estado no estacionario es, por el momento, muy remota aunque algunos pasos en este sentido se han dado, por ejemplo, la aproximación mediante funcionales transitorios (sección- 2.3.9).

IV.- METODOS DE OPTIMIZACION.

4.1 Introducci3n.

El problema de la optimizaci3n se refiere a maximizar o minimizar una funci3n dada $f(x)$ que llamaremos funci3n objetivo, sujeta a las restricciones:

$$g_i(x) \leq b_i \quad (4.1)$$

$$\text{3 } g_i(x) = b_i \quad (4.2)$$

$$\text{3 } g_i(x) \geq b_i \quad (4.3)$$

o no sujeta a ninguna restricci3n.

La optimizaci3n aplicada a reactores qu3micos se refiere a una gran diversidad de problemas: obtener la conversi3n que maximice utilidades, obtener el arreglo de CSTR que minimice el costo de operaci3n para una conversi3n dada, obtener la temperatura 3ptima de operaci3n, obtener la temperatura, y conversi3n que maximicen la vida del catalizador, etc., etc. Afortunadamente la mayoria de estos problemas pueden tratarse como el problema general de optimizaci3n, de este modo los m3todos matem3ticos tendr3n aplicaci3n general y no particular. Nosotros supondremos entonces que la funci3n objetivo del problema puede siempre formularse.

Consideremos la red reaccionante:



el producto que nos interesa es R mientras que S no es deseable. La pregunta es: ¿Qu3 relaci3n deben guardar las concentraciones de los reactivos a fin de que R sea m3ximo?

si se hace:

$$\frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{a_2-a_1} C_B^{b_2-b_1} = f(X) \quad (4.4)$$

se obtiene la función objetivo que en este caso debe ser minimizada. ¿Cuáles serían las restricciones? Por ejemplo los límites de solubilidad simultánea de C_A y C_B en el medio de reacción, o límites de C_A y C_B para que no se tenga un fluido muy viscoso. Estas restricciones se formularían como:

$$\begin{aligned} C_A &\leq C_{A \text{ máx}} \\ C_B &\leq C_{B \text{ máx}} \end{aligned}$$

El ejemplo anterior fué sencillo, la función objetivo puede adquirir formas complicadas (ver la sección 4.3.1) y en algunos casos no puede ser planteada; por ejemplo, ¿Es posible plantear una función para el problema de maximizar conversión y vida de un catalizador? Generalmente las alternativas son antagónicas y un --compromiso entre ambas debe hacerse. Estos casos de alternativas antagónicas son a los que nos referíamos al decir que "supondremos que $f(X)$ puede siempre formularse".

Ahora consideremos una función $f(x) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ definida en $\{ a \leq x \leq b \}$:

1. Si existe $x_0 \in \mathbb{R}$ tal que $f(x_0) \leq f(x)$ para toda $x \in \mathbb{R}$, entonces $f(x_0)$ es un mínimo fuerte o mínimo global.
2. Si existe $x_0 \in \mathbb{R}$ tal que $f(x_0) < f(x)$ para toda x en $\{ x_0 - \delta < x < x_0 + \delta \}$ excepto $x = x_0$, con $\delta > 0$, entonces $f(x_0)$ es un mínimo débil o local (Craggs (19)).

Lo anterior se generaliza a una función $f(X)$ de n variables, pe

ro entonces solo hablamos de condiciones para la existencia de un mínimo local debido a que 1 es una condición muy severa, tales -- son:

1. $f(X)$ Es diferenciable i veces respecto a sus argumentos.

$$2. \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{x=\bar{x}} = \left. \frac{\partial f}{\partial x_2} \right|_{x=\bar{x}} = \dots = \left. \frac{\partial f}{\partial x_n} \right|_{x=\bar{x}} = 0$$

3. La forma cuadrática:

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \left[\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{x=\bar{x}} \xi_i \xi_j$$

Es positiva, lo cual es posible si:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{vmatrix} > 0 \quad *$$

Un problema de minimización puede siempre reformularse como uno de maximización, y viceversa. Se dice entonces que un problema - es "Dual" del otro, este tipo de reformulación se puede ver en - (2) pero es trivial. De este modo, al plantear un teorema, un mé- todo o un resultado se escoge ya sea minimizar o maximizar sobre- entendiéndose que es válido el dual. Esto evita una duplicación- inecesaria de lo relacionado al problema de optimización y permi- te escoger el problema más adecuado en su formulación y resolu- ción para cada método.

4.2. Métodos de Búsqueda.

4.2.1 Método del "Buscador de Tesoros".

El método del buscador de tesoros evalúa $f(\bar{x})$ en puntos $\bar{x},,$

* Esta es la llamada matriz Hessiana.

$\vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n$ y compara los valores hasta encontrar el punto óptimo \vec{x}^* . Esta es la idea general de los métodos de búsqueda, pero conforme estos avanzan a lo largo de esta exposición la búsqueda se hace más dirigida: aparecen sextantes, brújulas, mapas, de tectores de metal. La guía deja de ser la "corazonada" o la búsqueda sobre todo el espectro de valores posibles, la búsqueda se vuelve metódica, rápida y segura.

Para los problemas comunes de reactores químicos la cantidad de cálculos numéricos que hay que efectuar es un factor restrictivo para este método, aún con la ayuda de una computadora. A medida que se avance la cantidad de cálculos numéricos se irá reduciendo drásticamente. Una característica de todos los métodos de búsqueda es que son fáciles de implementar para su uso en una computadora.

Las restricciones impuestas sobre $f(\vec{x})$ son introducidas dando Rangos al espectro de valores posibles. Por ejemplo, los valores de la conversión están restringidos a $0 \leq x \leq 1$, x , representa la conversión entonces el espectro de valores de x , es $[0, 1]$. En el caso de los reactores (y en otros muchos) hay condiciones restrictivas que no pueden ser introducidas en la función objetivo; por ejemplo, puede predecirse que una temperatura óptima para maximizar la conversión sea 350°C , pero que a esta temperatura -- los esfuerzos térmicos en el material del reactor lleven a la ruptura. Así, al obtener un valor numérico debe investigarse su validez en todos sentidos.

Supongamos ahora que el buscador de tesoros sabe que debe limitar su búsqueda a una pequeña región de terreno, esto eliminaría pérdidas de tiempo y trabajo. Las funciones objetivo en nuestro caso son generalmente bien comportadas, una vez que se han hecho algunos cálculos de prueba el patrón de conducta suele aparecer claramente: entonces restringiremos nuestra búsqueda. Así, es posible emplear este método junto con métodos de muestreo aleatorio para elegir una región pequeña donde buscar. No hay nada que garantice que al hacer esto se encuentre el "verdadero" mínimo, pero esto generalmente sucede. Si se tuvieran serias dudas al respecto debe organizarse un plan de muestreo aleatorio que confirme o desvanezca nuestras sospechas.

4.2.2 Método de Hooke y Jeeves (52)

Este es uno de los métodos de búsqueda dirigida (equivalente a poseer una brújula) más populares y que ha dado lugar a otros métodos. Sin embargo, debido a la naturaleza de las funciones objetivo que nos ocupan es forzosa su implementación por computadora, lo cual es simple.

El algoritmo es el siguiente (minimización):

1. Escoger un punto base \vec{b} , y etapas de longitud h_j para las variables x_j .
2. Movimientos exploratorios:
 - a. Evaluar $f(\vec{b} + h_i \vec{e}_i)$ Donde \vec{e}_i representa la base de vectores unitarios ortogonales. Si $f(\vec{x})$ decrece se obtiene un éxito

si no un fracaso. Si se obtiene un éxito el nuevo punto base será $(\vec{b}_i + h, \vec{e}_i)$. Si se obtiene un fracaso se evalúa $f(\vec{b}_i - h, \vec{e}_i)$, si ahora se obtiene un éxito se adopta $(\vec{b}_i - h, \vec{e}_i)$ como nuevo punto base; si se obtiene un fracaso se retiene \vec{b}_i como punto base.

b. Se repite el procedimiento para X_2, X_3, \dots, X_m hasta llegar al nuevo punto base \vec{b}_2 .

c. Si $\vec{b}_2 = \vec{b}_1$, se toma h_j como $h_j/2$ y se repite la secuencia de movimientos exploratorios. Si $\vec{b}_2 \neq \vec{b}_1$, se pasa a los movimientos de conducta.

3. Movimientos de Conducta:

a. El punto a evaluarse se mueve de \vec{b}_2 a $\vec{p}_1 = 2\vec{b}_2 - \vec{b}_1$, y se efectúa una nueva serie de movimientos exploratorios sobre \vec{P}_1 .

b. Si el valor más bajo de f obtenido de 3a. es menor que $f(\vec{b}_2)$ se ha alcanzado un nuevo punto base \vec{b}_3 . En este caso se regresa a 3a. aumentando los índices una unidad. En otro caso, se abandona el movimiento de conducta en \vec{b}_2 y se continua una secuencia de movimientos exploratorios en \vec{b}_2 .

4. El valor mínimo de la función se obtiene cuando habiendo regresado a 2c, se llega a una longitud de etapa h_j menor a un valor especificado (por ejemplo $h_j = 0.001$).

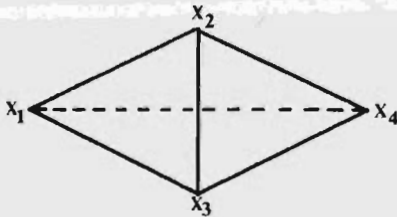
4.2.3 Método de Spendley, Hext y Himsworth (95).

Este método parte del anterior pero utiliza un diseño geométrico conocido como "simplex regular". Debido a que el uso del término Simplex tiene un significado más conocido en programación li-

neal esto puede dar lugar a confusiones cuando se habla globalmente de técnicas de optimización, en este trabajo el empleo de ambos términos queda perfectamente claro por el contexto.

Un simplex en \mathbb{R}^m consiste de $(m+1)$ puntos X_t ($t=1, \dots, m+1$) los cuales se encuentran unidos entre si, no sobre un mismo hiperplano y forman una estructura convexa. (Coxeter (18)). A los $(m+1)$ puntos se les llama vértices, y el polígono simplex es regular si los vértices están igualmente espaciados. El algoritmo es facil de entender en dos dimensiones y su generalización es inmediata. Consideremos el problema de minimización:

1. Sea \vec{X} , un estimado inicial arbitrario de \vec{X}^* y $\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3$ -- los vértices de un simplex regular en \mathbb{R}^2 . La reflexión de \vec{X}_1 sobre la recta $\overline{X_2 X_3}$ es:



$$\vec{X}_4 = \vec{X}_2 + \vec{X}_3 - \vec{X}_1 \quad (4.5)$$

Las variables deben escalarse si es necesario.

2. Se evalúa $f(\vec{X})$ en los vértices del simplex formado. El método presenta problemas para funciones altamente no lineales-- si las dimensiones del simplex no son lo suficientemente pequeñas, obsérvese por qué:

$$f(\vec{X}_4) = f(\vec{X}_2 + \vec{X}_3 - \vec{X}_1) = f(\vec{X}_2) + f(\vec{X}_3) - f(\vec{X}_1) \quad (4.6)$$

se supone que:

$$f(\vec{x}_1) > \max \{ f(\vec{x}_2), f(\vec{x}_3) \} \quad (4.7)$$

estas ecuaciones muestran que

$$f(\vec{x}_4) < f(\vec{x}_2) \quad f(\vec{x}_4) < f(\vec{x}_3) \quad (4.8)$$

de modo que se reemplaza \vec{x}_1 por \vec{x}_4 teniéndose $f(\vec{x}_1) > f(\vec{x}_4)$.

Si la función es altamente no lineal y el simplex grande no hay garantía de que $f(\vec{x}_4) < f(\vec{x}_1)$.

3. Se reemplaza el vértice con el máximo valor de la función por su reflexión y se evalúa $f(\vec{x})$ en el nuevo vértice.
4. Se repite el paso (3) para cada nuevo simplex.
5. Si el valor más alto de f ocurre en el nuevo vértice se refleja el vértice con el segundo valor más alto. Es decir, vamos moviendo el punto mediante reflexiones alejándolo de los valores más altos hacia los más bajos explorando 3 puntos simultáneamente. Esta regla además evita retornos.
6. Se efectúa una contracción de la longitud de los lados del simplex si un vértice persiste después de 4 iteraciones. Es decir el punto central marcado en la figura 4.1 da el valor de f_{\min} para la vecindad mostrada.

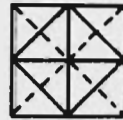


Fig- 4.1

7. El procedimiento se detiene después de un número específico de contracciones de longitud preestablecida.

El caso n -dimensional se basa en la misma idea, aquí se consi-

dera R^n y la reflexión de \vec{X}_i es:

$$\vec{X}_g = 2\vec{X}_c - \vec{X}_i \quad (4.9)$$

donde:

$$\vec{X}_c = \frac{1}{n} (\vec{X}_1 + \dots + \vec{X}_{i-1} + \vec{X}_{i+1} + \dots + \vec{X}_{n+1}) \quad (4.10)$$

la contracción se define por:

$$\vec{X}_g = \frac{1}{2} (\vec{X}_i + \vec{X}_k) \quad (4.11)$$

siendo \vec{X}_k el vértice que permanece fijo cuando se acortan las dimensiones del simplex. El procedimiento se detiene si \vec{X}_k persiste después de m contracciones siendo m el entero más pequeño mayor que $(1.65 r + 0.05 r^2)$. En el caso de dos variables $r = 1.65 (2) + 0.05 (2)^2 = 3.5$ de modo que el procedimiento se detiene si \vec{X}_k persiste 4 veces (paso 6).

4.2.4. Método de Nelder y Mead.

El algoritmo es similar al anterior pero ahora el simplex puede ser irregular de modo que la búsqueda se acelera en la dirección más conveniente. Se considera el problema de maximizar $f(\vec{X})$ siendo \vec{X}_1 el estimado inicial de \vec{X}^* y los vértices del polígono inicial $\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_{n+1}$. Se escoge h_j lo suficientemente pequeña. Entonces se designará (siguiendo a Walsh (104)):

$$\vec{X}_{j+1} = \vec{X}_i + h_j \vec{E}_j \quad j=1, 2, \dots, n \quad (4.12)$$

\vec{X}_h vértice con el más alto valor de f .

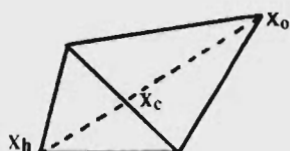
\vec{X}_s vértice con el segundo valor más alto.

\vec{X}_l vértice con el valor más bajo.

$$\vec{X}_c = \frac{1}{n} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq h}}^{n+1} \vec{X}_j \quad \text{centroide de la figura.} \quad (4.13)$$

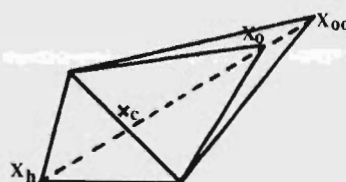
El método consiste en lo siguiente:

1. Se escoge el simplex inicial con sus puntos no en un hiperplano.
2. Se efectúa la reflexión de \vec{X}_h utilizando un factor α :



$$\vec{X}_0 = (1 + \alpha) \vec{X}_c - \alpha \vec{X}_h \quad (4.14)$$

3. Si $f(\vec{X}_h) \leq f(\vec{X}_0) \leq f(\vec{X}_c)$ se reemplaza \vec{X}_h por \vec{X}_0 y se vuelve a la etapa (2).
4. Si $f(\vec{X}_0) < f(\vec{X}_c)$ se expande el polígono usando ahora un factor γ . Es decir, se efectúa una translación de \vec{X}_0 :



$$\vec{X}_{00} = \gamma \vec{X}_0 + (1 - \gamma) \vec{X}_c \quad (4.15)$$

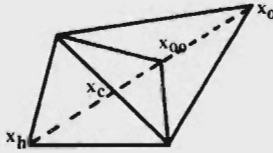
$$\gamma > 1$$

Si $f(\vec{X}_{00}) < f(\vec{X}_c)$ se reemplaza \vec{X}_h por \vec{X}_{00} y se regresa al paso (2). Si no es así se reemplaza \vec{X}_h por \vec{X}_0 y se regresa al paso (2).

5. Si $f(\vec{X}_0) > f(\vec{X}_c)$ el simplex debe contraerse usando un factor β tal que $0 < \beta < 1$. Se consideran los siguientes casos:

a. $f(\vec{X}_0) < f(\vec{X}_h)$

$$\vec{X}_{00} = \beta \vec{X}_0 + (1 - \beta) \vec{X}_c \quad (4.16)$$



b. Si $f(\vec{x}_0) \geq f(\vec{x}_h)$

$$\vec{x}_{00} = \beta \vec{x}_h + (1-\beta) \vec{x}_c \quad (4.17)$$

Es decir, se invierte la dirección de la búsqueda.

c. Si $f(\vec{x}_{00}) \geq f(\vec{x}_h)$ y $f(\vec{x}_{00}) > f(\vec{x}_c)$ se reduce el tamaño del simplex en un factor de 0.5 y se regresa a (2). Se sugieren valores de:

$$\alpha = 1 \quad \beta = \frac{1}{2} \quad \gamma = 2 \quad (4.18)$$

y el siguiente criterio de convergencia:

$$0 < \sum_{k=1}^{m+1} \left\{ (f(\vec{x}_k) - \overline{f(\vec{x})})^2 / m \right\}^{1/2} < \epsilon \quad (4.19)$$

donde:

$$\overline{f(\vec{x})} = \frac{\sum_{k=1}^{m+1} f(\vec{x}_k)}{m+1} \quad (4.20)$$

Este método acelera la búsqueda requiriéndose menos tiempo de procesamiento y proporciona un criterio de convergencia más seguro. Tiene una ventaja adicional: El hecho de que el simplex sea irregular lo posibilita a llegar a cualquier punto. Si se desea pueden emplearse criterios de convergencia más simples, por ejemplo los del método anterior.

4.2.5 Metodo de Búsqueda de Fibonacci.

Por supuesto el método no se debe a Fibonacci, pero se basa en la secuencia de sus números $\{F_n\}$. Estos números fueron primeramente obtenidos por Leonardo de Pisa como solución de la ecuación

de diferencias:

$$F_n = F_{n-1} + F_{n-2} \quad (4.21)$$

con condiciones iniciales $F_0 = 1$. Parte de la secuencia es:

1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, 233, ...

La resolución formal puede verse en Scheid (91) esta es:

$$F_n = \frac{\sqrt{5}^n}{2^{n+1} \cdot 5} \left[(\sqrt{5} + 1)^{n+1} + (-1)^n (\sqrt{5} - 1)^{n+1} \right] \quad (4.22)$$

Las propiedades geométricas de la secuencia (Filotaxia) pueden ser estudiadas en Coxeter (18). De la secuencia resulta la conocida "Razón áurea":

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{F_n}{F_{n+1}} = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \quad (4.23)$$

cuyas propiedades y significación eran usadas por los pitagóricos 500 años A.C. Consideremos el siguiente teorema:

Sea $\phi(x)$ una función unimodal (es decir, que crece o decrece monótonamente en un intervalo dado) definida en $[0, I_n]$ donde I_n es tal que x^* puede localizarse con un error menor que la unidad haciendo n evaluaciones de $\phi(x)$. Sea:

$$F_n = l. u. b. I_n \quad (4.24)$$

entonces $\{F_n\}$ es la secuencia de Fibonacci.

El algoritmo para la búsqueda de Fibonacci se sugiere de la demostración (y viceversa), este es (maximización):

1. Para cualquier ϵ tal que $0 < \epsilon < 1$ se supone que:

$$\phi\left(\frac{x}{I_n}\right) = f\left(\frac{l x}{I_n}\right) \quad (4.25)$$

está definida en $0 \leq \bar{X} \leq L_m$ donde:

$$L_m = (1 - \frac{1}{2} \epsilon) F_m \quad (4.26)$$

2. Sean:
$$\bar{X}_1 = (1 - \frac{1}{2} \epsilon) F_{m-2} \quad (4.27)$$

$$\bar{X}_2 = (1 - \frac{1}{2} \epsilon) F_{m-1} \quad (4.28)$$

se comparan los valores de $\emptyset(\bar{X}_1)$ y $\emptyset(\bar{X}_2)$ dejando un intervalo de incertidumbre de longitud:

$$L_{m-1} = (1 - \frac{1}{2} \epsilon) F_{m-1} \quad (4.29)$$

una evaluación más y la comparación va dejando intervalos:

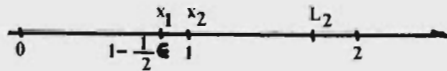
$$L_{m-2} = (1 - \frac{1}{2} \epsilon) F_{m-2} \quad (4.30)$$

$$\begin{array}{ccc} \vdots & & \vdots \\ L_k & = & (1 - \frac{1}{2} \epsilon) F_k \end{array} \quad (4.31)$$

Después de (M-1) evaluaciones de la función:

$$L_2 = 2 - \epsilon \quad (4.32)$$

3. La evaluación final n de los puntos X_1 y X_2 y el intervalo de incertidumbre se van reduciendo, de modo que el máximo error - es de $\{1 - \frac{1}{2} \epsilon, \frac{1}{2} \epsilon\}$.



Es conveniente hacer la siguiente selección:

$$L = (\text{máximo error permitido}) \quad (4.33)$$

$$L_m = F_m \quad \bar{X}_1 = D_1 + F_{m-2} \quad \bar{X}_2 = D_1 + F_{m-1} \quad (4.34)$$

$$\bar{I} = D_2 - D_1, \quad (4.35)$$

para una evaluación preliminar de x^* , luego iniciar una nueva búsqueda sobre $[x^* - \epsilon, x^* + \epsilon]$ empleando una parametrización adecuada. Walsh (104) presenta una extensión del método para funciones que solo pueden asumir valores discretos.

Este tipo de búsqueda tiene especial interés para problemas de maximizar la conversión si esta sólo depende de otra variable o se toman valores fijos de las demás. Esto da idea de que podrían tratarse los problemas generales de optimización como un problema de encontrar un valor óptimo entre los diferentes valores "óptimos" obtenidos dejando fijas todas menos una de las variables, e ir moviendo estos valores fijos. Esto es sencillo de hacer mediante computadora siempre y cuando la cantidad de cálculos numéricos no sea excesiva. Este último inconveniente puede evitarse mediante estimaciones aleatorias iniciales y, por consiguiente, reducción del espectro de valores de prueba observando la tendencia de la función.

Un caso límite del método de búsqueda de Fibonacci es el método de "búsqueda áurea":

1. Se evalúan $\phi(x_1)$ y $\phi(x_2)$ siendo:

$$\bar{x}_1 = r^2 L_n \quad (4.36)$$

$$\bar{x}_2 = r L_n \quad (4.37)$$

r es la reducción del intervalo de incertidumbre en cada etapa, -

siendo r la razón áurea, de ahí el sugerente nombre del método.

2. Si $\emptyset (X_1) > \emptyset (X_2)$ se descarta el intervalo $(X_2, \bar{L}_n]$, el intervalo remanente es:
$$\bar{X}_1 = r^2 \bar{L}_n \quad (4.38)$$

y el otro punto de evaluación:
$$X = r^3 \bar{L}_n \quad (4.39)$$

Si $\emptyset (X_1) < \emptyset (X_2)$ se descarta $[0, X_1)$. X_2 y

$$\bar{X} = \bar{X}_1 + r(r\bar{L}_n) = 2r^2 \bar{L}_n \quad (4.40)$$

son los puntos de evaluación en este caso.

3. Se repiten (1) y (2) hasta evaluar X^* con la exactitud requerida. Si se emplea un programa de computadora debe pedirse que es te imprima las evaluaciones de $\emptyset (x)$ para compararlas, o que escoja el valor máximo o mínimo según el caso. Esto sucede tanto en es te método como en el de búsqueda de Fibonacci.

4.2.6 Método de Powell (84) de interpolación cuadrática.

Para minimizar una función $f(\vec{x})$ en la dirección de \vec{d}

$$\vec{x} = \vec{x}_k + \lambda \vec{d} \quad (4.41)$$

A partir del punto inicial \vec{x}_k se sugiere este método:

1. Se escoge una etapa de longitud h $|\vec{d}|$.
2. Se evalúa $f(\vec{x}_k)$ y $f(\vec{x}_k + h\vec{d})$.
3. Si $f(\vec{x}_k) < f(\vec{x}_k + h\vec{d})$ se evalúa $f(\vec{x}_k - h\vec{d})$; es decir se invierte la dirección de la búsqueda. Si no es así, se evalúa $f(\vec{x}_k + 2h\vec{d})$.
4. Se calcula el punto $\lambda = \lambda_m$ de la función cuadrática $y(\lambda)$ sobre la recta en que se encuentran:

$$f_{\alpha} = f(\vec{x}_k + \alpha \vec{d}) \quad (4.42)$$

$$f_{\beta} = f(\vec{x}_k + \beta \vec{d}) \quad (4.43)$$

$$f_{\gamma} = f(\vec{x}_k + \gamma \vec{d}) \quad (4.44)$$

Generalmente se escogen α, β, γ de modo que los fije $h/|\vec{d}|$.

A partir de:

$$y_0 + y_1 \alpha + y_2 \alpha^2 = f_{\alpha} \quad (4.45)$$

$$y_0 + y_1 \beta + y_2 \beta^2 = f_{\beta} \quad (4.46)$$

$$y_0 + y_1 \gamma + y_2 \gamma^2 = f_{\gamma} \quad (4.47)$$

se obtienen y_0, y_1, y_2 . Esto define:

$$\lambda_m = - \frac{y_1}{2y_2} \quad (4.48)$$

punto en que se evalúa la forma cuadrática:

$$y(\lambda) = y_0 + y_1 \lambda + y_2 \lambda^2 \quad (4.49)$$

Se obtendrá un mínimo de $y(\lambda)$ si:

$$\frac{(\beta - \gamma)f_{\alpha} + (\gamma - \alpha)f_{\beta} + (\alpha - \beta)f_{\gamma}}{\Delta} < 0 \quad (4.50)$$

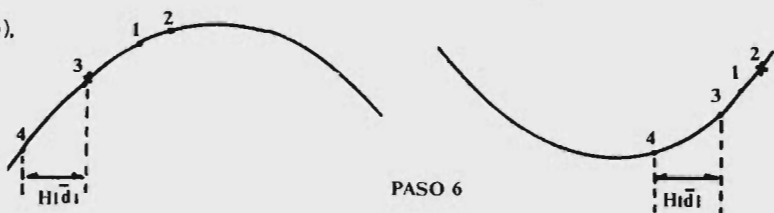
aquí Δ es el determinante de coeficientes del sistema (4.45) - (4.47). Se pasa a la etapa 5, 6 ó 7.

5. Si $\lambda = \lambda_m$ corresponde a un mínimo de $y(\lambda)$ y si se encuentra a una distancia preestablecida $\epsilon/|\vec{d}|$ del punto más cercano $\alpha = \lambda$ de los tres puntos, se toma:

$$\min \{ f(\vec{x}_k + \lambda_m \vec{d}), f(\vec{x}_k + \alpha \vec{d}) \} \quad (4.51)$$

como el valor mínimo de $f(\vec{x})$.

6. Si $\lambda = \lambda_m$ no corresponde a un mínimo de $y(\lambda)$ o si corresponde a un mínimo que se encuentre a una distancia mayor que $H|\vec{d}|$, H preestablecido, de cualquiera de los tres puntos, se toma un nuevo punto a una distancia $H|\vec{d}|$ en la dirección en que decrece $f(\vec{x})$ y se descarta el punto más lejano (cercano) del punto de vuelta λ si corresponde a un máximo (mínimo),



Se regresa al paso 4 con los nuevos puntos para iniciar otro tanteo.

7. Si $\lambda = \lambda_m$ corresponde a un mínimo de $y(\lambda)$ y no se aplican los pasos 5 ó 6 se descarta el punto con el más alto valor de la función y se reemplaza por $\lambda = \lambda_m$. Se regresa a 4 para un nuevo tanteo.

4.2.7 Método de interpolación cúbica de Davidon (29).

Este es el primero de los métodos de "gradiente" que introducimos, se basa en la formulación variacional para minimizar un polinomio de interpolación de tercer grado. Como en los casos anteriores, nos dedicaremos únicamente al algoritmo a partir del problema de minimización sobre la hiperrecta: $\vec{x} = \vec{x}_k + \lambda \vec{d}$ (4.52)

1. Se evalúan : $f_o = f(\vec{x}_k)$ (4.53)

$$g_o = \nabla f(\vec{x}_k) \cdot \vec{d} \quad (4.54)$$

(¡operaciones entre vectores!). Si $g_0 < 0$ se escoge:

$$\alpha = \min \left\{ 2, \frac{2(f_0 + 0.5)}{g_0} \right\} \quad (4.55)$$

(Nota. En realidad 2 y 0.5 se pueden reemplazar por valores arbitrarios pequeños).

2. Se evalúa: $f_1 = f(\vec{x}_k + \alpha \vec{d})$ (4.56)

$$g_1 = \nabla f_1 \cdot \vec{d} \quad (4.57)$$

3. Si $g_1 > 0$ ó si $f_1 > f_0$ se pasa a 5, de no ser así a 4.

4. Se reemplaza α por 2α se evalúa $f_{2\alpha}$ y $g_{2\alpha}$ y se regresa a 3.

5. Se interpola en $[0, \alpha]$ para λ_m mediante:

$$\lambda_m = \alpha \left[1 - \frac{g_1 + w - \beta}{g_1 - g_0 + 2w} \right] \quad (4.58)$$

(α puede ser 2α). En (4.58) se usan:

$$w = (3^2 - g_0 g_1)^{1/2} \quad (4.58)$$

$$\beta = \frac{3}{\alpha} (f_0 - f_1) + g_0 + g_1 \quad (4.60)$$

6. Se regresa a 5 para repetir la interpolación en un intervalo más pequeño $[0, \lambda_m]$ ó $[\lambda_m, \alpha]$ de acuerdo a:

$$[\nabla f(\vec{x}_k + \lambda_m \vec{d})] \cdot \vec{d} \geq 0 \quad \text{ó} \quad < 0 \quad (4.61)$$

Se detiene el cálculo cuando el intervalo de interpolación ha crecido a un valor prescrito.

4.2.8 Nota.

Se observa que los métodos de búsqueda son apropiados para que de manera sencilla se programen en una computadora, no es necesario ser un experto para poderlo hacer: se requieren solo los conocimientos elementales y algo de control lógico. La programación del método no es un lujo, es algo estrictamente necesario debido a la naturaleza de la función objetivo y de sus derivadas.

4.3 Métodos clásicos de optimización.

4.3.1 Derivación y Métodos Gráficos.

El método "clásico" de optimización no restringida consiste en la solución del sistema de ecuaciones algebraicas:

$$\frac{\partial f(\vec{x})}{\partial x_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.62)$$

para problemas típicos esto puede ser bastante complicado, de modo que no es posible emplear métodos directos de solución y deben usarse procedimientos numéricos o gráficos. Pongamos el siguiente ejemplo (Levenspiel (66) 1^a Ed): se trata de encontrar el tamaño óptimo del reactor tubular que minimice el costo de producto si el reactivo B puede recircularse completamente y se fija su concentración inicial. La reacciónes: $A + B \rightarrow 2R$, A es soluble en todas las proporciones. Se dan los costos de los reactivos y se pide también C_{A0}^* . Se obtiene que el costo C_T es:

$$C_T = \frac{0.335 C_{A0} \text{ \$}_A}{X} + \frac{0.835 C_{B0} \text{ \$}_B}{X} + \frac{F \int_0^X dx}{k (C_{A0} - X)(C_{B0} - X)} \text{ \$}_R$$

de modo que:

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_{A0}} = \frac{0.935 \text{ \$}_A}{x} + \left(\frac{\partial V_T}{\partial C_{A0}} \right) \text{ \$}_R = 0$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial x} = - \frac{0.935 C_{A0} \text{ \$}_A}{x^2} - \frac{0.835 C_{B0} \text{ \$}_B}{x^2} + \frac{F}{r} \text{ \$}_r = 0$$

$\text{\$}$ = costo. No es posible despejar C_{A0} y x del sistema. Las ecuaciones no son lineales y los métodos numéricos para su solución no son simples. En tales casos debe preferirse un método de búsqueda, en este en particular debe emplearse una subrutina de integración numérica.

Consideremos los casos que pueden presentarse:

1. El sistema de ecuaciones (4.62) es lineal. En este caso siempre es posible obtener la solución, lo cual puede hacerse mediante una gran cantidad de métodos. Como este es un caso poco frecuente en lo que nos atañe no se tratará aquí, pero si fuera necesario se le puede encontrar en Amundson (2) y en Carnahan et al (17).
2. El sistema de ecuaciones es no lineal. La solución formal puede ser intentada si es posible obtener las variables en función de las otras (sustituciones sucesivas), esto es posible solo en contadas ocasiones y siempre y cuando no haya ecuaciones de grado segundo. En otro caso la solución debe intentarse mediante un método numérico, estudiaremos en la siguiente sección tres de ellos. Para este caso son de extrema utilidad los métodos gráficos, trataremos los más útiles a continuación.

Supongamos que la función objetivo es $f = f(x, y)$ y que al obtener $\partial f / \partial x$ y $\partial f / \partial y$ no se puede resolver el sistema (4.62). Una forma sencilla de resolver el problema se muestra en la figura 4.2.

Este método puede aprovecharse para trabajar directamente con $\partial f / \partial x = 0$ y $\partial f / \partial y = 0$. Supongamos para ello que estas derivadas pueden ponerse en la forma:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \phi_1 - \phi_2 = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \phi_3 - \phi_4 = 0$$

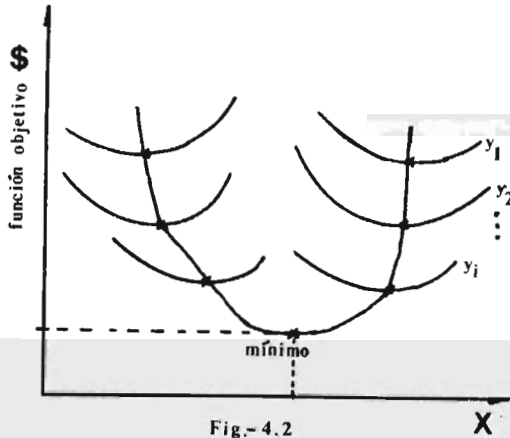


Fig.-4.2

De modo que:

$$\phi_1 = \phi_2$$

$$\phi_3 = \phi_4$$

Entonces es útil el siguiente procedimiento gráfico (fig. 4.3):

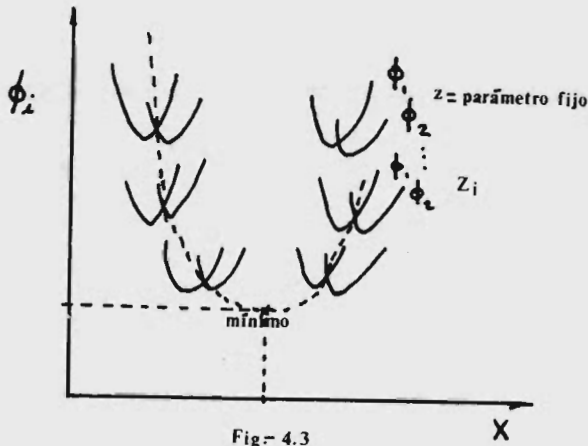


Fig.- 4.3

Si $f = f(x, y, z)$ cada gráfica del tipo de la figura 4.3. re presenta una parametrización en z y varias de estas gráficas son necesarias para la solución del problema. Así, el procedimiento deja de ser atrayente (aunque no falta gente osada que hace esto en hojas de acetato transparente). Concluimos que para estos casos los métodos de solución numérica de (4.62) son más adecuados y exactos.

4.3.2 Métodos iterativos para solución de sistemas de ecuaciones no lineales.

Reformularemos el sistema (4.62) dejando a un lado las convenciones hechas en la sección anterior.* Esta reformulación es trivial puesto que $\partial f / \partial x$ y $\partial f / \partial y$ son funciones, así:

* Es decir, se pone $df/dx = f_1$, etc.

$$\begin{aligned}
 f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \\
 f_2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \\
 &\vdots \\
 f_m(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{4.63}$$

de modo que $f_i(\vec{x}) = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Se define a \vec{x} :

$$\vec{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]^t
 \tag{4.64}$$

y $\vec{\alpha}$: $\vec{\alpha} = [\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n]^t$ como la solución del sistema, teniéndose entonces: $f_i(\vec{\alpha}) = 0$ (4.65)

El método de Jacobi aproxima sucesivamente la solución mediante el siguiente esquema:

1. Empezando con:

$$\vec{x}_0 = [x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0}]^t
 \tag{4.66}$$

como estimación inicial de $\vec{\alpha}$.

2. Se hacen nuevas estimaciones del vector solución \vec{x}_k mediante la fórmula de recurrencia:

$$x_{ik} = F_i(x_{1,k-1}, x_{2,k-1}, \dots, x_{n,k-1}) = F_i(\vec{x}_{k-1})
 \tag{4.67}$$

$$\vec{x}_k = [x_{1k}, x_{2k}, \dots, x_{nk}]^t \quad k=1, 2, 3, \dots
 \tag{4.68}$$

3. Se repite el paso (2) hasta que se alcance un criterio de convergencia.

En Carnahan et al (17) puede verse la demostración de que el método es convergente, esto es:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \vec{x}_k = \vec{\alpha}
 \tag{4.69}$$

El mayor problema que tenemos es encontrar la forma de $F_i(\vec{X})$ esto es equivalente a "despejar parcialmente" X_i de $f_i(\vec{X})$. Por ejemplo:

$$f_1(x_1, x_2) = \frac{1}{2} \sin(x_1, x_2) - \frac{x_2}{4\pi} - \frac{x_1}{2} = 0$$

$$x_1 = F_1(x_1, x_2) = \sin(x_1, x_2) - \frac{x_2^2}{2\pi}$$

que demuestra lo que quiere decirse con "despejar parcialmente". -

Se observa que esto no es siempre posible, de modo que ni este método ni el descrito a continuación pueden emplearse en tales casos.

En el método de Gauss-Seidel la fórmula de recurrencia es:

$$X_{ik} = F_i(X_{1k}, X_{2k}, \dots, X_{i-1,k}, X_{i+1,k-1}, \dots, X_{n,k-1})$$

es decir, se evalúa F_i con los últimos valores calculados de los elementos de X_{ik} . El esquema es convergente.

El método de Newton-Raphson es el más ampliamente empleado en general, en nuestro caso particular su utilidad manifiesta radica en el hecho de que no siempre es posible obtener $F_i(\vec{X})$. Sin embargo el esfuerzo de cálculo suele ser mayor como se verá. Si se define:

$$f_{ij}(\vec{x}) = \frac{\partial f_i(\vec{x})}{\partial x_j} \quad (4.70)$$

$$\text{y a la matriz } \phi(\vec{x}): \quad \phi(\vec{x}) = [f_{ij}(\vec{x})] \quad 1 \leq i \leq n, i \leq j \leq n \quad (4.71)$$

(se recuerda que $f_{ij}(\vec{x})$ corresponde a la segunda derivada de la función objetivo). Se forma el vector:

$$f(\vec{x}) = [f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x}), \dots, f_n(\vec{x})]^T \quad (4.72)$$

Si se empieza con la aproximación inicial:

$$\vec{x}_0 = [x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0}]^T \quad (4.73)$$

para obtener sucesivamente:

$$\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k + \vec{\delta}_k \quad (4.74)$$

a partir de la solución del sistema lineal:

$$\phi(\vec{x}_k) \delta_k = -f(\vec{x}_k) \quad (4.75)$$

se alcanzará la solución del sistema si

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \vec{x}_k = \vec{\alpha} \quad (4.76)$$

para lo que es necesario que $f(\vec{\alpha}) = 0$ y el determinante Jacobiano de $\phi(\vec{\alpha})$ sea distinto de cero.

Un caso común es la optimización respecto de dos variables, para las cuales:

$$F(x, y) = 0 \quad G(x, y) = 0 \quad (4.77)$$

son la función objetivo, en tal caso la fórmula de Newton-Raphson es:

$$x_1 = x_0 + \frac{F_y G - F G_y}{F_x G_y - F_y G_x} \quad (4.78)$$

$$y_1 = y_0 + \frac{-F_x G + F G_x}{F_x G_y - F_y G_x} \quad (4.79)$$

el valor con índice 1 se sustituye como valor cero y el procedimiento prosigue; los subíndices indican derivadas parciales evaluadas en el punto anterior al obtenido. El hecho de que el Jacobiano deba ser diferente de cero se aprecia claramente aquí.

4.3.3 Optimización clásica con restricciones. Multiplicadores de Lagrange.

Las condiciones necesarias para que $f(\vec{x})$ tenga un máximo local si está sujeta a restricciones $g(\vec{x})$ son:

$$df = \sum_j \frac{\partial f}{\partial x_j} dx_j = 0 \quad (4.80)$$

$$dg = \sum_j \frac{\partial g_i}{\partial x_j} dx_j = 0 \quad (4.81)$$

Multiplicando estas ecuaciones por constantes $-\lambda_i$ y sumándolas:

$$dF = \sum_j \frac{\partial F}{\partial x_j} dx_j = 0 \quad (4.82)$$

donde se ha definido la función Lagrangiana:

$$F(\vec{x}, \vec{\lambda}) = f(\vec{x}) + \sum_i \lambda_i [b_i - g_i(\vec{x})]$$

A los componentes de $\vec{\lambda}$ se les llama multiplicadores de Lagrange.

Las condiciones (4.82) pueden ponerse en la forma habitual simétrica

ca:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x_j} &= 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} &= 0 \end{aligned} \quad (4.83)$$

La condición para que los multiplicadores existan es que:

$$G = \left[\frac{\partial g_i}{\partial x_j} \right] \quad (4.84)$$

matriz (m x m) tenga el mismo rango que la matriz aumentada:

$$[G \mid \nabla f] = \left[\begin{array}{c} \frac{\partial g_i}{\partial x_j} \\ \frac{\partial f}{\partial x_j} \end{array} \right] \quad (4.85)$$

Además, dichos multiplicadores serán únicos si y solo si el rango común de estas matrices es m.

Los multiplicadores de Lagrange son de extraordinaria utilidad para los problemas de optimización de reactores químicos, las restricciones sobre las variables se introducen directamente y el problema se reduce a la solución de un sistema, generalmente no lineal, de ecuaciones algebraicas. Entonces los métodos de la sección anterior pueden ser usados. Pero la propiedad más importante es la llamada "propiedad de punto silla" de dichos multiplicadores, esta servirá para definir los multiplicadores de Kuhn-Tucker que dan la solución al problema de programación no lineal. Volveremos a esto posteriormente.

4.3.4 Cálculo de Variaciones.

El cálculo de variaciones involucra problemas en los que la cantidad a ser minimizada o maximizada aparece como una integral. El caso general es:

$$I = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} \dots f(x, y, z, \dots, x_x, x_y, x_z, \dots) dx dy dz \quad (4.86)$$

Este es el caso común, pero podría ser que la función objetivo fuera una ecuación diferencial, entonces en algunos casos es posible plantear el problema como integral. Recordemos que para un PFTR la ecuación de diseño tiene la forma:

$$\frac{V_r}{F} = \int_0^x \frac{dx}{r} \quad (4.87)$$

de modo que para maximizar conversión o tener la relación óptima (V_r/F) el problema puede formularse variacionalmente. En particular Aris ha sido uno de los investigadores que con más frui-

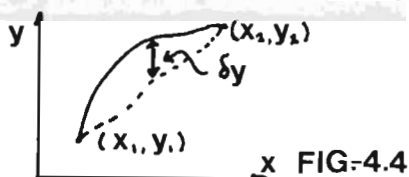
ción ha empleado el cálculo de variaciones en Ingeniería de reactores y multitud de sus trabajos pueden consultarse.

Supóngase que la integral variacional tiene la forma simple:

$$I = \int_{x_1}^{x_2} f(y, y', x) dx \quad (4.88)$$

queremos escoger el camino de integración que minimice I , es decir determinar los "extremos" de I . Existe un número infinito de caminos de integración, la diferencia entre el que buscamos y otro cualquiera se denomina "variación de y " y se designa por δy (Fig. 4.4).

Se introduce ahora una función que indica la deformación del camino escogido, lo único que se pide de tal función es que en los límites de la trayectoria de integración no marque deforma-



ción:

$$h(x_1) = h(x_2) = 0 \quad (4.89)$$

y que sea diferenciable. En esta forma:

$$y(x, \alpha) = y(x, 0) + \alpha h(x) \quad (4.90)$$

en donde α es un factor de escala. La variación de y es:

$$\delta y = y(x, \alpha) - y(x, 0) = \alpha h(x) \quad (4.91)$$

y $(x, \alpha = 0)$ es el camino que minimiza I , la cual se reescribe:

$$I(\alpha) = \int_{x_1}^{x_2} f(y(x, \alpha), y_x(x, \alpha), x) dx \quad (4.92)$$

La condición para que $I(\alpha)$ sea un extremo es:

$$\frac{\partial I(\alpha)}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=0} = 0 \quad (4.93)$$

que aplicada a (4.92) proporciona:

$$\frac{\partial I(\alpha)}{\partial \alpha} = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial y_x} \frac{\partial y_x}{\partial \alpha} \right) dx \quad (4.94)$$

la cual es equivalente a:

$$\frac{\partial I(\alpha)}{\partial \alpha} = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \eta(x) + \frac{\partial f}{\partial y_x} \frac{d\eta(x)}{dx} \right) dx \quad (4.95)$$

El segundo término puede ser integrado por partes:

$$\int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{d\eta(x)}{dx} \frac{\partial f}{\partial y_x} \right) dx = \eta(x) \frac{\partial f}{\partial y_x} \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} \eta(x) \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y_x} dx \quad (4.96)$$

por la condición (4.89) la parte bajo la integral se anula y (4.96) se transforma en:

$$\int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y_x} \right] \eta(x) dx = 0 \quad (4.97)$$

Esta condición se satisface únicamente si:

$$\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y_x} = 0 \quad (4.98)$$

La ecuación (4.98) es la ecuación de Euler, el problema se reduce entonces a la solución de dicha ecuación diferencial. Para casos más generales la ecuación de Euler se obtiene de igual for-

ma, por ejemplo para varias variables dependientes:

$$\frac{\partial f}{\partial y_i} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial (\dot{y}_i/dx)} = 0 \quad i=1,2,\dots,m \quad (4.99)$$

forman un conjunto de ecuaciones de Euler. Si se tienen restricciones sobre el camino de integración la función lagrangiana se introduce en I, resulta que las restricciones cumplen:

$$\frac{\partial q}{\partial y_i} - \sum_j \lambda_j \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial q}{\partial (y_i/dx_j)} = 0 \quad (4.100)$$

lo cual era de esperarse puesto que la función Lagrangiana constade dos términos. Se tienen entonces dos E.D.

La teoría completa sobre esta importante materia y multitud de aplicaciones pueden verse en Schechter (90). En nuestro caso -- particular podremos minimizar o maximizar parámetros definidos por integrales; por ejemplo, ecuaciones de diseño y momentos. Esto último tiene aplicaciones importantes en el diseño de sistemas óptimos de flujo que eviten en lo posible la dispersión con el fin de maximizar la conversión. La formulación variacional es en extremo útil para obtener la secuencia óptima de temperaturas en un reactor tubular (Denbigh (3)).

4.4.1 Programación No Lineal.

En la mayoría de los problemas de optimización que involucran reactores químicos la función objetivo es no lineal en una o varias de sus variables. En principio, la teoría de la programación no lineal debe ser más útil que la de la programación lineal, no es el caso porque la teoría no cuenta con algoritmos sencillos co-

mo el método Simplex de Dantzig. Los algoritmos mecánicos útiles se basan en la reducción del problema no lineal a uno lineal - - aplicando entonces el método Simplex.

Para la solución del problema no lineal bastaría solo con aplicar las condiciones de Kuhn-Tucker, al hacer esto volvemos a caer en la cuestión de la complejidad de resolver las ecuaciones resultantes. Por ello el objetivo principal consistiría en desarrollar un algoritmo que sea tan sencillo de aplicar como una receta, para problemas en gran escala esto hará necesario que la computadora siga la receta que se encuentre.

Las condiciones de Kuhn-Tucker que enunciaremos a continuación se basan en la propiedad de punto silla de la función lagrangiana y en ciertos teoremas sobre funciones cóncavas o convexas. Considérese el problema de maximizar:

$$z = f(\vec{x}) \quad \text{sujeta a} \quad (4.101)$$

$$g_i(\vec{x}) \leq b_i \quad (i=1, \dots, u) \quad g_i(\vec{x}) \geq b_i \quad (i=u+1, \dots, v) \quad (4.102)$$

$$g_i(\vec{x}) = b_i \quad (i=v+1, \dots, m) \quad \vec{x} \geq \vec{0} \quad (4.103)$$

Se define entonces al conjunto de índices:

$$I_a = \{ i : g_i(\vec{x}^*) = b_i \} \quad (4.104)$$

$$I_p = \{ i : g_i(\vec{x}^*) \neq b_i \} \quad (4.105)$$

$$J_a = \{ j : x_j^* = 0 \} \quad (4.106)$$

$$J_p = \{ j : x_j^* > 0 \} \quad (4.107)$$

es decir, los índices cualifican las restricciones en pasivas y activas. Una restricción es activa si $\bar{x} \in E$ gi $(\bar{x}^*) = bi$.

Las condiciones de Kuhn-Tucker son:

$$1. \quad \nabla_x F(\bar{x}^*, \lambda^*) = \nabla f(\bar{x}^*) - \sum_i \lambda_i^* \nabla g_i(\bar{x}^*) \leq 0 \quad (4.108)$$

(La igualdad solo para $j \in J_p$).

$$2. \quad [\nabla_x F(\bar{x}^*, \lambda^*)]^T \bar{x}^* = \sum_j \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_j}(\bar{x}^*) - \sum_i \lambda_i^* \frac{\partial g_i}{\partial x_j}(\bar{x}^*) \right\} x_j^* = 0 \quad (4.109)$$

resulta de que:

$$\frac{\partial f(\bar{x}^*)}{\partial x_j} - \sum_i \lambda_i^* \frac{\partial g_i(\bar{x}^*)}{\partial x_j} = 0 \quad j \in J_p \quad (4.110)$$

$$x_j^* = 0 \quad j \in J_a \quad (4.111)$$

$$3. \quad \nabla_\lambda F(\bar{x}^*, \lambda^*) = [b_1 - g_1(\bar{x}^*), \dots, b_m - g_m(\bar{x}^*)] \quad (4.112)$$

$$4. \quad \nabla_\lambda F(\bar{x}^*, \lambda^*) = \sum_i [b_i - g_i(\bar{x}^*)] \lambda_i^* = 0 \quad (4.113)$$

$$\text{proveniente de:} \quad b_i - g_i(x^*) = 0 \quad i \in I_a \quad (4.114)$$

$$\lambda_i^* = 0 \quad i \in I_p \quad (4.115)$$

Con el siguiente teorema: Si (\bar{x}^*, λ^*) satisfacen las condiciones - de Kuhn-Tucker en el problema (4.101) y $f(\bar{x})$ es cóncava en la región factible $g_i(\bar{x})$, para la cual $\lambda_i^* > 0$ si las funciones son convexas ó $\lambda_i^* < 0$ si las funciones son cóncavas; entonces, $f(\bar{x}^*)$ es el máximo global restringido de $f(\bar{x})$ en dicho problema. Ahora puede enunciarse el teorema de Kuhn-Tucker:

Sean $f(\bar{x})$ y $g_i(\bar{x})$ funciones que definen el problema general de la programación no lineal que satisfacen el teorema anterior,-

entonces \vec{X}^* es el óptimo global si y solo si existe λ^* tal que la función Lagrangiana tenga un punto silla global en (\vec{x}^*, λ^*) . Todas las pruebas pueden verse en Walsh (104).

Ahora estamos en posición de desarrollar algoritmos mecanicistas para el problema de programación no lineal, en particular para el problema cuadrático, pero antes expondremos el algoritmo del método Simplex de Dantzig.

4.4.2 Método Simplex de Dantzig.

El método Simplex es la base para la solución de problemas de programación lineal, esto se debe a su simplicidad, a que puede ser mecanizado y a su fácil implementación para computadora. Esta sostenido por una base muy fuerte de teoremas y teoría matemática que no se expondrá aquí, pero que puede verse en Amundson (2) o con detalle en Dantzig (28) expuesto por su creador.

La idea principal del método se basa en que el punto óptimo se encuentra en un punto factible extremo, se calcula el valor de la función objetivo (lineal) en un extremo cualquiera, luego se cambia este por su compañero en el extremo de la misma hiperarista, de tal modo que para el problema de minimización el valor de $f(\vec{x}^*)$ decrezca. Este proceso de intercambio y corrimiento continúa hasta que $f(\vec{x}^*)$ no puede decrecer más. El hecho de que el punto óptimo de $f(\vec{x}^*)$ se encuentre en un extremo puede verse de manera sencilla planteando el problema en forma geométrica sobre un plano, usando, por supuesto, dos variables.

Definimos ahora el problema de maximizar la función objetivo:

$$P = p_1 \lambda_1 + p_2 \lambda_2 + \dots + p_N \lambda_N = p^T \lambda \quad (4.116)$$

siendo p^T y λ^T vectores renglón, como:

$$P_0 = \sum_{j=1}^N \lambda_j P_j \quad (4.117)$$

$$\max (\lambda^T p) \quad \lambda \geq 0 \quad (4.118)$$

Lo siguiente es sólo definir el problema y nuevas variables:

$$P_0 = \sum_{j=1}^m \lambda_j f_j \quad (4.119)$$

$$f_k = \sum_{j=1}^m \alpha_{kj} f_j \quad (4.120)$$

$$z_k = \sum_{j=1}^m \alpha_{kj} p_j \quad z = \sum_{j=1}^m \lambda_j P_j \quad (4.121)$$

De esta forma, se procede a hacer lo siguiente:

1. Se forma una tabla en la que las columnas son P_1, P_2, \dots, P_m , es decir una tabla de coeficientes de las restricciones en la forma \leq .

2. Se agrega a la tabla anterior las columnas de vectores base; esto es:

$$P_{m+1} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad P_{m+2} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad P_{m+3} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.122)$$

hasta $(m+i)$ igual al número de restricciones a continuación de las columnas ya puestas.

3. Se agrega la columna P_0 de valores de la restricción, esto es el número que aparece del lado derecho de \leq .
4. Los renglones serán P_{m+1}, P_{m+2}, \dots ¡Sólo una numeración!

ALGORITMO DE DANTZIG*

Maximizar: $F = 2x_1 + 4x_2 + x_3 + x_4$

Sujeta a: $x_1 + 3x_2 + x_4 \leq 4$

$2x_1 + x_2 \leq 3$

$x_2 + 4x_3 + x_4 \leq 3$

I.

	\vec{P}_1	\vec{P}_2	\vec{P}_3	\vec{P}_4	\vec{P}_5	\vec{P}_6	\vec{P}_7	\vec{P}_8	P_9
\vec{P}_1	1	0	1	1	0	0	0	4	0
\vec{P}_2	2	1	0	0	0	1	0	3	0
\vec{P}_3	0	1	4	1	0	0	1	3	0
\vec{P}_4	2	4	1	1	0	0	0	-	-
\vec{P}_5	0	0	0	0	0	0	0	0	-
\vec{P}_6	2	4	1	1	0	0	0	-	-

II.

\vec{P}_1	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{4}{3}$	4
\vec{P}_2	$\frac{3}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{5}{3}$	0
\vec{P}_3	$-\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{2}{3}$	$-\frac{1}{3}$	0	1	$\frac{5}{3}$	0
\vec{P}_4	2	4	1	1	0	0	0	-	-
\vec{P}_5	$\frac{4}{3}$	4	0	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{3}$	0	0	$\frac{16}{3}$	-
\vec{P}_6	$\frac{4}{3}$	0	1	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	0	0	-	-

III.

\vec{P}_1	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{4}{3}$	4
\vec{P}_2	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{5}{3}$	0
\vec{P}_3	$-\frac{1}{2}$	0	1	$\frac{1}{6}$	$-\frac{1}{12}$	0	$\frac{1}{24}$	$\frac{5}{12}$	1
\vec{P}_4	2	4	1	1	0	0	0	-	-
\vec{P}_5	$\frac{5}{4}$	4	1	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{4}$	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{13}{4}$	-
\vec{P}_6	$\frac{3}{4}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{5}{4}$	0	$-\frac{1}{4}$	-	-

IV.

\vec{P}_1	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$-\frac{1}{5}$	0	1	4
\vec{P}_2	1	0	0	$-\frac{1}{5}$	$-\frac{1}{5}$	$\frac{2}{5}$	0	1	2
\vec{P}_3	0	0	1	$\frac{3}{20}$	$-\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
\vec{P}_4	2	4	1	1	0	0	0	-	-
\vec{P}_5	2	4	1	$\frac{27}{20}$	$\frac{11}{10}$	$\frac{9}{20}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{13}{2}$	-
\vec{P}_6	0	0	0	$-\frac{7}{20}$	$-\frac{11}{10}$	$-\frac{9}{20}$	$-\frac{1}{4}$	-	-

$x_1^* = 1$ $x_2^* = 1$ $x_3^* = \frac{1}{2}$ $x_4^* = 0$

○ elemento pivote.

TABLA-4.1

* AMUNDSON (2)

5. El siguiente renglón a los P se llena con los coeficientes de la función objetivo, llenando con ceros si es necesario hasta una columna antes de P_0 . Donde no hay valores se colocarán - líneas o cruces.
6. El siguiente renglón se llena con los z_A ; esto es, el producto de los elementos de la última columna (que a continuación definiremos) con los elementos de la columna A y sumando los productos. La última columna P_j representa los coeficientes de las variables que no aparecen en P , de modo que en un principio valen cero.

7. El último renglón de la tabla se llena con $P_A - z_A$.

Cuando la tabla anterior está completa, se procede a:

1. Escoger en la columna $P_A - z_A$ el elemento mayor. Con esto se fija A .
2. Se examina la columna $f_A (P_A)$. Se escogen los elementos mayores que cero y se calcula λ_i / α_{iA} , en donde i indica el renglón. Se escoge el más pequeño. Esto fija el renglón j .
3. Se tiene un elemento en i y j que se denomina "pivote". Entonces se divide toda la columna por α_{jA} lo que produce un uno en donde se encuentra el pivote.
4. Se obtiene un cero en el renglón i bajo f_A multiplicando la columna j por $\alpha_{iA} / \alpha_{jA}$ y restando elemento a elemento de la columna i .

Los pasos 3 y 4 constituyen técnicamente un cambio de base vectorial (Amundson (2)) y debe entenderse como el proceso de inter-

cambio y corrimiento. En algunos textos (Scheid (91)) estas reglas se conocen como "regla del rectángulo".

5. Se calcula z_1 para cada columna mediante (4.121).
6. Se calculan los nuevos $(p_0 - z_1)$. Es decir, en este paso y el anterior se forma una nueva tabla completamente.
7. Si todos los $(p_1 - z_1) \leq 0$ se ha llegado al punto óptimo. Los valores bajo P_0 son los óptimos de las variables. Si esto no se cumple se inicia de nuevo el procedimiento con la nueva ta
bla.

El por qué funciona la receta puede verse en las referencias mencionadas, por el momento solo nos interesó el algoritmo como implementación del problema, para nosotros más frecuente, de programación no lineal.

Se trató el caso no degenerado, se llama caso degenerado cuando el vector \vec{P}_0 puede ser expresado en alguna etapa en términos de menos de m vectores linealmente independientes.

El problema se resuelve de manera similar introduciendo:

$$\vec{P}_0(\epsilon) = \vec{P}_0 + \sum_{j=1}^n \epsilon^j \vec{P}_j \quad (4.123)$$

una perturbación en \vec{P}_0 . Debido a los valores muy particulares -- que suelen aparecer en las funciones objetivo y sus restricciones, sería extraordinariamente raro que se presentara este caso en pro
blemas de reactores, por ello no se tratará.

4.4.3 Algoritmo de Wolfe (107).

Regresamos ahora al problema de programación no lineal y con--

templaremos particularmente la programación cuadrática. El problema cuadrático general será maximizar:

$$z = x^T D x + c x \quad (4.124)$$

$$\text{sujeta a: } Ax \leq, = \text{ ó } \geq b \quad x \geq 0 \quad (4.125)$$

Definiendo la función Lagrangiana:

$$F(x^*, \lambda) = x^T D x + c x + \lambda^T (b - Ax) \quad (4.126)$$

se aplican a estas las condiciones de Kuhn-Tucker:

$$1. \quad \nabla_x F(x^*, \lambda^*) = 2 D x^* + c - A^T \lambda^* \leq 0 \quad (4.127)$$

es decir:

$$2 D x^* + c - A^T \lambda^* + v^* = 0 \quad (4.128)$$

$$v^* = -\nabla_x F(x^*, \lambda^*) \geq 0 \quad (4.129)$$

$$2. \quad v^{*T} x^* = 0 \quad (4.130)$$

$$\text{es decir: } v_j^* x_j^* = 0 \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (4.131)$$

3. La condición 3 se satisface para cada solución factible.

$$4. \quad \lambda_i^* x_{m+i}^* = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.132)$$

x_{m+i}^* es la variable ficticia introducida en la i -ésima restricción.

El problema general de la programación cuadrática consiste en encontrar $x^* \geq 0$, $x_{m+i}^* \geq 0$, λ^* y $v^* \geq 0$ que satisfagan las restricciones lineales:

$$Ax \leq, = \text{ ó } \geq b \quad (4.133)$$

$$2 D x - A^T \lambda + v = -c \quad (4.134)$$

Junto con las condiciones no lineales (4.126) y (4.130). Para seguir el método Simplex se prefiere hacer las λ_i no negativas -

$$\text{mediante : } \lambda_i = -\xi_i \quad i = \mu+1, \dots, \nu \quad (4.135)$$

$$\lambda_i = -\xi_i + \zeta_i \quad i = \nu+1, \dots, m \quad (4.136)$$

$$\xi_i \geq 0 \quad i = \mu+1, \dots, m \quad \zeta_i \geq 0 \quad i = \nu+1, \dots, m \quad (4.137)$$

La única restricción que se introduce consiste en que X_j y v_j no deben aparecer juntas como una base no degenerada de las variables básicas para cualquier valor de j . Ejemplos numéricos detallados para lo expuesto se encuentran en Walsh (104).

4.4.4 Método de Griffith y Stewart (42).

Aquí se considera el problema no lineal general. La idea básica del método consiste en expandir la función objetivo y sus restricciones en serie de Taylor hasta el término lineal. El problema lineal resultante se resuelve por el método Simplex para obtener una aproximación y así sucesivamente.

La función objetivo y sus restricciones se aproximan por:

$$f(\vec{x}) \approx f(\vec{x}_i) + [\nabla f(\vec{x}_i)]^T (\vec{x} - \vec{x}_i) \quad (4.138)$$

$$g_i(\vec{x}) \approx g_i(\vec{x}_i) + [\nabla g_i(\vec{x}_i)]^T (\vec{x} - \vec{x}_i) \quad (4.139)$$

con el fin de simplificar la notación se introducen:

$$\vec{y} = \vec{x} - \vec{x}_i \quad a_i = \nabla g_i(\vec{x}_i) \quad \hat{b}_i = b_i - g_i(\vec{x}_i) \quad (4.140)$$

$$\vec{c} = \nabla f(\vec{x}_i) \quad \hat{z} = z - f(\vec{x}_i) \quad (4.141)$$

por lo que el problema se reformula como maximizar:

$$\hat{z} = \vec{c}^T \vec{y} \quad (4.142)$$

sujeta a
$$\vec{a}^T \vec{y} \leq, = \text{ ó } > \vec{b}_i \quad (4.143)$$

No hay restricción sobre el signo de \vec{y}_i pero se imponen límites-

a las y_j :
$$|y_j| \leq m_j \quad (4.144)$$

Si \vec{y}_i^* es la solución del problema linealizado:

$$\vec{x}_a = \vec{x}_i + \vec{y}_i^* \quad (4.145)$$

se considerará el nuevo punto inicial. El problema lineal, por supuesto, se resuelve fácilmente aplicando el algoritmo simplex.

Las iteraciones terminan cuando:

$$|x_{r+1} - x_r| < \epsilon > 0 \quad (4.146)$$

se acostumbra introducir también una condición sobre los valores de la función objetivo:

$$|z_{r+1} - z_r| < \delta > 0 \quad (4.147)$$

Desafortunadamente no hay nada que garantice la convergencia del método, aunque para la mayoría de los casos esto ocurre. Así es forzoso el uso de un contador de iteraciones en un programa de computadora. Ejemplos detallados sobre el uso del método pueden ser estudiados en Walsh (104).

4.5 Métodos de Gradiente.

4.5.1 Método del Descenso de Mayor Pendiente.

Consideraremos en esta sección tres métodos de gradiente sencillos para optimización no restringida, como hemos dicho esto no -

es un obstáculo pero posteriormente veremos como se introducen las restricciones. Decimos que los métodos aquí presentados son sencillos porque hay métodos muy elaborados, lo interesante es comprender la idea principal de estos métodos.

El nombre se aplica al problema de minimización, el problema de maximización se referiría como ascenso de mayor pendiente. El método se puede visualizar fácilmente: un patinador parte de una montaña dirigiéndose hacia el fondo de un valle entre una niebla espesa que no le permite ver el camino, entonces escoge para bajar la mayor pendiente y si en algún tramo encuentra una dirección de mayor pendiente la tomará y se desviará de las direcciones de menor pendiente, no será necesario que vea para llegar a lo más profundo del valle.

El método se aplica para minimizar funciones de dos variables - por lo que se verá. Sean:

$$f_x(x, y) = 0 \quad g_y(x, y) = 0 \quad (4.148)$$

las derivadas parciales de la función objetivo, suponemos que el sistema no puede resolverse fácilmente de modo que algún método iterativo debe emplearse. El problema se resuelve minimizando:

$$S(x, y) = [f_x(x, y)]^2 + [g_y(x, y)]^2 \quad (4.149)$$

La dirección en la que más rápidamente decrece S es la dirección contraria al gradiente; además, el gradiente es una aproximación lineal de S en las cercanías de un punto (x_0, y_0) . Entonces:

$$-\nabla S(x, y) \Big|_{x_0, y_0} = [-S_x, -S_y] \Big|_{x_0, y_0} \quad (4.150)$$

marca el descenso de mayor pendiente y la aproximación lineal para un siguiente punto es:

$$x_1 = x_0 - t S_{x_0} \quad y_1 = y_0 - t S_{y_0} \quad (4.151)$$

t se escoge de modo que $S(x_1, y_1)$ sea un mínimo, entonces a partir del nuevo punto se procede de igual forma hasta alcanzar otro punto. La mayor dificultad consiste en obtener t de $S(x_1, y_1)$ - lo cual conduciría a emplear un método iterativo, en este caso lo único que se ha ganado es reducir el problema iterativo de dimensiones y esto es importante. Por otra parte, no es necesaria una gran exactitud para t, bastarían dos iteraciones del tipo Newton-Raphson para tener un valor adecuado de t. El método se detiene cuando se alcanza un criterio de convergencia para $(x, y)^*$.

4.5.2 Método de Newton-Raphson.

La idea básica de este método, que ya hemos usado con otros -- propósitos, consiste en aproximar $f(\vec{x})$ por iteraciones sucesivas mediante una función cuadrática. Se asume que la función objetivo es doblemente diferenciable, se construye así:

$$y_k(\vec{x}) = \frac{1}{2} (\vec{x} - \vec{x}_k)^T G_k (\vec{x} - \vec{x}_k) + (\vec{x} - \vec{x}_k)^T \vec{g}_k + f(\vec{x}_k) \quad (4.152)$$

claramente, si $\vec{x} = \vec{x}_k$ entonces $y_k(\vec{x}) = f(\vec{x}_k)$. G_k es la matriz Hessiana y \vec{g}_k el vector gradiente de $f(\vec{x})$, ambos evaluados en $\vec{x} = \vec{x}_k$. Si $y_k(\vec{x})$ toma un valor mínimo en \vec{x}_m , entonces $\nabla y_k(\vec{x}_m) = 0$ - de modo que:

$$G_k (\vec{x}_m - \vec{x}_k) + \vec{g}_k = 0 \quad (4.153)$$

de donde despejando \vec{x}_{k+1} se obtiene la fórmula de recurrencia:

$$\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k - G_k^{-1} \vec{g}_k \quad (4.154)$$

el método es convergente si:

$$(-G_k^{-1} \vec{g}_k)^T \vec{g}_k < 0 \quad (4.155)$$

Aquí se observa ya una característica común de estos métodos: todos son reiterativos. El nombre genérico se aprecia aquí pero es más claro en el método del descenso de mayor pendiente.

4.5.3 Método de Direcciones Conjugadas de Fletcher-Reeves (38).

Si se tiene una matriz G definida positiva y simétrica los vectores $p \neq 0$ y $q \neq 0$ se dice que tienen direcciones conjugadas respecto de G si:

$$p^T G q = 0 \quad (4.156)$$

Dos vectores mutuamente conjugados son linealmente independientes. Entonces puede enunciarse un teorema importante:

Sean \vec{x}_k y \vec{x}_{k+1} dos puntos consecutivos de un esquema iterativo para minimizar la función objetivo cuadrática $f(\vec{x})$, si \vec{x}_k minimiza $f(\vec{x})$ en la dirección \vec{d}_k y \vec{x}_{k+1} minimiza $f(\vec{x})$ en la dirección \vec{d}_{k+1} y estas dos direcciones son conjugadas, entonces \vec{x}_{k+1} minimiza también a $f(\vec{x})$ en la dirección \vec{d}_k .

El teorema anterior es la base del método de Fletcher y Reeves para minimizar la función cuadrática:

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{2} \vec{x}^T G \vec{x} + \vec{b}^T \vec{x} + c \quad (4.157)$$

La fórmula de recurrencia correspondiente es:

$$x_{k+1} = x_k + \lambda_k^* d_k \quad (4.158)$$

Los vectores d_k se obtienen de:

$$d_{k+1} = -g_{k+1} + \beta_k d_k \quad (4.159)$$

a su vez las g_k se obtienen de:

$$g_{k+1} = g_k + \lambda G d_k \quad (4.160)$$

$$\beta_k = \frac{|\vec{g}_{k+1}|^2}{|g_k|^2} \quad (4.161)$$

Con el fin de no caer en un círculo vicioso respecto a las fórmulas se acostumbra escoger la dirección \vec{d}_k como la del descenso - de mayor pendiente, esto es:

$$\vec{d}_k = -\vec{g}_k \quad (4.162)$$

λ_k^* es el valor de λ que minimiza $f(x_k + \lambda d_k)$ que puede obtenerse inicialmente de:

$$\lambda_k^* (-g_k^T G d_k) = g_k^2 \quad (4.163)$$

Generalmente $f(x_k + \lambda d_k)$ no puede ser minimizado moviendo λ_k por métodos rigurosos, los métodos de búsqueda vienen a actuar -- aquí; entonces, λ_k se encuentra mediante un método de búsqueda. -- Se recomienda en particular el método de interpolación de Davidon (4.2.7) con:

$$k = |d_k|^{-1} \quad (4.164)$$

en lugar del valor que se había usado.

Puede parecer que se ha aumentado el problema original a una -

doble minimización, lo que sucede es que resulta particularmente sencillo de minimizar $f(\vec{x}_k + \lambda_k \vec{d}_k)$ ya que es posible obtener este mínimo por un método de búsqueda: además solo se mueve un parámetro λ_k y la tendencia puede incluso adivinarse con unos pocos cálculos en una máquina de escritorio.

4.6 Métodos para Optimización Restringida.

4.6.1 Introducción.

Lo que aquí llamamos "métodos" para optimización restringida -- pueden considerarse como "trucos" para emplear métodos de optimización sin restricciones. Ya hemos visto tres métodos en los que pueden introducirse las restricciones: Los multiplicadores de -- Lagrange, el Cálculo de Variaciones y la programación no lineal. Ganaríamos mucho si pudieramos encontrar trucos para emplear en -- este problema los métodos de búsqueda, trucos diferentes a los -- que hemos recomendado: pasar por alto las restricciones y al fi-- nal observar si se cumplen, restringir los dominios de la búsque-- da o simplemente pasar por alto las restricciones confiando en -- nuestra suerte. Ahora no confiaremos en la suerte.

4.6.2 Método de la Proyección del Gradiente.

La idea básica del método, aplicada al problema de minimiza-- ción, es buscar en la dirección en que $f(\vec{x})$ decrece pero conser-- vando esta dirección como tangencial a la frontera de las restric-- ciones activas. Una buena idea desarrollada por Rosen (89).

La dirección queda especificada por:

$$-\tau = -Pg \quad (4.165)$$

g como lo hemos venido usando es el gradiente de la función objetivo y P es la matriz de proyección, se le llama así porque proyecta la dirección de g (máxima tasa de variación de $f(\vec{x})$) en las direcciones complementarias ortogonales de una matriz R . Tal matriz R se define por:

$$R = \begin{bmatrix} g_{11} & \dots & g_{1l} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ g_{m1} & \dots & g_{ml} \end{bmatrix} \quad (4.166)$$

formada por los vectores columna que resultan de transponer:

$$\nabla g_k = [g_{1k}, \dots, g_{mk}] \quad (4.167)$$

Estos vectores son unitarios definiendo:

$$\sum_{k=1}^l \mu_k \nabla g_k = N \vec{\mu} \quad (4.168)$$

si μ_k tiene el valor necesario; es decir, se ajusta μ_k de modo que ∇g_k resulten unitarios. Mediante un procedimiento no mostrado aquí se obtiene la matriz de proyección:

$$P = I - N (N^T N)^{-1} N^T \quad (4.169)$$

Esto resuelve el problema de encontrar una dirección en que decrezca la función objetivo siguiendo una trayectoria tangente a las restricciones activas.

Falta considerar un problema: que el punto de avance no sea no factible durante los cálculos intermedios. Entonces hay que regresar a los puntos en que la solución es factible sin transponer las fronteras impuestas por las restricciones y poder comenzar a avanzar otra vez. La dirección de retroceso está dada por:

$$\Delta = N (N^T N)^{-1} \omega \quad (4.170)$$

$$\omega = N^T N \mu \quad (4.171)$$

El método se completa por un método de búsqueda; por ejemplo, - interpolación cuadrática o cúbica son los más apropiados.

4.6.3 Funciones de Castigo.

Una función de castigo $C(\vec{x})$ se define de tal modo que el problema de minimizar $f(\vec{x})$ sujeta a restricciones sea equivalente - al de minimizar la función no restringida:

$$z' = f(\vec{x}) + C(\vec{x}) \quad (4.172)$$

El método debe su nombre a que si se viola una restricción el castigo es que z' aumente en lugar de disminuir en la dirección de la búsqueda.

Para confinar una función $f(x)$ a un intervalo $[-x_1, x_1]$ se emplea:

$$C(x) = k \left(\frac{x}{x_1} \right)^{2m} \quad k > 0 \quad m \in (\text{enteros positivos}) .$$

La función de castigo puede ser la misma para todas las variables en los intervalos de restricción respectivos. En los problemas de reactores es más común que el intervalo de restricción tenga la forma $x_1 \leq x \leq x_2$ las funciones comúnmente empleadas son:

$$C(x) = k \left[\frac{2x - (x_1 + x_2)}{x_2 - x_1} \right]^{2m} \quad (4.173)$$

$$C(x) = -k \ln \left[\cos \left(\frac{\pi (2x - (x_1 + x_2))}{x_2 - x_1} \right) \right] \quad (4.174)$$

si se hace una prueba con una función sencilla puede observarse lo que se señaló en el primer párrafo. Las funciones en (4.173) y -

(4.174) se pueden generalizar para \vec{x} tomando para cada x_i su do minio restringido particular.

Aunque el tipo de restricción señalado es el más común en nues tro caso, es posible que las restricciones sean del tipo general- en cuyo caso:

$$C(\vec{x}) = \sum_i k_i [g_i(\vec{x})]^{2m} \quad k_i > 0 \quad (4.175)$$

se usará si $g_i(\vec{x}) \geq 0$. Si las restricciones son del tipo:

$$g_i(\vec{x}) = 0 \quad (4.176)$$

se acostumbra emplear:

$$C(\vec{x}) = \sum_i k_i |g_i(\vec{x})| \quad k_i > 0 \quad (4.177)$$

Teóricamente puede usarse ahora cualquier método de optimiza- ción no restringida pero:

1. Los métodos de gradiente no deben usarse porque presentan di- ficultades especiales (Walsh (104)).
2. Los métodos clásicos suelen requerir mucho trabajo numérico, - las soluciones analíticas no son posibles en la mayoría de -- los casos.

Es mejor emplear algún método de búsqueda. Kelley (60) ha desa- rrollado un método para encontrar k_i de modo que se obtenga lo -- buscado; por ejemplo, si el problema es minimizar:

$$z(\vec{x}) = f(\vec{x}) + \sum_i k_i [g_i(\vec{x})]^2 \quad (4.178)$$

puede demostrarse que:

$$\sum_j \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} + 2 \sum_i k_i g_i \frac{\partial g_i}{\partial x_j} \right) \frac{\partial g_r}{\partial x_j} = 0 \quad (4.179)$$

τ toma los mismos valores de i . Las derivadas parciales se evalúan al final de cada iteración resultando un k_i para la siguiente, este se obtiene resolviendo el sistema de ecuaciones lineales (4.179). En general, k_i se va incrementando conforme nos vamos -- aproximando al punto óptimo.

4.6.4 SUMT.

El nombre de este método corresponde a las iniciales en inglés de Técnica Secuencial de Minimización no Restringida. El método -- se debe a Fiacco y Mc Cormick (36) y consiste en reemplazar el problema de minimización restringida por una secuencia de problemas -- no restringidos de minimización. El problema de encontrar el mínimo de $f(\vec{x})$ sujeta a $g_i(\vec{x}) \geq 0$ se reemplaza por la secuencia:

$$z_k(\vec{x}, \tau_k) = f(\vec{x}) + \tau_k \sum_i \frac{\omega_i}{g_i(\vec{x})} \quad k=1,2,\dots \quad (4.180)$$

en la cual $\tau_k > 0, \omega_i > 0$ para toda $k \in i$. El término agregado puede verse como una función de castigo que cambia secuencialmente.

El éxito del método consiste en una elección conveniente de τ_k y ω_i , y una regla es que debe comenzarse a partir de un punto -- factible. Los ω_i son factores fijos que no cambian durante el -- cálculo, la elección se hace según:

$$\frac{\omega_i}{g_i(\vec{x}_i)} = \frac{\omega_{i+1}}{g_{i+1}(\vec{x}_i)} \quad (4.181)$$

escogiendo $\omega_i = 1$. Escoger τ_k no es fácil, una mala elección puede conducir a un gigantesco esfuerzo de cálculo; si se define:

$$p(\vec{x}) = \sum_i \frac{w_i}{g_i(\vec{x})} \quad (4.182)$$

puede escogerse τ_i según:

$$\tau_i = \left[\frac{(\nabla f(\vec{x}_i))^T H^{-1}(\vec{x}_i) \nabla f(\vec{x}_i)}{(\nabla p(\vec{x}_i))^T H^{-1}(\vec{x}_i) \nabla p(\vec{x}_i)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.183)$$

H es la matriz Hessiana de $p(\mathbf{x})$. La ecuación (4.183) procede de un análisis más o menos complejo pero garantiza la elección óptima de τ_i y ya se le tiene ahí.

Los valores siguientes a τ_i no influyen en la eficiencia del método siempre y cuando:

1. τ_i se obtenga de (4.183).
2. Los τ_k vayan decreciendo secuencialmente a partir del valor inicial τ_1 .

El método converge a un mínimo único siempre y cuando:

1. El conjunto $\{\vec{x} : g_i(\vec{x}) > 0\}$ no es vacío.
2. Las funciones $f(\vec{x})$ y $g_i(\vec{x})$ son ambas convexas y doblemente diferenciables.
3. Para cada valor de c $\{\vec{x} : f(\vec{x}) \leq c, x \in \mathbb{R}\}$ está limitado, - aquí R es frontera cerrada de $\{\vec{x} : g_i(\vec{x}) > 0\}$.
4. Para cada $\tau_k > 0$ la función objetivo modificada (4.180) es - convexa uniforme.

Como en los otros casos, la minimización secuencial se efectúa -- por algún método para optimización no restringida hasta que las - iteraciones alcancen un criterio de convergencia.

4.6.5 DFP con restricciones lineales.

El método se basa en el método de optimización no restringida de Davidon-Fletcher-Powell y fué desarrollado por Goldfarb y Lapidus (41) entre otros; nos basaremos en estos autores y nos concretaremos al algoritmo para $f(x) = \frac{1}{2} x^T G x + b^T x + c$.

La idea básica consiste en modificar la matriz Hessiana H_k que define la dirección de búsqueda de tal modo que las restricciones se cumplan idénticamente en toda la trayectoria de búsqueda.

El algoritmo es:

1. Escoger un punto inicial factible.
2. Determinar la dirección de búsqueda:

$$d_k = -H_k g_k \quad (4.184)$$

H_k se determina de:

$$H_{k+1} = H_k + A_k + B_k \quad H_1 = I \quad (4.185)$$

para lo cual:

$$A_k = s_k s_k^T / s_k^T y_k \quad (4.186)$$

$$B_k = H_k y_k y_k^T H_k / y_k^T H_k y_k \quad (4.187)$$

$$s_k = \lambda_k^* d_k \quad (4.188)$$

$$y_k = g_{k+1} - g_k \quad (4.189)$$

$$\lambda = (C^T C)^{-1} C^T g_k \quad (4.190)$$

C^T es la matriz de coeficientes de las restricciones de forma:

$$C^T x \geq b \quad (\text{R. activas}). \quad (4.191)$$

De la forma lineal de las restricciones es de donde el método toma ventaja. Si $d_k = 0$, $\lambda \geq 0$ el método se detendría en la primera iteración puesto que se ha alcanzado el mínimo.

3. La restricción con el valor negativo mayor de λ se relaja mediante cualquiera de las ecuaciones:

$$H_k = H_{k_1} + C C^T / C^2 \quad C_i^T x \geq b_i \quad (4.192)$$

$$H_{k,q-1} = H_{k,q} + \frac{P_{q-1} C_r C_r^T P_{q-1}}{C_r P_{q-1} C_r} \quad (4.193)$$

$$P_{q-1} = I - C_{q-1} (C_{q-1}^T C_{q-1})^{-1} C_{q-1} \quad (4.194)$$

C_{q-1} es la matriz C en la que se ha eliminado la columna r . Se determina entonces si la dirección encontrada modificando H es factible respecto a las restricciones pasivas, solo la dirección de $-g_k$ es la factible. Si esto no sucede se vuelve a determinar H_k con:

$$H_{km} = H_k - H_k C (C^T H_k C)^{-1} C^T H_k \quad (4.195)$$

el subíndice m indica que se han tomado en cuenta m restricciones activas, este se aumenta sucesivamente mientras no se encuentre la dirección factible.

4. Se inicia la búsqueda lineal cuando se ha encontrado la dirección factible, esta se efectúa iterando con:

$$x_{k+1} = x_k + d_k \quad (4.196)$$

5. Si durante la búsqueda se alcanza la frontera de una restric-

ción se modifica \underline{H}_k de nuevo mediante (4.192) ó (4.193). Se regresa a la etapa 2 cuando $\alpha_k = 0$, de otra forma se inicia una nueva búsqueda lineal modificando \underline{H}_k y se repite este paso hasta que se encuentre un mínimo en un punto factible.

6. Cuando se ha logrado un mínimo en la búsqueda lineal se vuelve a modificar \underline{H}_k y se regresa al paso 2. El método termina en dos o tres iteraciones después de que \underline{H}_k factible ha sido determinado; es decir, después de dos o tres veces de regresar al paso 2.

Apéndice 1. Referencias de Programas para Computadora.

Las siguientes fuentes son de extrema utilidad para consultar programas ya probados de Matemáticas Aplicadas: Carnahan et al - (17). Contiene una gran cantidad de programas, de uso general, - en Fortran (IV) útiles en gran variedad de métodos numéricos.

Villadsen y Michelsen (102). Proporciona un paquete completo de subrutinas para solución de ecuaciones diferenciales mediante métodos de aproximación polinomial, en particular métodos de colocación, en lenguaje Fortran IV.

Slinko, M. G.; Hartman, K. "Kybernetische Methoden in der Chemisch- und Chemischen Technologie. Methoden und Programme zur Berechnung Chemischer Reaktoren". Akademie Verlag, Berlín, 1972. Representa la fuente más completa de programas para cálculo de Ingeniería de Reactores. Lenguaje Algol.

Caraccioli, A. M.; Guerrero, J. "Clasificación de Programas de Biblioteca". CSC. UNAM, 1977. Proporciona una cantidad enorme de subrutinas de Biblioteca aplicadas a las matemáticas en todas sus ramas. Se emplean varios lenguajes y sublenguajes.

Crowe et al (21). Es un texto básico para aprender los fundamentos de la simulación digital de plantas químicas.

Kuester, J.L.; Miz, J.H. "Optimization Techniques with Fortran". McGraw-Hill, 1976. Programas para el Capítulo IV.

Apéndice 2. Referencias Bibliográficas.

1. Adler, R. J.; Hovorka, R.B. Preprint 3, Second Joint Automatic Control Conference. Denver, Colorado, 1961.
2. Amundson, N.R. "Mathematical Methods in Chemical Engineering. Vol. I". Prentice Hall, USA, 1966.
3. Amundson, N.R.; Aris, R. "Mathematical Methods in Chemical -- Engineering. Vol. II". Prentice Hall, USA, 1969.
4. Amundson, N.R. Contr. Eng, 4, 166 (1957).
5. Aris, R. Proc. Roy. Soc. A 245, 268 (1958)
6. Aris, R. "The Mathematical Theory of Diffusión and Reaction - in Permeable Catalysts, Vols. I, II. "Clarendon, Oxford, 1975
7. Aris, R.; Varma, A. En ref. 64.
8. Barkelew, C.H. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 55 (25), 37 (1959).
9. Beek, J. Adv. Chem. Eng. 3, 303 (1962)
10. Bellman, R. "Stability Theory of Differential Equations". McGraw Hill, New York, 1953.
11. Berger, J.S.; Perlmutter, D.D. Chem. Eng. Sci. 20, 147 (1965)
12. Bilous, O.; Amundson, N.R. A.I.Ch. E.J. 1, 513 (1955); 2, 117 (1956).
13. Bird, 2.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. "Fenómenos de - -- transporte". Reverté, España, 1964.
14. Boyce, W.E.; Diprima, R.C. "Ecuaciones Diferenciales y problemas con Valores en la Frontera". Limusa, México, 1975.
15. Carberry, J.J. "Chemical and Catalytic Reaction Engineering".

Mc Graw-Hill, USA, 1976.

16. Carberry, J.J. Ind. Eng. Chem. 56 (11), 39 (1964).
17. Carnahan, B.; Luther, H.H.; Wilkes, J.O. "Applied Numerical - Methods". John Wiley & Sons, USA. 1969.
18. Coxeter, H.S.M. "Fundamentos de Geometría". Limusa-Wiley, México, 1971.
19. Craggs, J.W. "Cálculo de Variaciones". Limusa, México, 1975.
20. Crider, J.E.; Foss, A.S. A.I.Ch.E.J. II, 1012 (1965).
21. Crowe, c.m.; Hamielec, A.E.; Hoffman, T.W.; Jhonson, A.I.; -- Woods, D.R.; Shannon, P.T. "Chemical Plant Simulation". Prentice Hall, USA, 1971.
22. Curl, R. L. A.I.Ch.E.J. 9, 175 (1963).
23. Cha, L.C.; Fan, L.T. Can J. Chem. Eng. 41, 60 (1963).
24. Chiang, D.; Cholette, A. Can. J. Chem, Eng. 48, 286 (1970).
25. Cholette, A.; Cloutier, D. Can. J. Chem. Eng. 37, 105 (1959).
26. Churchill, R.V. "Operational Mathematics". Mc Graw-Hill, USA, 1972.
27. Danckwerts, P.V. Chem. Eng. Sci. 2, 1 (1953).
28. Dantzig, G.B. "Linear Programming and Extensions". Princeton University Press, New Jearsey, 1963.
29. Davidon, W.C. A.E.C. R. D. Report Anl-5990 (Rev.), 1959.
30. Denbigh. K.G. "Teoría del Reactor Químico". Alhambra, España, 1968.
31. Denbigh, K.G. Trans. Faraday Soc. 40, 352 (1944).
32. Eldridge, J.W.; Piret, E.L. Chem. Eng. Prog. 46, 290 (1950).

33. Ergun, S. Chem. Eng. Prog. 48, 89 (1952).
34. Fair, J.R.; Rase, H.F. Chem. Eng. Prog. 50, (8) (1954).
35. Fan, L.T.; Chen, M.S.K.; Ahn, Y.K.; Wen, W.y. Can. J. Chem.--
Eng. 47, 141 (1969).
36. Fiacco, A.V.; McCormick, G.P. Management Sci. 10, 34 (1964).
37. Finlayson, B.A. Chem. Eng. Sci. 26, 1081 (1971).
38. Fletcher, R.; Reeves, C.M. The Computer Journal 7, 149 (1964).
39. Froment, G.F. Ind. Eng. Chem. 59, 18 (1967).
40. Gear, C.W. Proc. IFIPS Conf., 1968, p. A81.
41. Goldfarb, D.; Lapidus, L. Ind. Eng. Chem. Fund. 7, 142 (1968)
42. Griffith, R.E.; Stewart, R.A. Management. Sci. 7, 379 (1961).
43. Hamming, R.W. "Numerical Methods por Scientists and Engineers"
. Mc Graw-Hill, USA, 1962.
44. Harriot. P. "Process Control". Mc Graw-Hill, USA. 1964.
45. Hawley, S. En ref. 64.
46. Henrici, P. "Discrete Variable Methods in Ordinary Diferen- -
tial Equations". Wiley, New York. 1962.
47. Himmelblau, D.M.; Bischoff, K.B. "Análisis y Simulación de --
Procesos". Reverté, España, 1976.
48. Hlavacek, V. Ind. Eng. Chem. 62 (7), 9 (1970).
49. Hlavacek, V.; Hofmann, H. Chem. Eng. Sci. 25, 173 (1970).
50. Hlavacek, V.; Marek, M. Chem. Eng. Sci. 21, 501 (1966).
51. Hlavacek, V.; Votruba, J. En red. 64.
52. Hooke, R.; Jeeves, T.A.J. Assn. for Computer Machinery 8, 212
(1961).

53. Hougen, O.A.; Watson, K.M. "Chemical Process Principles. Part Three: Kinetics and Catalysis". John Wiley Sons, USA, - - 1947.
54. Hulburt, H.M.; Katz, S. Chem. Eng. Sci. 19, 555 (1964).
55. Jackson, R. Chem. Eng. Sci. 21, 241 (1966).
56. Jhonstone, F.; Thring, J.M. "Pilot Plants and Scale-up Methods in Chemical Engineering". Mc Graw-Hill. New York, 1957.
57. Jones, R.W. Chem. Eng. Prog. 47, 46 (1951).
58. Krambeck, F.J.; Katz, S.; Shinnar, R. Ind. Eng. Chem. Fund. 6, 276 (1967).
59. Kramers, H.; Westerterp, K.R. "Elements of Chemical Reactor-Design and Operation." Academic Press, USA. 1963.
60. Kelley, H.J. "Optimization Techniques" (Ed. G. Leitmann). -- Academic Press, New York, 1962.
61. Kreft, A.; Zuber, A. Chem. Eng. Sci. 33, 1471 (1978).
62. Kucanov, L.I.; Pismen, L.M. Theor. Found. Chem. Techn. 1, -- 374 (1967).
63. Lapidus, L. "Digital Computation for Chemical Engineers". Mc Graw-Hill, USA, 1967.
64. Lapidus, L.; Amundson, N.R. "Chemical Reactor Theory". Prentice Hall, USA, 1977.
65. Lapidus, L.; Padmanabhan. L. En Ref. 64.
66. Levenspiel, O. "Chemical Reaction Engineering". John Wiley & Sons, USA, 1972.
67. Levenspiel, O.; Bischoff, K.B. Advan. Chem. Eng. 4, 95 (1963).

68. Levic, V.G.; Pismen, L.M.; German, E.D. Theor. Fund. Chem. - Techn. 1, 336 (1967).
69. Lin, Y.H.; Kinnen, E.; Friedly, J.C. Chem. Eng. Sci. 31, 263 (1976).
70. Luss, D. En ref. 64.
71. Lyapunov, A. "Probleme General de la Stabilité du Movemente". Ann. Math. Studies, Princeton, N. J., 1949.
72. Mason, D.R.; Piret, E.L. Ind. Eng. Chem. 42, 817 (1950).
73. Mason, D.R.; Piret, E.L. Ind. Eng. Chem. 43, 1210 (1951).
74. Mc Cabe, W.L.; Smith, J.C. "Unit Operations of Chemical Engiⁿneering". Mc Graw-Hill, USA. 1976.
75. Mc Greavy, C.; Naim, H.M. Can. J. Chem. Eng. 55, 326 (1977).
76. Mc Guire, M.L.; Lapidus, L. A.I.C.H.E.J. 11, 85 (1965).
77. Miller, J.; Freund, J. "Probabilidad y Estadística para In--genieros". Reverté, México, 1975.
78. Milne, W.E. "Numerical Solution of Differential Equations".- John Wiley & Sons, USA, 1953.
79. Nagel, G.; Adler, R. Chem. Techn. 23, 335 (1971).
80. Naor, P.; Shinnar. R. Ind. Eng. Chem. Fund. 2, 278 (1963).
81. O'Neill, B. "Elementos de Geometría Diferencial". Limusa-Wi-ley, México, 1972.
82. Perkins, T. K.; Rase, H.F. Chem. Eng. Prog. 52(3): 105-M - - (1956).
83. Perlmutter, D. "Stability of Chemical Reactors". Prentice -- Hall, USA. 1969.

84. Powell, M.J.D. The Computer J. 5. 147 (1962).
85. Rajadhyaksha, R.A.; Vasudeva, K.; Doraiswamy, L.K. Chem. Eng. Sci. 30, 1399 (1975).
86. Ray, W.H.; Laurence, R.L. En ref. 64.
87. Robichaud, E.S. Chem. Eng. Sci. 14, 189 (1970).
88. Roemer, M.H.; Durbin, L.D. Ind. Eng. Chem. Fund. 6, 121(1967)
89. Rosen, J.B. J. Soc. Indust. Appl. Maths. 8, 181 (1960); 9, 514 (1961).
90. Schechter, R.S. "The Variational Method in Engineering". McGraw-Hill, USA, 1967.
91. Scheid, F. "Análisis Numérico". Mc. Graw-Hill, México, 1972.
92. Seinfeld, J.H.; Lapidus, L. "Mathematical Methods in Chemical Engineering. Vol. III. "Prentice Hall, USA. 1974.
93. Smith, J.M. "Ingeniería de la Cinética Química". CECSA, México, 1977.
94. Sokolnikoff, I.S. "Análisis Tensorial". Limusa-Wiley, México, 1976.
95. Spendley, W.; Hext, G.R.; Himsforth, F.R. Technometrics 4, - 441 (1962).
96. Spiegel, M.R. "Cálculo Superior". Mc Graw-Hill, México, - - 1976.
97. Spielman, L.A.; Levenspiel, O. Chem. Eng. Sci. 20, 247 (1965) .
98. Strangeland, B.E.; Foss, A.S. Ind. Eng. Chem. Fund. 9, 38 - (1970).

99. Van der Laan, E.T. Chem. Eng. Sci. 7 , 187 (1957).
100. Van der Laan, E.T. Chem. Eng. Sci. 7, 187 (1958).
101. Van Heerden, c. Ind. Eng. Chem. 45, 6, 1242 (1953).
102. Villadsen, J.; Michelsen, M.L. "Solution of Differential -- Equation Models By Polynomial Aproximation". Prentice Hall, - USA, 1978.
103. Walas, S.M. "Reaction Kinetics for Chemical Engineers". Mc Graw-Hill, USA, 1959.
104. Walsh, G.R. "Methods of Optimization". John Wiley & Sons, England, 1975.
105. Warden, R.B.; Aris, R.; Amundson, N.R. Chem. Eng. Sci. 19, - 149 (1964).
106. Wilhelm, R. H. Pure Appl. Chem. 4, 403 (1962).
107. Wolff, P. Econometrica 27, 382 (1959).
108. Young, L.C.; Finlayson, B.A. Ind. Eng. Chem. Fund. 12, 412 - (1973).
109. Zwietering, Th. N. Chem. Eng. Sci. 9, 1(1959); 11, 1 (1959).
110. Aris, R.; Amundson, N. R. Chem. Eng. Sci. 7, 121 (1957).

Apéndice 3. Nomenclatura.*

- A concentración de la especie A.
- B concentración de la especie B.
- C concentración del componente clave, parámetro de coalescencia.
- Cp capacidad calorífica a presión constante.
- D coeficiente de difusividad de masa.
- E RTD, Energía de activación, estado estacionario (S.).
- F flujo volumétrico, caída de presión por unidad de longitud.
- G masa velocidad, función de transferencia.
- H matriz Hessiana, Hamiltoniano, coeficiente adimensional de - -
transferencia de calor.
- Dh calor de reacción.
- I función de distribución interna de edades, función de Bessel-
modificada de segunda clase.
- J grado de Segregación, función de Bessel de la. clase
- K constante de equilibrio, ganancia proporcional.
- L longitud de reactor tubular, parámetro geométrico de ϕ .
- P perímetro, probabilidad.
- Pn polinomio.
- Q calor.
- R velocidad de reacción, constante de la ley del gas ideal.
- S término de fuente
- T temperatura
- U función generalizada, coeficiente de transferencia de calor

* Ver las notas de la Introducción.

- v volumen.
- a área específica de un catalizador.
- c catalizador (S).
- cr valor crítico (S).
- d diámetro del reactor (r), diámetro de partícula (p).
- e error
- f factor de fricción, función objetivo, "fluído global" (S)
- g. función de transferencia, restricciones.
- h coeficiente de transferencia de calor, "calor" (S)
- r constante de velocidad de reacción, coeficiente de conductividad térmica.
- rg coeficiente de transferencia de masa.
- m masa (S). valor máximo (S).
- n orden de reacción.
- o valor inicial (S).
- p probabilidad, presión parcial.
- q cantidad en unidades de masa.
- r velocidad de reacción, coordenada radial
- s "subíndice" en (S).
- t tiempo.
- u Variable de control.
- v velocidad lineal.
- w frecuencia, flujo volumétrico, refrigerante (S).
- x conversión.

x, y, z	coordenadas cartesianas
z	coordenada axial (longitudinal).
Γ	función gamma
Δ	incremento
∇	operador nabla
\mathcal{L}	función de intensidad
Π	presión total, multiplicatoria (con subíndices).
Ω	parámetro para criterio de estabilidad.
α	coeficiente estequiométrico.
β	aumento adiabático de temperatura
γ	número de Arrhenius
δ	función delta de Dirac, variación, incremento de moles.
ϵ	porosidad del catalizador, exceso de reactivo.
η	factor de efectividad.
θ	tiempo medio de residencia
λ	frecuencia media por paso, multiplicador de Lagrange.
μ	momentos, viscosidad.
ρ	densidad
σ^2	variancia
τ	tiempo
ϕ	módulo de Thiele
c.s.t.r.	Reactor tipo tanque agitado con flujo continuo.
p.f.t.r.	Reactor tubular con flujo de pistón
f.b.c.r.	Reactor catalítico de lecho fijo.
e.d.o.	Ecuación diferencial ordinaria.

e.d.p. Ecuación en derivadas parciales.

(Se usan tanto en singular como en plural).

m.w.d. Distribución de pesos moleculares.

L transformada de Laplace

Bi No. de Biot

Bo No. de Bodenstein.

Da No. de Damkohler.

Pe No. de Peclet.

Re No. de Reynolds.

Pr No. de Prandtl.

Sc No. de Schmidt.

St No. de Stanton.