

00579

3

rej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SIMULACION DE REACTORES
GAS-LIQUIDO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

P R E S E N T A

EDUARDO SALVADOR PEREZ CISNEROS

MEXICO, D.F.

1991

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1. MODELAMIENTO DE REACTORES GAS-LIQUIDO	
A) MODELANDO UN REACTOR	12
A.1) ECUACIONES FUNDAMENTALES	13
B) MODELO DE UN REACTOR GAS-LIQUIDO TIPO CSTR	16
B.1) PLANTEAMIENTO DEL MODELO	17
B.2) BALANCE DE MATERIA MACROSCOPICO	20
B.3) BALANCE DE MATERIA DIFERENCIAL	21
C) MODELO DE UN REACTOR GAS-LIQUIDO TIPO COLUMN A EMPACADA	25
C.1) PLANTEAMIENTO DEL MODELO	26
C.2) BALANCE DE MATERIA MACROSCOPICO	28
C.3) BALANCE DE MATERIA DIFERENCIAL	29
NOMENCLATURA	34
REFERENCIAS	37
CAPITULO 2. TRANSFERENCIA DE MASA EN REACTORES GAS-LIQUIDO	
A) ABSORCION FISICA	39
A.1) EL MODELO DE LA PELICULA	40
A.2) MODELOS DE RENOVACION SUPERFICIAL	40
A.3) COMENTARIOS SOBRE EL USO DE LOS MODELOS	42
B) TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCION QUIMICA	44
B.1) REACCION MUY LENTA EN EL SEN O DEL LIQUIDO	48
B.2) REACCION LENTA EN EL SEN O DEL LIQUIDO	50
B.3) REACCION MODERADAMENTE RAPIDA	51
B.4) REACCION RAPIDA EN LA PELICULA	52
B.5) PARAMETRO DE CONVERSION EN LA PELICULA	57
SIGNIFICADO DEL NUMERO DE HATTA	
C) SOLUBILIDAD Y DIFUSIVIDAD DE GASES EN LIQUIDOS	58

C.1) SOLUBILIDAD DE GASES EN LIQUIDOS	60
C.1.1) NO-ELECTROLITOS	60
C.1.1) ELECTROLITOS	65
C.2) DIFUSIVIDAD EN LIQUIDOS	70
C.2.1) NO-ELECTROLITOS	70
C.2.2) ELECTROLITOS	74
NOMENCLATURA	76
REFERENCIAS	79

CAPITULO 3. SOLUCION NUMERICA Y SIMULACION

A) METODOS DE DISCRETIZACION	82
A.1) NATURALEZA DE LOS METODOS NUMERICOS	82
A.2) EL CONCEPTO DE DISCRETIZACION	83
A.3) LA ESTRUCTURA DE LAS ECUACIONES DE DISCRETIZACION	84
B) METODOS PARA FORMULAR LAS ECUACIONES DE DISCRETIZACION	85
B.1) FORMULACION POR SERIES DE TAYLOR	85
B.2) FORMULACION VARIACIONAL	87
B.3) FORMULACION POR RESIDUOS PESADOS	88
B.4) FORMULACION POR VOLUMEN DE CONTROL	90
C) METODO DE COLOCACION ORTOGONAL	91
C.1) CONCEPTOS FUNDAMENTALES	91
C.1.1) POLINOMIOS ORTOGONALES	94
C.1.2) POLINOMIOS ORTOGONALES CLASICOS	98
C.1.3) CUADRATURA GAUSSIANA	104
C.2) TECNICAS DE FUNCION PRUEBA	110
C.3) PUNTOS DE COLOCACION	113
C.4) METODOS DE COLOCACION	119
D) BREVES COMENTARIOS SOBRE LA SOLUCION DE ECUACIONES ALGEBRAICAS NO-LINEALES	124
E) ALGORITMOS DE SOLUCION Y SIMULACION	127
E.1) DISCRETIZACION DEL MODELO CSTR	128
E.1.1) ALGORITMO DE SOLUCION DEL MODELO CSTR	131
E.2) DISCRETIZACION DEL MODELO DE COLUMNA EMPACADA	134

E.2.1) ALGORITMO DE SOLUCION DEL MODELO DE COLUMNA EMPACADA	137
NOMENCLATURA	141
REFERENCIAS	145
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION	
A) MODELO CSTR	147
A.1) ANALISIS PARAMETRICO	147
A.2) APLICACION A LA CLORACION DE N-DECANO	160
B) MODELO DE COLUMNA EMPACADA	163
B.1) ANALISIS PARAMETRICO	164
B.2) APLICACION A LA ABSORCION DE CO ₂ EN SOLUCIONES DE MONO-ETANOLAMINA	166
REFERENCIAS	200
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	
A) MODELO CSTR	201
B) MODELO DE COLUMNA EMPACADA	203
C) METODO DE COLOCACION ORTOGONAL	204
APENDICES	
A) PROGRAMA CSTR	
B) PROGRAMA PACKED	
C) SUBROUTINAS COLORT	

INTRODUCCION

Al cursar la materia de fenómenos de transporte en la maestría, desde mi punto de vista, estudiar la esencia de la Ingeniería Química, quede ampliamente sorprendido de la potencialidad de esta área. Aprender fenómenos de transporte, es tener la posibilidad de experimentar la agradable sensación de poder manipular procesos tan complicados, como la transferencia de masa en reactores o muy simples como es el cálculo de la potencia de una bomba. El poder realizar balances de materia, energía y momentum de manera diferencial de algún proceso y después integrarlo para llevarlo al mundo macroscópico, es tener la posibilidad de sentirse parte constitutiva y creadora de este mundo. Los Ingenieros Químicos no debemos desaprovechar esta oportunidad que nos brindan los fenómenos de transporte.

Profundizando en este tópico, sin embargo, me di cuenta de que la segunda fase de la experiencia es resolver las ecuaciones diferenciales que resultan de los balances diferenciales sobre el fenómeno a estudiar. En esta parte es donde muchos Ingenieros tenemos problemas. Es raro encontrar Ingenieros con el suficiente conocimiento matemático para resolver la gama de ecuaciones diferenciales que nos presentan los fenómenos de transporte, esto es debido, en parte, a una mala formación matemática a nivel licenciatura ("para que estudiar matemáticas si nunca las vas a aplicar ...") y también por la "satanización" social de esta rama del conocimiento. Mi caso no fué la excepción, no obstante, decidí aprender a resolver ecuaciones diferenciales. Por fortuna encontré textos muy apropiados para esta encomienda, uno de ellos escrito por

Ingenieros Químicos, el excelente texto de Marshall y Pigford,¹ el cual, además de dar los requerimientos matemáticos necesarios, nunca se desliga del problema físico. Posibilitado para resolver algunas ecuaciones diferenciales con técnicas analíticas, sentí cierta insatisfacción debido a que los modelos matemáticos que podía resolver estaban muy simplificados. De esta forma, concebí que para resolver modelos más realistas era necesario avanzar hacia otra rama de las matemáticas; los métodos numéricos. Aunado a esto, fué necesario aprender y dominar lo referente a lenguajes de programación y técnicas computacionales, y es así, como encontré esta fabulosa unidad de conceptos: Modelo Matemático-Métodos Numéricos-Computación, los cuales se han convertido en una poderosa herramienta de cálculo y predicción denominada *simulación*. En este sentido, quisiera centrar esta introducción en los conceptos involucrados en la simulación, para posteriormente pasar a explicar como se han aplicado en el presente trabajo, y de esta manera ubicarnos en el tema lo suficiente para comprenderlo en su totalidad.

En los problemas de simulación, la construcción del modelo matemático es una de las etapas más complicadas y de mayor responsabilidad. La experiencia muestra que en muchos casos la elección correcta del modelo, significa resolver más de la mitad del problema. Para que la simulación sea exitosa, es de enorme importancia la comprensión del problema, es decir, que se tengan los conocimientos suficientes sobre el fenómeno a estudiar y además alguna experiencia de aplicación de los métodos matemáticos en el ámbito de investigación.

El modelo matemático nunca es idéntico al fenómeno que se

¹ Marshall, W. R. y Pigford, R. L., The Application of Differential Equations to Chemical Engineering Problems, University of Delaware Press Newark (1947).

considera, no transmite todas sus propiedades y particularidades. Basado en simplificaciones e idealizaciones, el modelo es la descripción aproximada del fenómeno. Por esta razón, los resultados que se obtienen al analizar el modelo siempre tienen respecto de éste, carácter aproximado. Su precisión está determinada por el grado de correspondencia, semejanza adecuada entre el modelo y el fenómeno. La precisión y fiabilidad de los resultados es uno de los problemas más delicados de las matemáticas aplicadas. Este problema se resuelve de la forma más sencilla, cuando las leyes que determinan la conducta y propiedades del fenómeno son bien conocidas y existe una gran experiencia práctica de su aplicación. Entonces, *a priori* (antes del experimento, aquí antes de resolver el problema matemático) es posible apreciar la exactitud de los resultados que genera el modelo.

Una situación más complicada surge cuando nuestros conocimientos sobre el fenómeno que estudiamos son insuficientes. En tal caso, al construir el modelo matemático, es necesario hacer suposiciones adicionales que tienen carácter de *hipótesis*. Las deducciones obtenidas como resultado de la investigación de dicho modelo hipotético tienen carácter convencional con relación al fenómeno que se estudia. Para él, son ellas justas en el grado en que son correctas las suposiciones iniciales. Para su verificación es preciso comparar los resultados de la investigación del modelo con toda la información que se posee acerca del fenómeno que se estudia. El grado de aproximación de los datos calculados y experimentales permite juzgar sobre la calidad del modelo hipotético, acerca de si las suposiciones iniciales son correctas o erróneas.

Así, el problema de la posibilidad de aplicación de cierto modelo matemático para el estudio del fenómeno, no es puramente matemático y no puede ser resuelto sólo por métodos matemáticos. El criterio fundamental de veracidad es el experimento, la práctica en el sentido más amplio de la palabra. El criterio de la práctica permite comparar diversos modelos hipotéticos y de ellos elegir aquel que es el más sencillo y que, al mismo tiempo, en los márgenes de

precisión requerida, reproduce correctamente las propiedades del fenómeno.

De esta forma, podemos decir que nuestra estimación del modelo matemático no es absoluta: " el modelo sirve o no sirve ". El análisis nos proporciona la posibilidad de establecer para el modelo las condiciones de aplicación, ligandolas con la gama de variación de parámetros del problema y la precisión requerida. Por otra parte, es claro que los modelos matemáticos permiten reducir la investigación de un fenómeno real " no matemático " a la resolución de un problema matemático, dando así la posibilidad de emplear para su estudio el aparato matemático, perfectamente elaborado, en conjunción con toda la maquinaria de cómputo.

La elaboración del modelo del fenómeno a estudiar permite plantear el problema de su estudio como matemático. Después de ello, surge la segunda etapa de la investigación, esto es, la búsqueda del método de resolución del problema matemático planteado. Con frecuencia en matemáticas se tropieza con problemas cuya solución no se consigue obtener en forma de una fórmula que ligue las magnitudes buscadas con las prefijadas. Al hablar de tales problemas decimos que no se resuelven en forma explícita. Para resolverlos se tiende a hallar cierto proceso infinito que converja hacia la solución buscada. Si dicho proceso está indicado realizando cierto número de pasos y cesando después los cálculos (no pueden continuarse infinitamente), obtenemos la solución aproximada del problema. Este proceso está ligado con la realización de cálculos de acuerdo con un riguroso sistema de reglas que se prefija en función del carácter del proceso y recibe el nombre de *algoritmo*.

El problema de aplicación de los algoritmos en los que se emplea un proceso infinitamente convergente, no consiste en el carácter aproximado de la solución, sino en el gran volumen de cálculos necesarios. No es casual que tales algoritmos suelen ser llamados de cálculo y los métodos para resolver problemas matemáticos, basados en ellos, *métodos numéricos*. La extensa aplicación de los algoritmos de

cálculo ha sido posible gracias a las computadoras. Hasta la aparición de éstas, los métodos numéricos se empleaban rara vez y debido a la extremada laboriosidad de los cálculos manuales, sólo en casos relativamente sencillos.

Existe una diversidad de métodos numéricos, estos en realidad dependen del problema al que se les aplique, así encontramos que hay métodos numéricos para la solución de ecuaciones algebraicas, diferenciales, de optimización, etc. Es importante notar que muchos de los algoritmos de cálculo son iterativos, esto es, realizan cálculos repetitivos hasta alcanzar una solución satisfactoria.

Una vez que se han establecido claramente las reglas para la solución del modelo, es necesario llevar este proceso a la computadora. En este paso, es de vital importancia conocer o tener alguna experiencia en lenguajes de programación y sistemas operativos para las computadoras. Al realizar una simulación de algún proceso es necesario que esta sea económica (en el sentido de tiempo de cómputo) y eficiente (que siempre deberá tender a converger). De este modo, la elección del lenguaje de programación está basado en satisfacer estos requerimientos. Existen una variedad de lenguajes de programación, desde los más simples como BASIC (Beginners All-Purpose Symbolic Instruction Code) clasificados de alto nivel debido a su parecido con el diálogo humano, hasta los de bajo nivel como el lenguaje C y ensamblador. Entre esta gama de lenguajes de programación se debe seleccionar el más adecuado, sin embargo, ya que una simulación tiene que ver necesariamente con cálculos numéricos es requisito elegir un lenguaje que considere rapidez de cálculo y precisión, en este sentido el lenguaje BASIC es de antemano descartado debido a su lentitud de ejecución y además a su excesiva generación de códigos, de este modo, los lenguajes FORTRAN-77 (FORMula TRANslation), PASCAL y C suelen ser los más adecuados. Cabe aclarar que en este caso no estamos hablando de lenguajes orientados a la programación lógica como PROLOG o LISP, sino más bien de los lenguajes que generan los archivos base con los cuales estos se pueden agrupar y así generar un

simulador con características de decisión.

Aunado a esta elección del lenguaje, debe tenerse en mente la capacidad del sistema de cómputo con que se cuenta. A partir del boom de las computadoras personales en los años 70, la generación de software para estos sistemas ha crecido en forma indiscriminada, de tal manera que al realizar una simulación casi siempre se está pensando en su compatibilidad con las computadoras personales. No obstante, esto no es una regla general, ya que existen problemas que requieren una gran capacidad de memoria y es necesario programar para una versión mini o macro computadoras.

Estariamos mintiendo si dijéramos que gran parte de la capacidad actual de resolución de problemas no es debido a las computadoras. En la actualidad, el investigador, al construir el modelo matemático, ya no tiende a crear considerables simplificaciones que antes eran necesarias para obtener la solución en forma explícita. Ante todo su atención está dirigida a tomar correctamente en consideración todas las más importantes peculiaridades del fenómeno a estudiar y reflejarlas en el modelo matemático. Después de establecer el modelo, surge el problema de confeccionar el algoritmo de resolución del correspondiente problema matemático y de realizarlo en la computadora. Así, las computadoras han hecho variar la actitud ante la aplicación de las matemáticas como método de investigación. Hoy día, las computadoras son uno de los factores determinantes del progreso científico. Su empleo favorece el desarrollo acelerado de las ramas rectoras de la economía, abre posibilidades, nuevas en principio, para el diseño de complicados sistemas reduciendo considerablemente los plazos de su creación y puesta en explotación en la producción, asegura la elección de los regímenes óptimos de los procesos tecnológicos de producción, crea las condiciones para el perfeccionamiento de la administración y elevación de la productividad del trabajo. Si, por regla, en el proceso de producción las máquinas tomaron sobre sí las funciones físicas del hombre en el proceso de producción, las computadoras ampliaron sus posibilidades

intelectuales en las actividades mentales. Son uno de los importantes factores de conversión de las ciencias en la fuerza directamente productiva de la sociedad.

Gracias a las computadoras transcurre un intenso proceso de matematización no sólo en las ciencias naturales, sino también de las ciencias sociales; importante valor ha adquirido la aplicación de los métodos matemáticos en la economía. Los modelos matemáticos empiezan a utilizarse extensamente en química, geología, biología, medicina, psicología, etc. e incluso se presta gran atención a la preparación de cuadros altamente calificados capaces de realizar las enormes posibilidades que ofrece la utilización eficaz de las computadoras. Todo esto confirma la opinión de Carlos Marx,² quien consideraba que: "las ciencias sólo alcanzan la perfección cuando consiguen hacer uso de las matemáticas".

En el presente trabajo hacemos uso de los conceptos vertidos anteriormente en la simulación de reactores gas-líquido. Este tipo de reactores es utilizado ampliamente en la industria química para llevar a cabo diversos procesos de reacción gas-líquido como por ejemplo; lavado de gases (eliminación de gases contaminantes del proceso como CO_2 y H_2S) y manufactura de productos puros (producción de HNO_3 , H_2SO_4 , etc.). La selección, diseño y comportamiento de este tipo de reactores está determinado por su hidrodinámica y dispersión axial, transferencia de masa y calor, y la cinética de la reacción. Aún cuando este tipo de reactores es sumamente importante a nivel industrial, poco se ha hecho por estudiar a fondo su comportamiento.

El objetivo del presente trabajo es realizar un análisis detallado del fenómeno de transferencia de masa con reacción química en dos tipos de reactores gas-líquido: el modelo de tanque continuo agitado (CSTR) y el modelo de columna empacada. De esta forma, los

² Tjonov, A. y Kostomarov, D., Conferencias de Introducción a las Matemáticas Aplicadas, Editorial MIR (1987).

balances de materia se han desarrollado a un nivel macroscópico (alrededor del reactor) y diferencial, esto es, tomando en cuenta el fenómeno de transferencia de masa interfacial, además de considerar la cinética de la reacción.

Por otro lado, las ecuaciones diferenciales resultantes de estos balances se han resuelto mediante la técnica de colocación ortogonal, la cual forma parte de los métodos denominados de "función prueba" para la solución de ecuaciones diferenciales. Esta técnica no es nueva (1940), sin embargo, como todos los métodos de discretización, tiene un auge importante con el devenir del avance computacional.

Para lograr el objetivo de este trabajo se propuso el siguiente esquema:

En el capítulo 1 se presentan los modelos matemáticos de los reactores gas-líquido, esto es, los balances de materia macroscópico y diferencial del modelo CSTR y el de columna empacada. Además de presentar un análisis detallado de las simplificaciones involucradas en cada modelo, se muestra una sección donde se estudian las ecuaciones fundamentales para el modelamiento de reactores en general.

En el capítulo 2 presentamos lo concerniente a la transferencia de masa con reacción química. En este capítulo se analizan las principales variables que afectan al fenómeno y también se hace una breve discusión de los modelos interfaciales de transferencia de masa. Por otro lado, se hace un estudio sobre la problemática en los modelos de solubilidad y difusividad en líquidos. El resultado del análisis en este capítulo es la determinación de los parámetros más importantes en el fenómeno y qué peso deben tener en la simulación.

El capítulo 3 trata lo relacionado con la solución numérica de las ecuaciones diferenciales y los algoritmos de simulación. En este capítulo se hace una breve revisión de los métodos de discretización para la solución de ecuaciones diferenciales, además se trata en detalle los fundamentos del método de colocación ortogonal y su aplicación misma en la solución de esquemas de reacción presentando

ejemplos ilustrativos. Por otro lado, se plantean algunos comentarios sobre la solución de sistemas de ecuaciones algebraicas no-lineales y finalmente se presentan los algoritmos seguidos para la simulación.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de la simulación. Primeramente se presentan los resultados de los análisis paramétricos en los dos tipos de reactores. Después se presentan los resultados de aplicaciones específicas; cloración del n-decano para el modelo CSTR y la absorción de CO_2 en soluciones de mono-etanol-amina (MEA) para una columna empacada. El análisis paramétrico se llevo a cabo considerando las observaciones del capítulo 2. La exposición de resultados se hace a través de gráficas y tablas.

El capítulo 5 comprende las conclusiones del trabajo. La presentación de estas conclusiones se hace considerando tres partes: modelo CSTR, modelo de columna empacada y el método de colocación ortogonal.

Finalmente, se presenta una serie de apéndices que contienen los listados de los programas de computadora de la simulación en lenguaje FORTRAN 77. El objetivo de presentar estos listados es el sincero pensamiento de que, cualquier persona que desee involucrarse en este maravilloso tema, tenga como apoyo esta pequeña contribución en torno a la simulación de reactores gas-líquido.

MODELAMIENTO DE REACTORES GAS - LIQUIDO

Para la mayoría de los Ingenieros el término *modelar* implica utilizar el comportamiento de un sistema para simular (es decir, permitir la predicción de) el comportamiento de un sistema distinto. Sin embargo, la entidad usada como "modelo" puede variar ampliamente. En algunos casos, "modelos" de aeronaves o automóviles son colocados en túneles de viento y sujetos a pruebas controladas. En otros casos, se manipulan ecuaciones matemáticas por técnicas analíticas o a través de métodos numéricos utilizando calculadoras o computadoras, para dar los mismos resultados de simulación.

En estas situaciones las ecuaciones mismas son vistas como el "modelo"; y la "simulación" es la manipulación de estas ecuaciones que generan números que nos indican el comportamiento de un proceso. Esta perspectiva, algo restringida, es considerada para evitar la confusión que ha sido una parte tradicional en la jerga técnica alrededor de la palabra *modelar*.

En nuestro caso estamos particularmente interesados en modelos que contienen derivadas, debido a que ellas tienden a representar sistemas físicos complicados en una forma condensada y proveen un panorama más realista de la simulación para un amplio rango de condiciones. Como consecuencia de esto, se requiere del conocimiento de métodos numéricos eficientes para la solución de estas ecuaciones diferenciales.

En particular, la simulación de reactores juega un papel muy

importante en la Ing. Química, tanto a nivel industrial como en la docencia e investigación. En la industria, muchas ocasiones el corazón del proceso es un reactor, por lo tanto es imprescindible contar con un simulador que sea capaz de predecir el comportamiento de éste, rápida y eficientemente, cuando existan alteraciones en el proceso, y así evitar el uso de la famosa regla de la "experiencia" que muchas veces conduce a situaciones catastróficas. En el terreno docente, el simulador cubre su importancia al ser una excelente herramienta de aprendizaje, esto es, el conocer como se comportará un determinado reactor al mover algunas variables o números característicos. En la investigación, su importancia radica en que se cuenta con el medio idoneo para llevar a cabo escalamientos desde un experimento en un reactor a nivel laboratorio hasta el posible diseño de un reactor industrial.

No obstante la importancia de la simulación de reactores, es hasta recientes fechas que esta área comienza a tener una gran actividad. Es de notar que muchos de los simuladores de procesos comerciales (FACER, MICROCHESS, CHEMCAD, HYSIM, etc.) carecen de una subrutina general para la simulación de reactores, estos más bien traen una subrutina que realiza calculos estequiométricos y nada concerniente a transferencia de masa. Recientemente el simulador de procesos ASPEN PLUS ya tiene implementadas una serie de subrutinas para diferentes tipos de reactores.

Esta inactividad fué debida en parte, a que cuando se trata de plantear un modelo "adecuado" de un reactor, esto es, establecer los balances de materia y energía respectivos, resultan ecuaciones diferenciales, las cuales en raras ocasiones pueden ser resueltas analíticamente, resultando de esta forma una estrecha vinculación entre la simulación de reactores, las técnicas numéricas y el avance computacional.

Al ser el reactor una unidad muy específica de un proceso, se requieren modelos un tanto sofisticados para predecir bien su comportamiento, de esta forma, se hace necesario establecer

balances de materia y energía en términos diferenciales. Así, enfrentados a un problema de ecuaciones diferenciales, es imperante contar con métodos numéricos robustos y eficientes para resolverlas, es decir, los resultados de la integración deben ser "forzosamente" congruentes con la realidad. Por otro lado, se debe contar con un buen sistema de cómputo que tenga suficiente capacidad de memoria y velocidad para no hacer costosa la simulación.

Hasta aquí se ha hablado en términos generales de la simulación de reactores, sin embargo, el área específica que nos ocupa por ahora, es la concerniente a la simulación de reactores gas-líquido. A continuación damos un breve bosquejo sobre el modelado de reactores en general y después seguimos con los modelos específicos de reactores gas-líquido.

A) MODELANDO UN REACTOR

El modelamiento de reactores químicos, en general, no está basado en la forma externa del equipo ni en la reacción o reacciones que se lleven a cabo en éste, ni aún en la naturaleza del medio (homogeneo o heterogeneo). Si nos enfocamos en el fenómeno que ocurre en el reactor, la diversidad aparente de reactores se reduce a un pequeño número de modelos o tipos básicos de reactores. El fenómeno que ocurre puede ser dividido en; reacción química, transferencia de masa, transferencia de calor y transferencia de momentum, de este modo, el modelamiento de reactores está cimentado en las ecuaciones que describen este fenómeno; la ecuación de velocidad de reacción, las ecuaciones de continuidad, energía y momentum. La forma y complejidad de estas ecuaciones las discutiremos a continuación.

A.1) Ecuaciones Fundamentales

Consideremos que se esta consumiendo la especie i por reacción química en un reactor cilindrico de coordenadas radial r y axial z , como se muestra en la fig. 1.1 . Este es un sistema distribuido, debido a que la concentración de las especies es una función de r , z y t (tiempo), suponiendo una operación transiente. Posteriormente como la reacción química involucra generación o consumo de calor, la temperatura (y de este modo la velocidad de reacción) será una función de r , z y t para una velocidad dada de adición o remoción de calor a través de la pared del reactor. Por otro lado, mientras se suponga una simetría angular puede pensarse en una adición o pérdida de reactivo a través de las fases. De esta forma la ecuación de continuidad para la especie i en un anillo anular de volumen $2\pi r dr dz$ se obtiene en términos del siguiente balance [1], ver fig 1.2:

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de cambio} \\ \text{en la dirección } z \\ \text{debido a flujo y} \\ \text{difusión.} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de cambio} \\ \text{en la dirección } r \\ \text{debido a flujo y} \\ \text{difusión.} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{generación} \\ \text{de } i \text{ debi-} \\ \text{do a la} \\ \text{reacción } g_c \end{array} \right] \\
 & + \left[\begin{array}{l} \text{geración de } i \\ \text{debido a la} \\ \text{adición inter-} \\ \text{facial } g_a. \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de } i. \end{array} \right] \quad (1.1)
 \end{aligned}$$

El flux molar debido a flujo y difusión para una dirección determinada es

$$N_j = vC_j + J_j \quad (1.2)$$

donde

$$J_j = -c D \quad dx_j/dz$$

D es el coeficiente de difusión, ya que $A_z = 2\pi r dr$ y $A_r = 2\pi r dz$ obtenemos

$$\frac{\partial VC_j}{\partial t} + \frac{\partial (N_z A_z)}{\partial z} dz + \frac{\partial (N_r A_r)}{\partial r} dr = g_c + g_a \quad (1.3)$$

Dividiendo por $V=2\pi r dr dz$ y realizando la diferenciación indicada obtenemos, suponiendo D_z y D_r como constantes

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{\partial VC_j}{\partial t} + \frac{\partial A_z v_z C_j}{A_z \partial z} - D_z \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial C_j}{\partial r} \right] \\ = \frac{g_c}{V} + \frac{g_a}{V} \end{aligned} \quad (1.4)$$

donde la velocidad radial v_r es cero y los coeficientes de difusión radial y axial se suponen independientes de la posición. Notando que

$$A_z dz = dV \quad (1.5)$$

$$Q = A_z v_z \quad (1.6)$$

$$\mathcal{R} = g/V \quad (1.7)$$

e introduciendolas en (1.4) obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{\partial N_j}{\partial t} + \frac{\partial QC_j}{A_z \partial z} - D_z \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial C_j}{\partial r} \right] \\ = \mathcal{R}_c + \mathcal{R}_a \end{aligned} \quad (1.8)$$

(5)

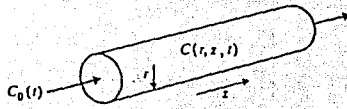


fig. 1.1 Esquema de un reactor cilíndrico

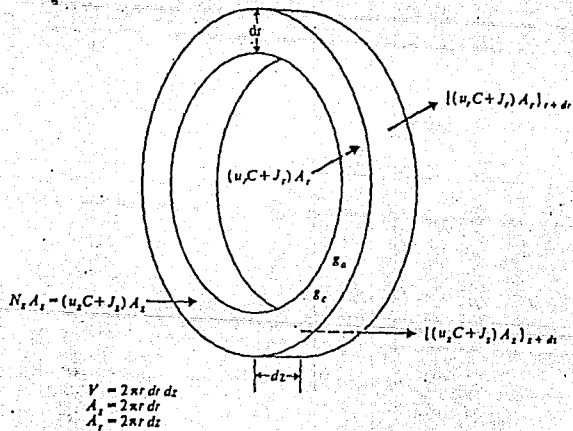


fig. 1.2 Anillo diferencial cilíndrico para la derivación de la ecuación de continuidad.

La ecuación de continuidad para la especie i expresa de esta forma: (1) el cambio en moles de i con el tiempo en un volumen V; (2) el cambio de concentración con respecto al elemento de volumen; (3) la dispersión o difusión axial de i; (4) la dispersión radial; y (5) generación por reacción o adición desde otra fase.

Por un procedimiento análogo, una expresión para la temperatura se encuentra:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} - K_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{K_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{q_c}{\rho C_p} + \frac{q_a}{\rho C_p} \quad (1.9)$$

donde K es la difusividad térmica, q_c es el calor liberado o consumido por reacción ($=-\Delta H R$) y q_a es el calor adicionado o perdido desde otra fase.

Para la ecuación de momentum, el balance se obtiene por la aplicación de la segunda ley de Newton sobre un elemento de fluido en movimiento. En reactores químicos solamente la caída de presión y las fuerzas de fricción son consideradas en la mayoría de los casos, utilizando un número importante de ecuaciones empíricas para representar el fenómeno.

B) MODELO DE UN REACTOR GAS LIQUIDO TIPO CSTR

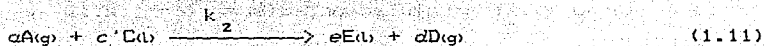
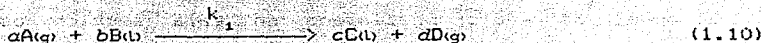
El modelo de reactor presentado en esta sección es un caso particular de las ecuaciones de modelamiento general, esto es, se considera que no existe acumulación, dispersión axial y que opera isotérmicamente.

Recientemente, ha sido puesta mucha atención al estudio de los efectos de la transferencia de masa sobre las reacciones gas-liquido que se realizan en un reactor continuo de tanque agitado (CSTR). En una serie de artículos Hoffman et. al [2,3] investigaron la posibilidad de múltiples estados estacionarios en reactores gas-liquido adiabaticos. La cinética que supusieron fué de segundo orden para el caso de una reacción y también para dos reacciones consecutivas. Las ecuaciones del modelo fueron resueltas aplicando un conjunto de expresiones analíticas para el factor de mejora derivadas originalmente por Van Krevelen y Hoffizer [4] y por Teramoto et. al [5]. Se encontró que las interacciones entre la reacción química, las resistencias difusionales y la solubilidad pueden resultar en múltiples soluciones al estado estacionario. Un análisis detallado de estabilidad en un CSTR adiabático es presentado por Raghuram y Shah [6] para el caso de una sola reacción.

En nuestro caso se presenta un modelo matemático para dos reacciones gas-liquido consecutivas, con una cinética de orden general, que se lleva acabo en un CSTR. El modelo toma en cuenta las interacciones entre la reacción y el proceso de transporte que ocurre en la película. El modelo es muy parecido al presentado por Ho y Lee [7], sin embargo, la orientación del estudio y la metodología de solución es muy diferente.

B.1) Planteamiento del Modelo

Consideremos las siguientes dos reacciones consecutivas gas-liquido ocurriendo en un CSTR



se supone que la reacción (1.10) es de orden σ con respecto a la especie gaseosa disuelta A, y de orden w con respecto a la especie líquida B, y la reacción (1.11) es de orden τ y γ con respecto a A y al líquido intermedio C, respectivamente.

El modelo matemático está basado en las siguientes consideraciones:

(1) El coeficiente de transferencia de masa líquido y el flujo volumétrico de líquido efluente son independientes de la conversión.

(2) Las temperaturas del gas y el líquido dentro del reactor son las mismas. El gas que sale del reactor está saturado con vapores de solvente (especie no reaccionante). La corriente gaseosa se pasa a través de condensadores y el condensado se regresa continuamente al reactor para evitar pérdidas de solvente (ver fig. 1.3).

(3) La solubilidad de la especie gaseosa A en la fase líquida sigue la ley de Henry

$$C_{Ai} H = y_{Ai} P \quad (1.12)$$

donde C_{Ai} es la concentración interfacial de A en la fase líquida, y_{Ai} es la fracción mol interfacial en la fase gas y P es la presión total.

(4) Los componentes que reaccionan en la fase líquida son no-volátiles.

(5) La resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa es insignificante, y por lo tanto $y_A = y_{Ai}$.

(6) El reactor se opera a temperatura constante, eliminando el calor de reacción por condensación y reflujo de los vapores de solvente. El calor de solución es despreciable.

(7) La teoría de la película es válida.

Las ecuaciones de estado estacionario que describen las reacciones (1.10,11) en un CSTR con los efectos de transferencia de masa en la película pueden ser divididos en dos partes.

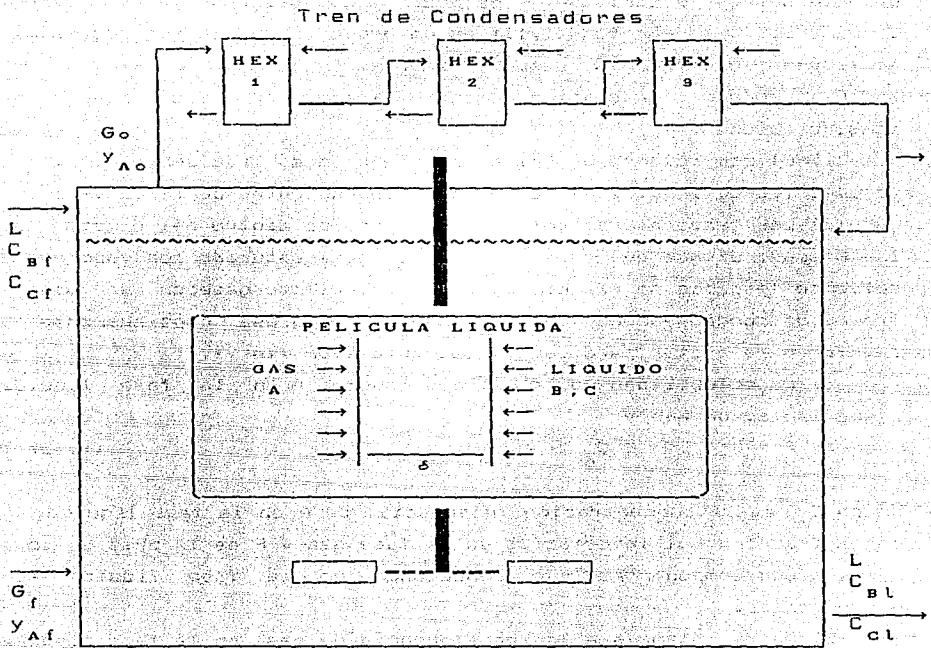


fig. 1.3 Esquema de un reactor gas-líquido CSTR

B.2) Balance de Materia Macroscopico

Considerando un reactor tipo CSTR al cual se le alimenta en forma gaseosa un flujo molar G y en fase líquida una velocidad volumétrica L , las ecuaciones de balance de masa alrededor del reactor son como sigue

Fase gas:

$$G_f y_{Af} - G_o y_{Ao} = - D_A \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0} a_v V_R \quad (1.13)$$

Fase líquida:

$$L(C_{Bf} - C_{Bl}) = \left[D_B \frac{dC_B}{dx} \Big|_{x=\delta} a_v + b k_1 C_{Al}^\sigma C_{Bl}^\omega (\nu - a_v \delta) \right] V_R \quad (1.14)$$

$$L(C_{Cl} - C_{Cf}) = \left[-D_C \frac{dC_C}{dx} \Big|_{x=\delta} a_v + (c k_1 C_{Al}^\sigma C_{Bl}^\omega - c' k_2 C_{Al}^\tau C_{Cl}^\tau) (\nu - a_v \delta) \right] V_R \quad (1.15)$$

donde ν es la fracción de volumen ocupado por el líquido y D_A , D_B , D_C son coeficientes de difusión efectivos para una mezcla multicomponente, δ es el espesor de la película líquida y V_R el volumen del reactor.

La ecuación (1.13) establece que la velocidad de desaparición del gas A es igual a la cual éste se difunde a través de la interfase gas-líquido. En las ecuaciones (1.14,15) las velocidades de desaparición de B y C son la suma de las velocidades de difusión y reacción en el seno del líquido. El flujo molar de gas que sale del reactor para el caso donde los coeficientes estequiométricos a y d tienen el mismo valor, puede determinarse a partir de:

$$G_o = \frac{G_f - LC_{Al}}{1 - y_{so}} = \frac{G_f - LC_{Al}}{1 - P_s^o/P} \quad (1.16)$$

donde y_{so} es la fracción mol de solvente en la fase gas y P_s^o es la presión de vapor del solvente.

B.3) Balance de Materia Diferencial

Las ecuaciones de balance de masa que describen la difusión y reacción en la película ($0 < x < \delta$) son:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = ak_1 C_A^\sigma C_B^\omega + ak_2 C_A^\tau C_C^\gamma \quad (1.17)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = bk_1 C_A^\sigma C_B^\omega \quad (1.18)$$

$$D_C \frac{d^2 C_C}{dx^2} = -ck_2 C_A^\tau C_C^\gamma + c'k_2 C_A^\tau C_C^\gamma \quad (1.19)$$

las respectivas condiciones frontera son:

en $x=0$

$$C_A = C_{Al} = y_A P/H$$

$$\frac{dC_B}{dx} = \frac{dC_C}{dx} = 0 \quad (1.20)$$

en $x=\delta$

$$C_B = C_{Bl} \quad C_C = C_{Cl} \quad (1.21)$$

$$-a \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=\delta} = \alpha (k_1 C_{Al}^\sigma C_{Bl}^\omega + k_2 C_{Al}^\tau C_{Cl}^\gamma) (\nu - a \delta) + \frac{LC_{Al}}{V_R} \quad (1.22)$$

la condición frontera (1.22) establece que la velocidad de transferencia de A hacia el seno del líquido es balanceado por la velocidad de reacción y la velocidad de transporte hacia afuera por la corriente efluente del líquido. La primera condición en la frontera en la ecuación (1.20) utiliza la relación de la ley de Henry.

Las ecuaciones de transporte derivadas anteriormente se hacen adimensionales al introducir los grupos adimensionales mostrados en las tablas 1.1 y 1.2

TABLA 1.1
Variables adimensionales utilizadas en el modelo CSTR

ϕ_1^2	$ak_{1Bf}^{r+\omega} D_A / k_{LBf}^2 C_A$	Vel. de Reacción 1 / Vel. de Transf. de Masa
ϕ_2^2	$ak_{2Bf}^{r+\gamma} D_A / k_{LBf}^2 C_A$	Vel. de Reacción 2 / Vel. de Transf. de Masa
Δ_B	aD_B / bD_A	Razón de difusividades
Δ_C	aD_C / cD_A	Razón de difusividades
β	$(v - a_v \delta) / a_v \delta$	Razón de volumen (seno-película) del líquido
ν_C	c / c'	Razón de Coeficientes estequiométricos
Q_f	$L / k_{LR} V a_v$	Flujo adimensional del líquido
V	$G_g / C_{Bf} V_R a_v k_L$	Flujo adimensional del gas

TABLA 1.2

Variables adimensionales utilizadas en la película

π	x / δ	Distancia adimensional en la película
u_A	C_A / C_{Af}	Concentración adimensional del reactivo A
u_B	C_B / C_{Bf}	concentración adimensional del reactivo B
u_C	C_C / C_{Cf}	concentración adimensional del reactivo C

ya que $k = D_A / \delta$ de acuerdo al modelo de la película, el cual se explica en detalle en el siguiente capítulo, las ecuaciones (1.13)-(1.15) vienen a ser

$$V_f y_{Af} - V_o y_{oA} = - \left. \frac{du_A}{d\pi} \right|_{\pi=0} \quad (1.23)$$

$$Q_f (1 - u_{B1}) = \frac{b}{a} \left[\left. \Delta_B \frac{du_B}{d\pi} \right|_{\pi=1} + \beta \phi_1^2 u_{A1}^\sigma u_{B1}^\omega \right] \quad (1.24)$$

$$Q_f (u_{c1} - u_{cf}) = \frac{c}{a} \left[\left. -\Delta_C \frac{du_C}{d\pi} \right|_{\pi=1} + \beta \left[\phi_1^2 u_{A1}^\sigma u_{B1}^\omega - \phi_2^2 u_{A1}^\tau u_{c1}^\gamma / \nu_C \right] \right] \quad (1.25)$$

también, a partir de las ecuaciones (1.17)-(1.22), las ecuaciones diferenciales adimensionales para la película ($0 < \pi < 1$) son :

$$\frac{d^2 u_A}{d\pi^2} = \phi_1^2 u_A^\sigma \omega + \phi_2^2 u_A^\tau u_C^\gamma \quad (1.26)$$

$$\Delta_B \frac{d^2 u_{B1}}{d\pi^2} = \phi_1^2 u_{A1}^\sigma \omega \quad (1.27)$$

$$\Delta_C \frac{d^2 u_C}{d\pi^2} = -\phi_1^2 u_{A1}^\sigma \omega + (1/\nu_C) \phi_2^2 u_{A1}^\tau u_C^\gamma \quad (1.28)$$

las condiciones de frontera son:

$$\text{en } \pi=0 \quad u_A = u_{A1} = y_A F/C_B H \quad (1.29)$$

$$\frac{du_B}{d\pi} = \frac{du_C}{d\pi} = 0 \quad \text{en } \pi=0 \quad (1.29a)$$

$$\text{en } \pi=1 \quad u_B = u_{B1} ; u_C = u_{C1} \quad (1.30)$$

$$y - \frac{du_A}{d\pi} \Big|_{\pi=1} = \beta \left[\phi_1^2 u_{A1}^\sigma u_{B1}^\omega + \phi_2^2 u_{A1}^\tau u_{C1}^\gamma \right] + Q_f u_{A1} \quad (1.31)$$

De esta forma, queda establecido el modelo para un reactor gas-líquido del tipo CSTR. Posteriormente se hablará de la solución de estas ecuaciones diferenciales y el comportamiento del modelo.

C) MODELO DE UN REACTOR GAS-LIQUIDO TIPO COLUMNA EMPACADA

Los reactores gas-liquido con ambas fases en flujo tapón son denominados contactores diferenciales. La columna empacada es un ejemplo de reactor que cae dentro de esta categoría. La literatura sobre las características de la transferencia de masa y la hidrodinámica en una columna empacada es extensa. En un artículo presentado por Charpentier [8], resume los estudios sobre transferencia de masa con reacción química en columnas empacadas.

Para producir una simulación robusta es necesario un modelo apropiado que describa el proceso de transferencia de masa en la capa límite cercana a la interfase gas-liquido. Se han desarrollado muchos modelos, tales como el de Danckwerts [9]. Una de las principales aplicaciones de estos modelos ha sido caracterizar la influencia de la reacción química homogénea sobre las velocidades de transferencia de masa. Algunos ejemplos clásicos incluyen los estudios de Danckwerts [10], Perry y Pigford [11] y Brian et. al. [12]. Algunos de los resultados han sido expresados generalmente en términos del factor de mejora, k_L^*/k_L^0 donde k_L^* denota el coeficiente de transferencia de masa aparente en la fase líquida con la presencia de reacción química y k_L^0 es el coeficiente de transferencia de masa bajo condiciones de absorción física.

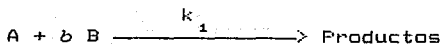
En el cálculo del factor de mejora, el modelo de la película en estado estacionario es el más simple de implementar. Aunque el modelo no es muy realista, Secor y Butler [13], y posteriormente Huang et. al. [14] demostraron que para un sistema de reacción bimolecular, los resultados obtenidos por el modelo de la película y la teoría de penetración difieren muy poco si la razón de las difusividades de los dos reactivos es cercana a la unidad.

Hasta la fecha poco se ha hecho para tratar de modelar y simular el proceso de absorción con reacción química en torres empacadas o de platos; de los trabajos más recientes están los presentados por

Froment [15], Emig [16] y Yeung [17]. Froment reporta resultados de un modelo riguroso aplicado a la absorción de dióxido de carbono por medio de una solución de mono-etanolamina (MEA), sin embargo, aún cuando su modelo es riguroso, la técnica numérica para su solución es costosa en tiempo de máquina y en estabilidad. Yeung propone un modelo que se hace muy atractivo debido a que es menos riguroso que el de Froment, aplica la teoría de la película para la transferencia interfacial y además resuelve las ecuaciones diferenciales resultantes de los balances de materia por el método de colocación ortogonal empleando los polinomios ortogonales de Lobatto, evitando así los problemas de estabilidad y tiempo de cómputo. El modelo de Emig es para una columna de platos, incluyendo el balance de energía y reacción en ambas fases. Su modelo es probado para la producción de ácido nítrico. En el presente trabajo utilizamos el modelo propuesto por Yeung.

C 1) Planteamiento del Modelo

Se tiene una columna empacada (ver fig. 1.4) a la cual se alimenta una mezcla de gases que contiene a la especie A por la parte inferior a una velocidad volumétrica G' . La fase líquida fluye desde la parte superior a una velocidad volumétrica L , y contiene al reactivo B. Se considera que en la fase líquida ocurre la siguiente reacción:



con una velocidad de reacción

$$r_A = -k_1 C_A C_B \quad (1.32)$$

Se han hecho las siguientes suposiciones:

- (a) Ambas fases están en flujo tapón

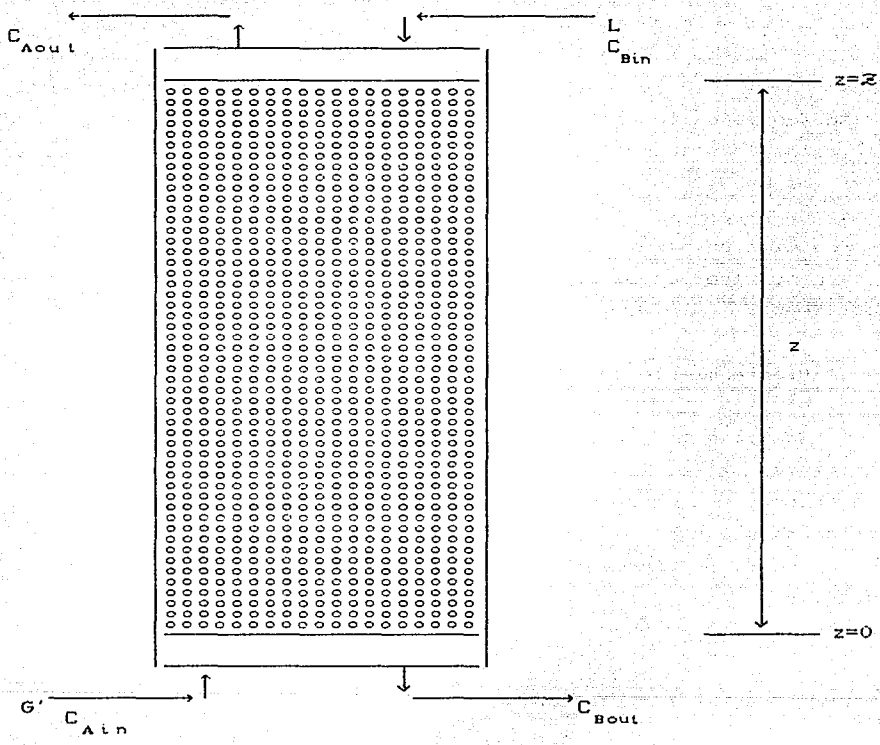


Figura 1.4 Esquema de la columna empacada .

- (b) Sólo uno de los componentes de la fase gas se absorbe y reacciona
- (c) Las concentraciones de soluto son bajas, de modo que no hay cambios significativos en los flujos
- (d) Los componentes de la fase líquida son no-volátiles
- (e) La operación es isotérmica y a condiciones de estado estacionario
- (f) La reacción es irreversible
- (g) El proceso de transferencia de masa en la interfase se aproxima por el modelo de la película
- (h) La caída de presión en la columna es despreciable

C.2) Balance de Materia Macroscópico

Los balances de materia diferenciales que se obtienen son:

Fase gas:

$$G' \frac{dC_A'}{dz} = -a_v S N_{A0} \quad (1.33)$$

Fase líquida:

(i) reactivo B

$$L \frac{dC_{B1}}{dz} = -a_v S N_{B0} + b \left(\nu - a_v \delta \right) k_1 C_{A1} C_{B1} S \quad (1.34)$$

(ii) reactivo A disuelto

$$L \frac{dC_{A1}}{dz} = -a_v S N_{A0} + \left(\nu - a_v \delta \right) k_1 C_{A1} C_{B1} S \quad (1.35)$$

donde N_{Ao} es el flux a través de la interfase gas-líquido, y $N_{i\delta}$ es el flux de la película hacia el seno del líquido. z es la coordenada axial de la columna, v es la fracción de volumen ocupada por el líquido, y S es el area transversal de la columna.

Las condiciones de entrada son:

$$\begin{aligned}
 \text{en } z=0 \quad C'_{Ag} &= C'_{Ain} \\
 z=\delta \quad C_{Bl} &= C_{Bin} \\
 z=\delta \quad C_{Al} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{1.36}$$

y estas sirven como condiciones de frontera para las ecuaciones (1.33)-(1.35).

C.3) Balance de Materia Diferencial

En la película líquida la ecuación de continuidad para A se simplifica a:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_1 C_A C_B
 \tag{1.37}$$

y de la misma manera para el reactivo B

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = b k_1 C_A C_B
 \tag{1.38}$$

la resistencia a la transferencia de masa en la fase gas para A suministra una condición de frontera para la ecuación (1.37), de este modo

$$\text{en } x=0, \quad N_{A0} = -D_A \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} = -k_G (C_A^* - H^* C_{A0}) \quad (1.39)$$

donde H^* es la constante adimensional de la ley de Henry para el soluto A, esto es, $C_{A1} H = y_{A1} P$, entonces $H^* = H/P$.

Las otras condiciones de frontera son:

$$\left. \frac{dC_B}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (1.40)$$

en $x=\delta$

$$C_A = C_{A1} \quad (1.41)$$

$$C_B = C_{B1} \quad (1.42)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales anterior puede ser reescrito en términos de las variables adimensionales presentadas en las tablas 1.3 y 1.4.

TABLA 1.3
Grupos adimensionales para la columna empacada

N	$k \frac{a}{L} \frac{S^2}{L}$	No. de unidades de transferencia
ϕ^2	$k \frac{C}{A} \frac{D}{L} \frac{L^2}{L}$	Vel. de reacción/Vel. de transf. de masa
k_3	$b \frac{G' C'}{A_{in}} / LC_{Bin}$	Razón de alimentaciones
k_4	b	Coefficiente estequiométrico
k_5	$L/H^+ G'$	Factor de Absorción
k_6	$D_B / b D_A$	Razón de difusividades
k_7	$k_L / H^+ k_G$	Razón de resistencias a la transferencia de masa
k_B	$a \frac{\delta}{v} \delta / (v - a v \delta)$	Razón de volumen (película-seno del líquido)
ξ_A	C'_A / C'_{Ain}	Cantidad de A en el gas
ξ_B	$(C'_{Bin} - C'_{Bl}) / C'_{Bin}$	Conversión fraccional de B
ξ_C	C'_A / C'_{Bin}	Cantidad de A disuelta
ζ	z/\mathcal{Z}	Distancia adimensional desde el fondo ($z=0$)

TABLA 1.4

VARIABLES ADIMENSIONALES USADAS EN EL MODELO DE LA PELÍCULA

$$u_A = C_A / C_{A,Bl}$$

$$u_B = C_B / C_{B,Bl}$$

$$\pi = x/\delta$$

$$\psi = k_{1,Bl} C_{A,Bl} D_A / k_L^2 = \phi(1-\xi_B)$$

$$\theta = b D_A / D_B = 1/k_6$$

$$\Gamma = C_{A1} / C_{B1} = \xi_C / (1-\xi_B)$$

$$\eta = k_L / H^* k_5 = k_7$$

$$\beta = C_A / H^* C_{B1} = \xi_A k_A k_5 / (1-\xi_B) k_4$$

Las ecuaciones quedan de la siguiente forma:

$$\frac{d\xi_A}{d\zeta} = \frac{N k_4}{k_3} (1-\xi_B) \frac{du_A}{d\pi} \Big|_{\pi=0} \quad (1.43)$$

$$\frac{d\xi_B}{d\zeta} = -N(1-\xi_B) \frac{du_B}{d\pi} \Big|_{\pi=1} - \frac{N \phi^2 k_4}{k_B} (1-\xi_B) \xi_C \quad (1.44)$$

$$\frac{d\xi_C}{d\zeta} = N(1-\xi_B) \frac{du_A}{d\pi} \Big|_{\pi=1} + \frac{N \phi^2}{k_B} (1-\xi_B) \xi_C \quad (1.45)$$

con las condiciones de entrada:

$$\text{en } \zeta=0, \quad \xi_A = 1 \quad (1.46)$$

$$\text{en } \zeta=1, \quad \xi_B = 0 \quad (1.47)$$

$$\text{en } \zeta=1, \quad \xi_C = 0 \quad (1.48)$$

y para la película nos queda

$$\frac{d^2 u_A}{d\pi^2} = \psi u_A u_B \quad (1.49)$$

$$\frac{d^2 u_B}{d\pi^2} = \theta \psi u_A u_B \quad (1.50)$$

con las condiciones de frontera

$$\text{en } \pi=0, \quad -\eta \frac{du_A}{d\pi} + u_A = \beta \quad (1.51)$$

$$\frac{du_B}{d\pi} = 0 \quad (1.52)$$

$$\text{en } \pi=1 \quad u_A = \Gamma \quad (1.53)$$

$$u_B = 1 \quad (1.54)$$

De esta forma quedan establecidos los modelos matemáticos para dos tipos de reactores gas-líquido. Sin embargo, nada se ha discutido en lo referente al equilibrio de fases ni a la transferencia de masa con reacción química. Con el fin de profundizar un poco en estos tópicos, el siguiente capítulo tratará con ellos.

NOMENCLATURA.

a	Coefficiente estequiométrico
a_v	Area interfacial por unidad de volumen
A	Reactivo A en fase gas
$A_z^{(g)}$	Area axial del anillo
A_r	Area radial del anillo
b	Coefficiente estequiométrico
B	Reactivo B en fase líquida
c	Coefficiente estequiométrico
c'	Coefficiente estequiométrico
C	Concentración molar
C_i	Concentración molar de la especie i
$C^{(l)}$	Reactivo C en fase líquida
$C_i^{(g)}$	Concentración molar de la especie i en fase gas
C_p	Calor específico
d	Coefficiente estequiométrico
d'	Coefficiente estequiométrico
D_A	Coefficiente de difusión efectivo de la especie A
D_B	Coefficiente de difusión efectivo de la especie B
D_C	Coefficiente de difusión efectivo de la especie C
D	Reactivo D en fase gas
$D_r^{(g)}$	Coefficiente de dispersión radial
D_z	Coefficiente de dispersión axial
E	Reactivo E en fase líquida
$g^{(l)}$	Generación debido a reacción
g_A	Generación debido a la adición interfacial
G_C	Flujo molar de gas
G'	Flujo volumétrico de gas
H	Constante de Henry
H^*	Constante de Henry adimensional

i	Componente i
J_j	Flux molar difusivo
k_L	Coefficiente de transferencia de masa
k_L^o	Coefficiente de transferencia de masa bajo absorción física
k_L^*	Coefficiente de transferencia de masa con reacción química
K_r	Difusividad térmica radial
K_z	Difusividad térmica axial
k_1	Constante de velocidad de reacción
k_2	Constante de velocidad de reacción
L	Flujo volumétrico del líquido
N_j	Flux molar en la dirección j
N	Cantidad molar
P	Presión total
P_i^c	Presión de vapor del solvente i
q_a	Calor liberado por otra fase
q_c	Calor liberado por reacción
Q	Definido por la ecuación (1.6)
r	Distancia radial
r_i	Velocidad de reacción para la especie i
\mathcal{R}	Definido por la ecuación (1.7)
S	Area transversal de la columna
t	Tiempo
v	Fracción de volumen ocupado por el líquido
v	Velocidad de flujo
V	Volumen del anillo
V_R	Volumen del reactor
x	Distancia en la película
y_i	Fracción mol de la especie i en el gas
z	Distancia axial
Z	Longitud total del empaque en la columna

Simbolos Griegos

σ	Orden de reacción de la especie A
ω	Orden de reacción de la especie B
τ	Orden de reacción de la especie A
γ	Orden de reacción de la especie C
ρ	Densidad molar
δ_L	Espesor de la película líquida

Subíndices

i_n	Entrada
o	Salida
l	Seno del líquido
f	Alimentación
i	Interfase

REFERENCIAS

- [1] Bird R. B., Stewart W. E. and Lightfoot E. N., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, (1960).
- [2] Hoffman L. A., Sharma S., and Luss D., *AICHE J.*, 21, 318, (1975).
- [3] Hoffman L. A., Sharma S., and Luss D., *AICHE J.*, 22, 324, (1976).
- [4] Van Krevelen D. W. and Hoftizer P. J., *Rec. Trav. Chem.*, 67, 563, (1948).
- [5] Teramoto M., Nagayasu T., Matsui T., Hashimoto K. and Nagata S., *Chem. Eng. Japan*, 2, 186, (1969).
- [6] Raghuran S. and Shah Y. T., *Chem. Eng. J.*, 13, 81, (1977).
- [7] Ho S. and Lee S., *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1139, (1980).
- [8] Charpentier J. C., *Contribution to Advances in Chemical Engineering*, 11, pp. 67, Academic Press, New York, (1981).
- [9] Danckwerts P. V., *Gas-Liquid Reactions*, Mc. Graw-Hill, New York, (1970).
- [10] Danckwerts P. V., *Trans. Faraday Soc.*, 46, 300, (1950).
- [11] Ferry R. H. and Pigford R. L., *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1247, (1953).
- [12] Brian P. L. T., Hurley J. F., and Hasseltine E. H., *AICHE J.*, 7, 226, (1961).
- [13] Secor R. M. and Butler J. A., *AICHE J.*, 13, 365, (1967).
- [14] Huang D. T. and Varma A., *AICHE J.*, 27, 481, (1981).
- [15] Froment F. and de Leye L., *Computers & Chemical Engineering*, 10, 493, (1986).
- [16] Emig G., Wohlfahrt K. and Hoffman U., *Computers & Chemical Engineering*, 3, 143, (1979).
- [17] Yeung F. O. and Chapman T. W., *Computers & Chemical Engineering*, 10, 259, (1986).

TRANSFERENCIA DE MASA EN REACTORES GAS-LIQUIDO

Los cuatro campos principales donde se utilizan las reacciones gas-líquido en la industria química son:

(1) *Procesos en fase líquida.* oxidación, hidrogenación, sulfonación, nitración, halogenación, policondensación y polimerización ([1], [2], [3]).

(2) *Lavado de gases.* CO_2 , H_2S , CO , SO_2 , NO , NO_2 , N_xO_y , HF , SiF_4 , Cl_2 , P_2O_5 , e Hidrocarburos.

(3) *Manufactura de productos puros.* H_2SO_4 , HNO_3 , BaCO_3 , BaCl_2 , ácido adípico, nitratos, fosfatos, etc.

(4) *Sistemas biológicos.* fermentación, oxidación de lodos, producción de proteínas a partir de hidrocarburos, y oxidaciones biológicas.

El corazón de estos procesos es el absorbedor o reactor de una configuración determinada, tal que sea la mejor para llevar a cabo el proceso. Su selección, diseño, tamaño y comportamiento dependen de la hidrodinámica y dispersión axial, transferencia de masa y calor, y la cinética de reacción.

Dos textos tratan casi exclusivamente con el sujeto de transferencia de masa con reacción química, la exposición admirablemente clara de Astarita [4] y Danckwerts [5]. Desde entonces han sido publicados un caudal de trabajos teóricos y experimentales sobre el tema. El objetivo de este capítulo es presentar algunas

opiniones en torno a la transferencia de masa en reactores gas-líquido.

A) ABSORCIÓN FÍSICA

Si consideramos primero la absorción física, es decir, el gas disuelto en el líquido sin reaccionar, la representación básica para el transporte del gas soluto está basado en el concepto de aditividad de una resistencia en la fase gas y otra en la fase líquida, suponiendo que la resistencia interfacial es despreciable. La velocidad de absorción es entonces

$$\mathcal{W} = N_{av} a_v = k_p a_v (p_A - p_{Ai}) = k_L a_v (C_A^* - C_{A0}) \quad (2.1)$$

donde a_v es el área interfacial entre el gas y el líquido por unidad de volumen del sistema, N_{av} es la velocidad promedio de transferencia de gas por unidad de área, p_A y p_{Ai} son las presiones del gas soluble en el seno del gas y en la interfase, C_A^* es la concentración de gas disuelto correspondiente al equilibrio con p_{Ai} , y C_{A0} es la concentración promedio de gas disuelto en el seno del líquido.

k_p es el coeficiente de transferencia de masa "verdadero" del lado del gas. Es posible referirnos a este como el inverso de la resistencia de la película gaseosa, lo cual implica una película de gas estancada de un espesor finito δ_0 a través de la cual el gas soluble es transportado por difusión molecular (mientras el seno del gas mantiene una composición uniforme).

k_L es el coeficiente de transferencia de masa físico del lado del líquido que se aplica en ausencia de reacción química. La absorción es física cuando las moléculas de gas disuelto no pueden ser divididas en las categorías de reaccionantes y no-reaccionantes. Para el proceso del lado del líquido, tres modelos basados en diferentes hipótesis acerca del comportamiento del líquido conducen a expresiones diferentes para k_L .

A.1) El Modelo de la Película

Este modelo supone una película estancada de espesor δ_L en la superficie del líquido próxima al gas, mientras que el resto del líquido más allá de la frontera de la película mantiene una composición uniforme por agitación turbulenta [6]. La convección se supone ausente en la película líquida, dentro de la cual el gas soluble se transporta solo por difusión molecular. La concentración en la película cae desde C_A^* en la interfase hasta C_{A_0} en la parte final de ésta, es decir, en el seno del líquido. Este modelo conduce a la siguiente expresión para el flux promedio:

$$N_{av} = (D_A / \delta_L) (C_A^* - C_{A_0}), \quad k_L = D_A / \delta_L \quad (2.2)$$

donde D_A es la difusividad del gas disuelto en el líquido.

Las propiedades hidrodinámicas del sistema gas-líquido se toman en cuenta por medio del espesor de la película δ_L , el cual depende de la geometría, propiedades físicas y agitación del líquido. Aunque este modelo no es muy realista (experimentalmente se ha encontrado que k_L varía con $D_A^{0.5}$), tiene la ventaja de su simplicidad. Algunas predicciones basadas sobre este modelo, especialmente cuando ocurre reacción química, son muy similares a aquellas de modelos más sofisticados.

A.2) Modelos de Renovación Superficial

Aquí suponemos el reemplazo periódico de elementos de líquido en la interfase por líquido que viene desde el interior, con una composición media del seno del líquido. Mientras el elemento de líquido está en la interfase y expuesto al gas, este absorbe gas como si fuera una capa estancada de trayectoria infinita. La velocidad de absorción es una función del tiempo de exposición del elemento,

siendo rápida al inicio y disminuyendo con el tiempo. Este tipo de reemplazo del líquido puede ser llevado a cabo en un reactor por circulación turbulenta del líquido, o en un sistema laminar por discontinuidades del flujo. La forma original del modelo de renovación superficial propuesta por Higbie [7] supone que todo elemento de la superficie es expuesto al gas en una misma longitud de tiempo θ antes de que sea reemplazado por líquido de composición del seno. Durante este tiempo, todo elemento del líquido absorbe la misma cantidad Q de gas por unidad de área, y la velocidad promedio de absorción es Q/θ . La relación entre θ y k_L es derivada a partir de las ecuaciones para absorción física en líquidos estancados [8].

$$Q = 2 (C_A^* - C_{A_0}) (D_A \theta / \pi)^{1/2} \quad (2.3)$$

$$N_{A_{av}} = Q/\theta = 2 (C_A^* - C_{A_0}) (D_A / \theta \pi)^{1/2} \quad (2.4)$$

$$k_L = 2(D_A / \theta \pi)^{1/2} \quad (2.5)$$

Las propiedades hidrodinámicas del sistema son tomadas en cuenta por medio del tiempo de exposición θ ; de este modo k_L está definido como el valor medio del coeficiente de transferencia de masa durante el intervalo de tiempo $t=0$ hasta $t=\theta$. La ecuación (2.5) muestra que el coeficiente de transferencia de masa del lado del líquido es proporcional a la raíz cuadrada de la difusividad, de acuerdo con la evidencia experimental.

La suposición de Higbie de igual tiempo de exposición puede aplicarse, por ejemplo, para la absorción de gas en el movimiento de burbujas separadas, en enjambres de gotas rígidas de líquido, en chorros de líquido y en películas líquidas laminares. Sin embargo, el modelo de tiempo uniforme no es real para los contactores gas-líquido industriales como en columnas empacadas, columnas de platos y recipientes mecánicamente agitados. El modelo de Danckwerts [8] supone en lugar de esto, que la probabilidad para que un elemento de

la interfase sea reemplazado por un remolino fresco es independiente de la longitud de tiempo por el cual este ha sido expuesto. Esto conduce a una distribución estacionaria de edades en la superficie. En lugar del tiempo de exposición θ , la velocidad de renovación superficial s es introducida. Escribiendo que la probabilidad de que el elemento interfacial pueda desaparecer entre el tiempo t y $t+dt$ es igual a la probabilidad de que este elemento exista al tiempo t , sdt , conduce a la siguiente relación entre s y k_L :

$$N_{av} = (D_A s)^{1/2} (C_A^* - C_{A_0}) = k_L (C_A^* - C_{A_0}) \quad (2.6)$$

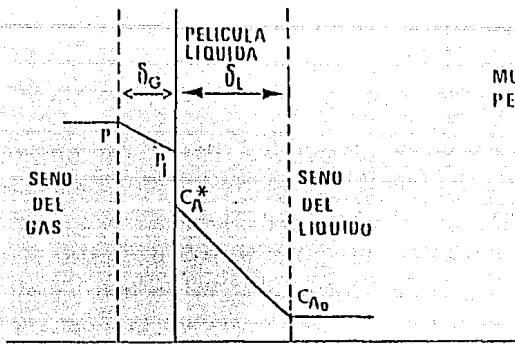
con

$$k_L = (D_A s)^{1/2} \quad (2.7)$$

Aquí nuevamente las propiedades hidrodinámicas del sistema son tomadas en cuenta por un solo parámetro s , la frecuencia de renovación superficial; $1/s$ puede ser considerado como la vida promedio de los elementos interfaciales. La ecuación (2.7) muestra también que k_L es proporcional a la raíz cuadrada de la difusividad. El uso práctico del modelo de Danckwerts está restringido a casos donde se tiene algún conocimiento a priori acerca de la frecuencia de renovación.

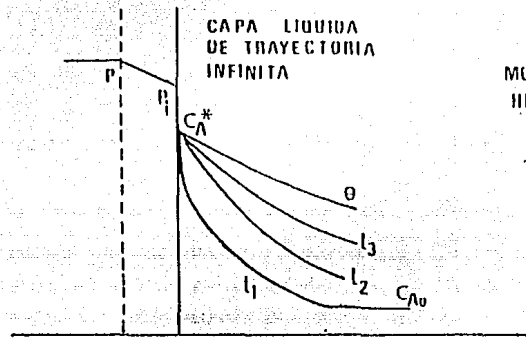
A.3) Comentarios Sobre el Uso de los Modelos

El significado físico dado a k_L es diferente en cada uno de los tres modelos, como puede ser visto en la figura 2.1. Sin embargo, ellos conducen a la misma predicción en lo concerniente al efecto de la fuerza motriz $C_A^* - C_{A_0}$ en la fase líquida sobre la velocidad de transferencia promedio N_{av} . Los modelos de Higbie y Danckwerts predicen que k_L es proporcional a $(D_A)^{1/2}$, lo cual está de acuerdo con muchas observaciones experimentales, mientras que el modelo de la



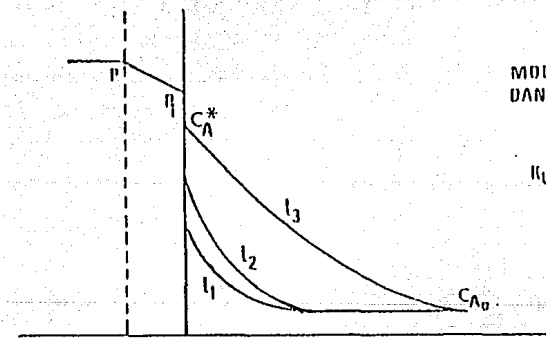
MODELO DE LA PELICULA

$$k_L = \frac{D_A}{\delta_L}$$



MODELO DE HIGBIE

$$k_L = \sqrt{\frac{4 D_A}{\pi \theta}}$$



MODELO DE DANCKWERTS

$$k_L = \sqrt{D_A S}$$

fig. 2.1 Modelos para la transferencia de masa del lado del líquido.

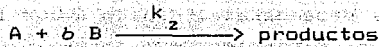
película predice que k_L varía con D_A . No obstante, es difícil hacer una prueba exacta de esta dependencia, debido a que las difusividades de los gases soluto son difíciles de determinar, como veremos posteriormente.

Aparte de esto, cada modelo contiene un parámetro empírico: espesor de película efectivo δ_L , tiempo de exposición efectivo θ , y velocidad efectiva de renovación superficial s . Consecuentemente, cuando se está prediciendo la velocidad de absorción promedio física para condiciones de gran escala, uno no puede esperar mejores resultados a partir de modelos refinados de aquellos de correlaciones empíricas para los coeficientes de transferencia de masa definidos inicialmente por Whitman [6].

De hecho los tres modelos pueden considerarse intercambiables para muchos propósitos, y es una cuestión de conveniencia cual de los tres se utilice. Como lo explica Danckwerts [5], en ciertos casos la solución matemática puede encontrarse analíticamente para un modelo, mientras que para otro debe ser calculado en forma numérica. Los cálculos relacionados con el modelo de la película son los más simples, ya que involucran sólo ecuaciones diferenciales ordinarias. Expresiones analíticas para la velocidad de absorción promedio N_{av} derivadas a partir del modelo de Higbie son en general más complicadas que las del modelo de Danckwerts.

B) TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCION QUIMICA

El tipo de sistema químico que ha recibido la principal atención es aquel en el cual el gas disuelto (componente A) sigue una reacción de segundo orden irreversible con un reactivo (componente B) disuelto en el líquido. Para los propósitos presentes el gas es tomado como puro, tal que las complicaciones que surgen por la resistencia en la película gaseosa pueden ser eliminadas. La estequiometría de la reacción es representada por



con las ecuaciones de velocidad

$$r_A = k_2 C_A C_B \qquad r_B = b r_A \qquad (2.8)$$

Si las condiciones de estado estacionario existen en la película, los balances de materia para los dos componentes son:

$$D_A \left[\frac{d^2 C_A}{dx^2} \right] - k_2 C_A C_B = 0 \qquad (2.9)$$

$$D_B \left[\frac{d^2 C_B}{dx^2} \right] - b k_2 C_A C_B = 0 \qquad (2.10)$$

Aquí x es la distancia en el líquido desde la interfase, y D_A y D_B son las difusividades de A y B en el líquido.

Las condiciones frontera en la interfase gas-líquido son:

$$C_A = C_A^* \qquad \text{en } x = 0 \qquad (2.11)$$

$$\frac{dC_B}{dx} = 0 \qquad \text{en } x = 0 \qquad (2.12)$$

en la orilla interna de la película líquida (δ_L), la condición frontera para el componente B es

$$C_B = C_{B_0} \qquad \text{en } x = \delta_L$$

Para obtener la condición frontera para el componente A, ésta debe indicar que alguna cantidad de A reacciona dentro de la película mientras el resto es transferido a través de la película y reacciona

en el seno del líquido. Si a_v es el área interfacial específica (por unidad de volumen de espacio del reactor) y β es la retención del líquido, el volumen del seno del líquido puede ser escrito como $(\beta/a_v) - \delta_L$, y la condición frontera para el componente A será:

$$-D_A \left[\frac{dC_A}{dx} \right]_{x=\delta_L} = k_2 C_{A_0} C_{B_0} (\beta/a_v - \delta_L) \quad (2.13)$$

Algunas formas típicas de perfiles de concentración se muestran en la figura 2.2.

Una solución analítica completa para las ecuaciones (2.9)-(2.13) no es posible, sin embargo pueden calcularse un conjunto de soluciones numéricas y analíticas para parte del rango de las variables. Los resultados de estas soluciones son discutidos en términos de un factor de mejora E (o factor de reacción) definido por:

$$N_{av} = E k_L (C_A^* - C_{A0}) \quad (2.14)$$

Este puede ser comparado con la ecuación (2.2) la cual se aplica en ausencia de reacción. Cuando es mayor que 1, E representa la razón de la velocidad promedio de absorción, en presencia de una reacción, a la velocidad promedio de absorción física con una concentración cero de componente A en el seno del líquido.

Una gráfica de la solución completa de este conjunto de ecuaciones se presenta en la figura 2.3, en la cual el factor de mejora E se grafica como una función del parámetro adimensional (número de Hatta):

$$Ha = (D_A k_2 C_{B_0})^{1/2} / k_L \quad (2.15)$$

del parámetro de difusión-concentración:

$$Z_D = (D_B / z D_A) (C_{B_0} / C_A^*) \quad (2.16)$$

reacciones rápidas

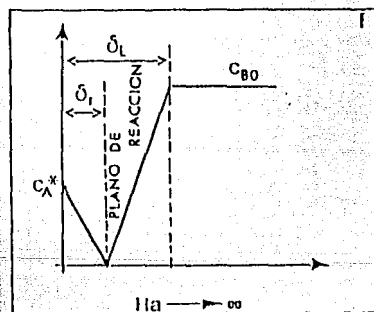
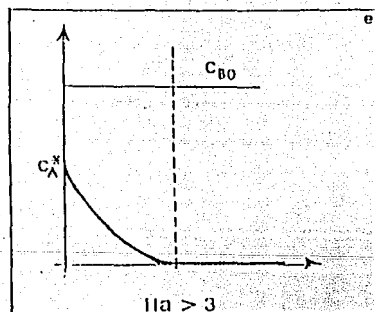
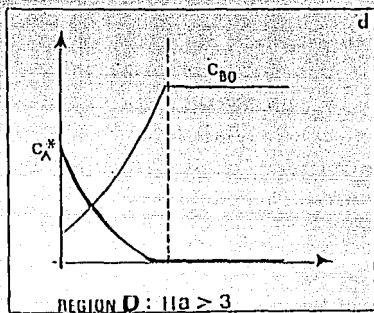
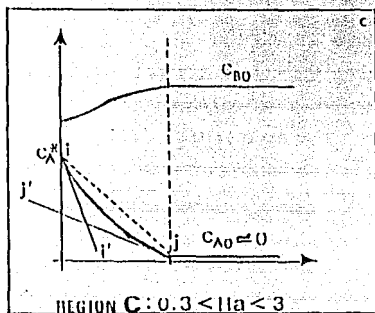
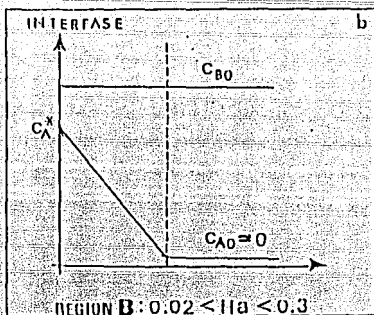
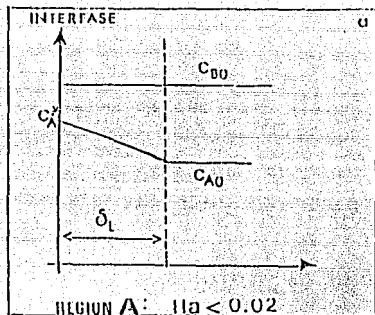


fig. 2.2 Perfiles de concentración para la transferencia de masa con reacción química : modelo de la película

y de la razón entre el volumen del líquido asociado con una unidad de área interfacial y el parámetro de espesor de la película

$$(\beta/a_v) (k_L/D_A) \quad (2.17)$$

El significado físico de las regiones cubiertas por la figura 2.3 se aprecia mejor considerando los perfiles correspondientes. Esta figura es muy importante para seleccionar el tipo de reactor gas-líquido, así como el valor del número de Hatta provee una importante indicación de si se requiere de una gran área interfacial específica a_v o una gran retención de líquido para una determinada reacción con una constante de velocidad k_2 . En los siguientes párrafos se consideran cuatro regiones.

B.1) Reacción Muy Lenta en el Seno del Líquido (Región A)

$$Ha < 0.02$$

No ocurre reacción en la película; la transferencia de masa es usada para mantener la concentración del seno del líquido del componente A (C_{A_0}) cercana a la de saturación C_A^* (fig. 2.2a), y por lo tanto se requiere de una área interfacial suficiente para este propósito. El requisito más importante es una alta retención de líquido; el uso de una columna de burbujeo sería recomendable. Si $C_{A_0} \cong C_A^*$, entonces la velocidad de transformación del componente A por unidad de volumen del reactor es

$$R_A = k_2 C_A^* C_{B_0} \beta \quad (2.18)$$

Cerca del límite entre las regiones A y B en la fig. 2.3, donde realmente no ocurre reacción en la película, la concentración de A en el seno del líquido C_{A_0} es determinada indicando que la cantidad de A

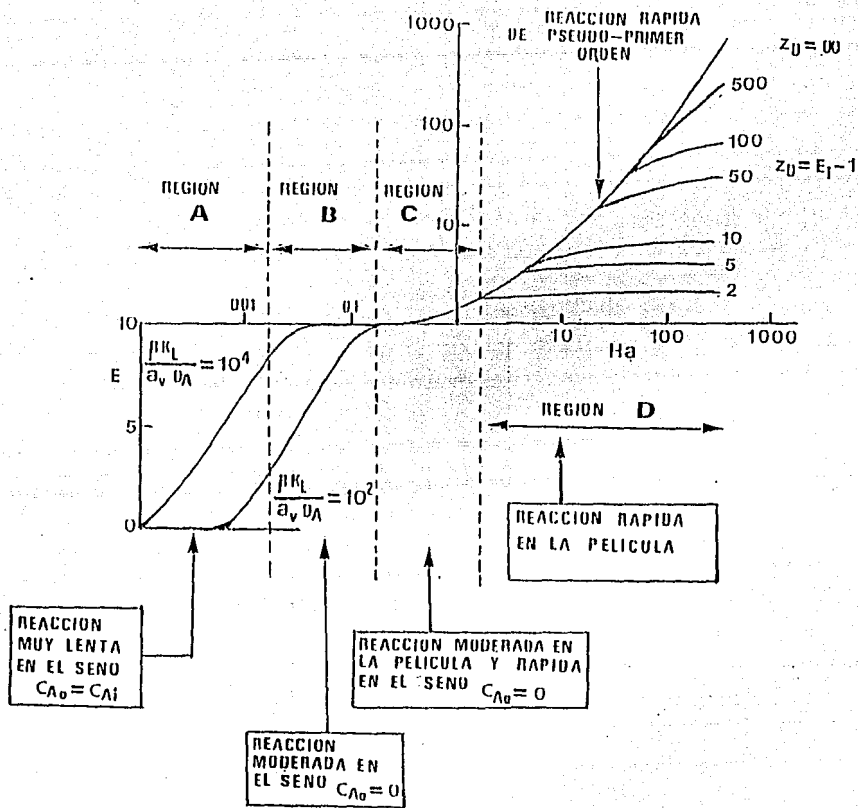


fig. 2.3 Factor de mejora para una reacción de segundo orden, graficada contra el número de Hatta. La escala de la ordenada es lineal abajo de 1, logarítmica arriba [9].

transportada a través de la película reacciona en el seno:

$$\mathcal{W} = N_{av} a_v = k_{L,v} (C_A^* - C_{A_0}) = R_A = k_2 C_{A_0} C_{B_0} \beta \quad (2.19)$$

De aquí que

$$C_{A_0} = C_A^* [1 + (\beta k_2 C_{B_0} / k_{L,v} a_v)]^{-1} \quad (2.19a)$$

y

$$\mathcal{W} = N_{av} a_v = k_{L,v} a_v C_A^* (1 + k_{L,v} a_v / \beta k_2 C_{B_0})^{-1} \quad (2.20)$$

La ecuación (2.19) significa que, en el caso de una reacción química muy lenta ($C_{A_0} \cong C_A^*$), la velocidad del proceso de transporte está completamente determinada por la velocidad de reacción química. Como puede verse en la ecuación (2.19a), la condición para una reacción muy lenta es

$$\beta k_2 C_{B_0} / k_{L,v} a_v \ll 1 \quad (2.21)$$

B.2) Reacción Lenta en el Seno del Líquido (Región B)

$$0.02 < Ha < 0.3$$

En este caso una cantidad apreciable del gas absorbido reacciona antes de salir del reactor, pero una proporción insignificante del componente A reacciona en la película. El proceso es esencialmente una absorción física seguida por reacción en el seno del líquido. Las ecuaciones gobernantes son nuevamente (2.19) y (2.19a). La condición ahora es que la reacción deberá ser lo suficientemente rápida para mantener C_{A_0} cercana a cero en el seno del líquido (fig. 2.2b) y se deduce a partir de la ecuación (2.19a):

$$\beta k_2 C_{A_0} / k_L a_v \gg 1 \quad (2.22)$$

además, la retención de líquido debe ser grande. Cuando la condición

$$(\beta/a_v) (k_L/D_A) > 10^2 \quad \text{o} \quad a_v D_A / \beta k_L < 10^{-2} \quad (2.23)$$

no se verifica, el factor de mejora E es substancialmente menor que 1 en la parte de la región B (fig. 2.3) donde $Ha < 0.1$. Así, para la importante situación de una reacción lenta con C_{A_0} y $E=1$, esto es, las condiciones (2.22) y (2.23) se cumplen,

$$\mathcal{W} = N_{a_v} a_v = k_L a_v (C_A^* - 0) = k_L a_v C_A^* = R_A \quad (2.24)$$

tanto el área interfacial como la retención de líquido deberían ser altas; el uso de tanques agitados mecánicamente sería recomendable. La ecuación (2.24) significa que la velocidad del proceso de transporte está completamente determinada por el transporte de masa a través de la película. El flux de masa atravesando la interfase es proporcional a $k_L a_v$. Como es explicado por Charpentier [9], este resultado es la base para utilizar una reacción química para medir $k_L a_v$ directamente de la velocidad de absorción cuando C_A^* se conoce, sin importar el grado de mezclado de la fase líquida.

B.3) Reacción Moderadamente Rápida (Región C)

$$0.3 < Ha < 3$$

En este caso, la reacción es lo suficientemente rápida para que una cantidad substancial de componente A reaccione en la película en lugar de ser transferida sin reaccionar hacia el seno del líquido donde, debido a la reacción rápida, C_{A_0} es muy baja (fig. 2.2c). Cuando la reacción que experimentó el gas disuelto fué lenta, en el

sentido de las secciones B.1 y B.2, la velocidad a la cual el componente A sin reaccionar se difundía desde el final de la película hacia el seno del líquido fué la misma que la velocidad a la cual éste se difundía a través de la película desde la interfase. El perfil de concentración de A en la película de difusión fué una línea recta (ij).

Ahora, como una cantidad substancial de componente A reacciona en la película, la caída de concentración es más rápida, tal que el gradiente de concentración en la superficie (ii') es mayor que aquel en final de la película (jj'). La razón de la velocidad de absorción a la velocidad de transferencia de gas sin reaccionar hacia el seno del líquido es la razón de las pendientes de ii' y jj'. El factor de mejora E es la razón de las pendientes de ii' y ij. Así, si E es apreciablemente mayor que 1, la reacción tiene un efecto substancial sobre la velocidad de absorción.

B.4) Reacción Rápida en la Película de Difusión (Región D)

$$Ha > 3$$

La reacción es rápida y ocurre completamente en la película líquida durante el transporte del reactivo A (fig. 2.2d). La concentración de A en el seno del líquido es virtualmente cero. De este modo

$$\mathcal{W} = N_{av} a_v = E k_L a_v C_A^* \quad (2.25)$$

Para tales reacciones, la velocidad de absorción será mayor si el area interfacial es grande. Así, una área interfacial alta es requerida en el reactor, pero la retención del líquido no es importante; el uso de una columna empacada o una columna de platos es recomendable.

Van Krevelen y Hoftijzer [10] calcularon un conjunto de

soluciones aproximadas indicando que el factor de mejora puede ser expresado como una función del número de Hatta [ecuación (2.15)] y el parámetro de difusión-concentración [ecuación (2.16)]. La relación entre E, Ha, y $Z_b = E_i - 1$ (dado en la fig. 2.3, región D, o en detalle en la fig. 2.4) es expresado matemáticamente por

$$E = \frac{Ha [(E_i - E) / (E_i - 1)]^{1/2}}{\tanh [Ha [(E_i - E) / (E_i - 1)]^{1/2}]} \quad (2.26)$$

donde E_i es el factor de mejora correspondiente a una reacción instantánea. Para un valor dado de E_i (o $Z_b + 1$), un incremento en Ha trae como consecuencia un incremento en E hasta un valor límite $E = E_i$:

$$E_i = 1 + (D_B / z D_A) (C_{B_0} / C_A^*) \quad (2.27)$$

Se pueden identificar Varios tipos de comportamiento límite en la fig. 2.4.

RAPIDA DE PSEUDO-PRIMER ORDEN $3 < Ha < E_i/2$.

Si la concentración del reactivo B en el seno del líquido es mucho mayor que C_A^* (ver fig. 2.2e), la cinética de la reacción es de pseudo-primer orden ($k_1 = k_2 C_{B_0}$). La ecuación (2.9) con la condición de frontera (2.11) y con $C_A = C_{A_0}$ en $x = \delta_L$ produce

$$C_A = \frac{1}{\sinh Ha} \left[C_{A_0} \sinh x \left(\frac{k_2 C_{B_0}}{D_A} \right)^{1/2} + C_A^* \sinh \left(\frac{D_A}{k_L} - x \right) \left(\frac{k_2 C_{B_0}}{D_A} \right)^{1/2} \right]$$

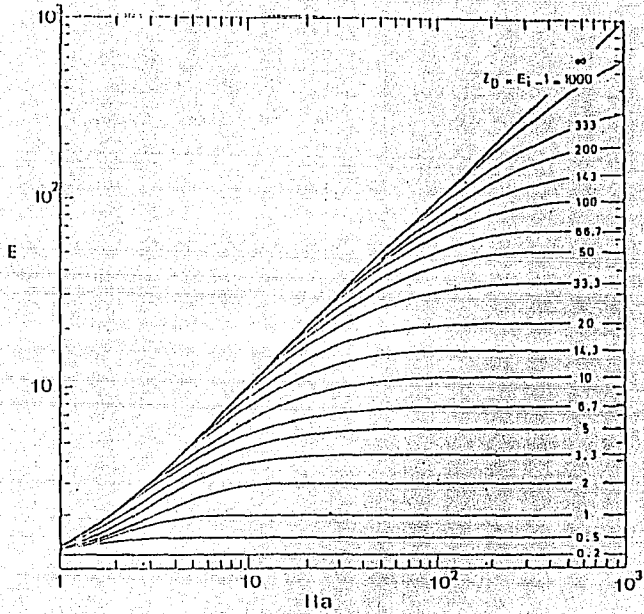


fig. 2.4 Factor de mejora para una reacción de segundo orden para números de Hatta mayores que 3 [10].

la velocidad promedio de absorción es

$$N_{av} = -D_A \left[\frac{dC_A}{dx} \right]_{x=0} = k_L \left[C_A^* - \frac{C_{A_0}}{\cosh Ha} \right] \frac{Ha}{\tanh Ha} \quad (2.28)$$

Si $Ha < E_1/2$, el punto que representa el factor de mejora cae muy cercano a la diagonal limitante en la fig. 2.4. Físicamente esto significa que el reactivo B se difunde hacia la superficie lo suficiente para prevenir que la reacción cause una disminución significativa, así que C_{B_0} se mantiene constante. La velocidad local de reacción de gas disuelto es $k_2 C_A C_{B_0}$.

Como también $Ha > 3$, todo el gas disuelto reacciona en la película de difusión y nada se difunde sin reaccionar hacia el seno del líquido (C_{A_0}). El perfil de concentración es mostrado en la fig. 2.2e. De este modo

$$N_{av} = k_L C_A^* (Ha/\tanh Ha) \cong Ha k_L C_A^* \quad (2.29)$$

y, como puede verse en la fig. 2.4, se llega a la aproximación,

$$E = Ha \quad (2.30)$$

ésto es,

$$N_{av} = C_A^* (D_A k_2 C_{B_0})^{1/2} \quad (2.31)$$

$$\Psi = N_{av} a_v = a_v C_A^* (D_A k_2 C_{B_0})^{1/2} \quad (2.32)$$

Esto corresponde a la absorción con una cinética rápida de pseudo-primer orden. De este modo, el espesor de la película, o el valor de k_L , es irrelevante y no aparece en la expresión de velocidad promedio de absorción N_{av} o para la velocidad de absorción por unidad de volumen Ψ .

REACCIÓN INSTANTANEA, $Ha > 10 E_L$

Puede ser visto en la fig. 2.4 que, para un valor dado de E_L (esto es, para valores dados de z , D_A , D_B , C_A^* , y C_{B_0}) cuando $Ha > E_L$, un incremento en el número de Hatta conduce a un valor límite $E = E_L$. La constante de velocidad de reacción es alta, la concentración de reactivo B es mucho menor que la solubilidad del gas, o la velocidad de transferencia de masa física es baja; el gas disuelto A reacciona instantáneamente con el componente B. Existe un plano de reacción por debajo de la interfase a una distancia δ_r donde la concentración de ambos componentes es cero y la velocidad de reacción es igual a la velocidad a la cual los dos componentes pueden difundirse hacia el plano de reacción. La cinética real entonces es intrascendente. El perfil de concentración es igual al mostrado en la figura 2.2f. El reactivo B es eliminado en la vecindad de la interfase, tal que la velocidad de conversión es determinada únicamente por difusión.

La velocidad a la cual ambos componentes reaccionan en el plano de reacción es

$$zD_A [(C_A^* - 0) / \delta_r] = D_B [(C_{B_0} - 0) / (\delta_L - \delta_r)]$$

de donde:

$$\delta_L = \delta_r \left[1 + \frac{D_B C_{B_0}}{z D_A C_A^*} \right]$$

entonces a partir de la velocidad de absorción promedio

$$N_{av} = D_A \left[\frac{C_A^* - 0}{\delta_r} \right] = \frac{D_A C_A^*}{\delta_L} \left(1 + \frac{D_B C_{B_0}}{z D_A C_A^*} \right)$$

ésto es,

$$N_{av} = k_L C_A^* \left(1 + \frac{D_B C_{B_0}}{z D_A C_A^*} \right) = k_L C_A^* E_L \quad (2.32)$$

y

$$\mathcal{W} = N_{av} a_v = k_L a_v C_A^* E_L \quad (2.32a)$$

B.5) Parámetro de Conversión en la Película; Significado del Número de Hatta

Al utilizar el modelo de la película en la ausencia de resistencia en la fase gaseosa hablabamos de que si la reacción es lenta, rápida o intermedia, es interesante enfocarnos sobre una unidad de superficie de la interfase gas-líquido y definir un parámetro de conversión en la película:

$$M = \frac{\text{conversión máxima posible en la película}}{\text{transporte difusivo máximo a través de la película}}$$

$$M = \frac{k_2 C_A^* C_{B_0} \delta_L}{D_A [(C_A^* - 0) / \delta_L]} = \frac{k_2 C_{B_0} \delta_L^2}{D_A} = \frac{D_A k_2 C_{B_0}}{k_L^2} = Ha^2 \quad (2.33)$$

Si $Ha^2 \gg 1$, toda la reacción ocurre dentro de la película, y el área superficial es el factor controlante. Por el contrario, si $Ha^2 \ll 1$, no ocurre reacción en la película y el volumen del seno del líquido controla la velocidad sin beneficiarse con un incremento en el área interfacial. De este modo, como vimos en secciones previas, el número de Hatta es realmente el criterio para saber de la necesidad de un gran volumen de líquido si la reacción ocurre en el seno del líquido ($Ha < 0.3$) o si se lleva a cabo en la capa límite ($Ha > 3$) requerir de dispositivos que creen una gran área interfacial, o si se lleva en ambos sitios la necesidad de un gran volumen de líquido y una gran

área interfacial. La tabla 2.1 presenta datos típicos de α_v y β en varios equipos de contacto gas-líquido.

La transferencia de masa y la cinética de la reacción son tomadas en cuenta en el número de Hatta. En un reactor diseñado para una reacción particular con una constante de velocidad k_{nm} , el valor del número de Hatta es un indicador de la magnitud de la retención del líquido y del área interfacial requeridas. Por el contrario, en un reactor existente, éste indica la conversión a la cual la cinética de reacción por un lado o el coeficiente de transferencia de masa y el área interfacial por el otro, deberán controlar la velocidad global.

C) SOLUBILIDAD Y DIFUSIVIDAD DE GASES EN LIQUIDOS

El diseño de equipo para la separación difusional de una mezcla gas-líquido está determinada por dos consideraciones principales: la distribución de componentes entre las fases en un estado de equilibrio termodinámico (solubilidad de gases en un líquido) y la velocidad a la cual la transferencia de masa ocurre bajo las condiciones prevalecientes (difusividad del líquido y reacción química). Por lo tanto las solubilidades y difusividades de gases en líquidos son siempre requeridas. Obtener los datos es por lo general un problema desafiante, debido al amplio rango de solutos y solventes que se pueden encontrar en la práctica.

Aunque la teoría sobre solubilidad y difusividad todavía no ha progresado hasta el punto donde las predicciones teóricas sean lo suficientemente confiables, se han realizado muchos esfuerzos en esta dirección. En esta sección presentamos las correlaciones más representativas y sus referencias. Siempre se debe mantener en mente que tales relaciones son usadas sólo en ausencia de datos experimentales y después de realizar un cuidadoso estudio de las condiciones de validez.

TABLA 2.1

Coefficientes de Transferencia de Masa y Areas Interfaciales Efectivas en Reactores Gas-Líquido

Tipo de Reactor	β (% vol gas-liq)	k_g (gmol/cm ² seg atm) $\times 10^4$	k_L (cm/seg) $\times 10^2$	a_v (cm ² /cm ³ reactor)
COLUMNAS EMPACADAS				
Contracorriente	2-25	0.03-2	0.4-2	0.1-3.5
Corriente Paralela	2-95	0.1-3	0.4-6	0.1-17
COLUMNAS DE PLATOS				
Tapas de Burbujeo	10-95	0.5-2	1-5	1-4
Platos Perforados	10-95	0.5-6	1-20	1-2
COLUMNAS DE BURBUJEO				
Columnas de Burbujeo				
Empacadas	60-98	0.5-2	1-4	0.5-3
Reactores de Tubos				
Horizontales	5-95	0.5-4	1-10	0.5-7
REACTORES DE BURBUJEO MECANICAMENTE AGITADOS				
	20-95	----	0.3-4	1-20

C.1) Solubilidad de Gases en Líquidos

Diferentes aproximaciones han sido realizadas, dependiendo de si las soluciones son electrolíticas o no-electrolíticas.

Las principales fuentes para obtener datos de solubilidad de gases son los manuales de Seidell y Linke [11] los cuales no contienen datos termodinámicos; el apéndice 3 del texto de Hildebrand et. al. [12]; el artículo de Wilhem y Battino [13], el cual apareció en la literatura al final de 1973,; y artículos más recientes de Prausnitz et. al. [14], Battino et. al. [15], Hildebrand y Lamoreaux [16], y Fleury y Hayduck [17]. Battino y Clever [18] dan una revisión amplia de los aspectos físico-químicos de solubilidades de gases en líquidos, incluyendo aún sales fundidas y metales líquidos.

C.1.1) No Electrolitos

Un camino muy común para expresar la solubilidad de un gas en un líquido es usando el coeficiente de Ostwald:

$$O_s = \frac{V_A^*}{V_B} = \frac{\text{vol. de gas absorbido a la temperatura } T}{\text{vol. de líquido absorbente a la temperatura } T} \quad (2.34)$$

Otra forma es usar la constante de Henry (K_{HO} o H) en la relación :

$$p_A = K_{HO} X_A^* = H C_A^* \quad (2.35)$$

donde p_A es la presión parcial del gas sobre la solución en equilibrio con la fracción mol X_A^* o con la concentración C_A^* de soluto en la solución.

Si suponemos un comportamiento de gas ideal, la fracción mol del gas disuelto es

$$x_A^+ = [(RT/0.08 p_A V_B^0) + 1]^{-1} \quad (2.36)$$

donde R es la constante de los gases, T está en °K. y V_B^0 es el volumen molar del solvente puro.

La ecuación (2.35) es la aproximación a baja presión de la relación termodinámica

$$f_A = K_H x_A^+ \quad (2.37)$$

Debido a que f_A es igual a p_A a bajas presiones,

$$K_{HO} = \lim_{x_A^+ \rightarrow 0} K_H \quad (2.38)$$

donde f_A es la fugacidad del gas soluto, medida en la fase gas. K_H generalmente se incrementa con un aumento en la temperatura, mientras que la solubilidad del gas disminuye. En una solución ideal, el cual es el caso de muy pocos sistemas gas-líquido, K_H es constante para un par de soluto-solvente a una temperatura dada. Cuando la fracción molar de la fase gas Y_A es usada en lugar de la presión parcial, la constante de equilibrio es K_H/P , y el término de equilibrio entonces también depende de la presión total P.

Cuando la temperatura y la presión son constantes, los valores de equilibrio correspondientes a una K_H constante son expresados gráficamente por una " línea de equilibrio " recta pasando a través del origen con una pendiente de K_{HO} o H.

La termodinámica nos recuerda que la ley de Henry es aplicable solamente sobre un rango restringido para soluciones diluidas, lo cual significa en la práctica que es una ley limitada para gases poco solubles y para gases solubles en baja concentración. Para estos casos, algunos valores de K_{HO} y H para soluciones acuosas de

diferentes gases pueden ser encontradas por ejemplo en referencias tales como el manual de Perry [19] y el texto de Ramm's [20]. Para altas concentraciones la solubilidad es generalmente menor que la dada por la ley de Henry, en tales casos K_{HO} o H dependen de la composición del líquido, y la línea de equilibrio viene a ser una curva de equilibrio.

La constante de Henry puede predecirse a partir del comportamiento de solución no ideal a través de la relación

$$f_A = \gamma_A P_{SA} X_A^* \quad \text{o} \quad K_H = \gamma_A P_{SA}$$

donde P_{SA} es la presión de vapor extrapolada del componente A, y γ_A es su coeficiente de actividad (aquí, a dilución infinita). De acuerdo con la teoría de soluciones regulares [12], este coeficiente de actividad puede calcularse a partir de

$$\ln \gamma_A = \ln \left[\left[X_A^* \right]_{ideal} / \left[X_A^* \right]_{real} \right] = (V_A^{\circ}/RT) (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (2.39)$$

donde V_A° es el volumen molar parcial del gas soluto, y δ_A y δ_B son los valores del parámetro de solubilidad del soluto y del seno del líquido. El parámetro de solubilidad es también la densidad de energía cohesiva, una medida de las fuerzas entre las moléculas, dada por

$$\delta = (\Delta E/V^{\circ})^{1/2}$$

donde ΔE es la energía molar de vaporización, y V° es el volumen molar. V_A° es común suponerla como el valor para un líquido a 25 °C, pero también puede ser considerada linealmente variable con T/T_c . Cuando el agua es el solvente, V_A° es determinada aproximadamente como el volumen molar del componente gaseoso a su punto de ebullición atmosférico si la temperatura está arriba de la crítica.

Se pueden obtener valores de δ_A , δ_B , y V_B° a partir del texto de Reid y Sherwood [21] o para 57 compuestos a partir del artículo de

Wilhem y Battino [13]. Un análisis detallado de las energías cohesivas de 31 hidrocarburos de diferentes familias posibilitó a Maffiolo et. al. [22] proponer una simple correlación para predecir la energía cohesiva de cualquier líquido hidrocarburo a partir de su volumen molar, las polaridades y el volumen de Van der Waals del grupo formante. También, en el caso de hidrocarburos, es importante consultar un conjunto de ecuaciones derivadas por Meisner [23] para calcular los volúmenes molares a partir del número de carbonos y temperatura para hidrocarburos homólogos en el estado líquido.

Si el tamaño de las moléculas del gas soluto difieren grandemente de las del solvente, la siguiente ecuación puede ser usada:

$$\ln \gamma_A = (V_A^0/RT)(\delta_A - \delta_B)^2 + \ln (V_A^0/V_B^0) + (1 - V_A^0/V_B^0) \quad (2.40)$$

Las ecuaciones (2.39) y (2.40) han probado ser muy satisfactorias para soluciones donde el solvente y el soluto son no-polares, y para solventes ligeramente polares. Una discusión más amplia de estas ecuaciones es dada por Battino y Clever [18].

Para gases soluto en solventes de moléculas grandes, Chappelow y Prausnitz [24] propusieron una ecuación modificada para γ_A en la cual se toman en consideración el tamaño y forma de las moléculas. Ellos suministran datos de solubilidad de gases para 26 sistemas de hidrocarburos en el rango de temperatura 25°-200°C en la vecindad de 1 atm. de presión. Información complementaria sobre la solubilidad de solutos orgánicos en polímeros ha sido dada también por Maloney y Prausnitz [25].

La dependencia de la temperatura de la solubilidad ha sido usada para obtener el calor molar de solución ΔH , la diferencia entre la entalpía molar parcial de un soluto a dilución infinita en un solvente, y la entalpía de un soluto como gas ideal a la misma temperatura. En este caso, las graficas de $\ln X_A^*$ contra $1/T$ son

lineales dentro de la exactitud de medición, indicando una ΔH independiente de la temperatura la cual puede ser calculada a partir de la pendiente. Sin embargo, para varios sistemas binarios, una gráfica de solubilidad del gas contra la temperatura pasa por un mínimo. Por ejemplo, al medir las solubilidades de hidrogeno, metano, y etano en hexadecano, biciclohexil y difenilamina, respectivamente, en el rango de 25°-200°C, Cukor y Prausnitz [26] han observado que la solubilidad del hidrogeno sube y que la del etano cae con un incremento de temperatura, mientras que el metano pasa a través de un mínimo cerca de 150°C. No es raro que un mínimo pueda ser observado en la solubilidad a bajas presiones para algún gas en cualquier solvente no-polar, suponiendo que el rango de temperatura es lo suficientemente amplio.

Las leyes anteriores son apropiadas solamente a presiones moderadas, y si se utilizan a presiones altas se obtiene una desviación considerable de los resultados experimentales, aún si X_A^* es pequeña. Battino y Clever [18] han dado un término para ajustar la solubilidad de gas en agua, metanol, e hidrocarburos a altas presiones, y la solubilidad de hidrogeno en mezclas binarias y ternarias de solventes hidrocarburos. También, además de considerar el efecto de la presión total, Orentlicher y Prausnitz [27] han adicionado un término que toma en cuenta el efecto de la composición. La ecuación combinada es

$$\ln \frac{f_A}{X_A^*} = \ln K_H + \frac{V_A^0 (P - P_{SB})}{RT} + \frac{A (X_B^* - 1)}{RT} \quad (2.41)$$

donde P_{SB} es la presión de vapor del solvente, P es la presión total, y K_H es la constante de Henry relacionada a la fugacidad molar parcial del soluto a la presión de saturación del solvente; A es un coeficiente empírico correspondiente a $V_A^0 (\delta_A - \delta_B)^2$ en la ecuación (2.39) y dependiendo solamente de la temperatura para un sistema soluto-solvente dado.

Las correlaciones dadas anteriormente para solventes no-polares no son satisfactorias al predecir solubilidades de gas en solventes polares tales como el agua y alcoholes. Utilizando las solubilidades de 20 gases (fig. 2.5) en agua, metanol, etanol, butanol, acetona, metil acetato, ácido acético, etilen-glicol, y clorobenceno, seleccionadas de la literatura disponible, Hayduck y Laudie [28] desarrollaron una correlación sistemática en términos de los enlaces de hidrogeno. Los enlaces de hidrogeno fuertes parece que tienen el efecto de excluir las moléculas de soluto. Los factores del enlace de hidrogeno fueron definidos para cada gas, basados sobre la razón de su solubilidad real a su solubilidad ideal. Los factores de enlace de hidrogeno para gases en agua son relacionados a aquellos en los alcoholes normales primarios. Similarmente, los factores de enlace de hidrogeno en acetona son relacionados a aquellos en metil acetato, ácido acético, y etilen-glicol. Excepto cuando el gas disuelto reacciona químicamente con el solvente, las solubilidades del gas pueden ser predichas a partir de la relación entre los factores de enlace de hidrogeno en los solventes, suponiendo que por lo menos se conoce la solubilidad de uno en ellos. Como para los solventes no-polares, las solubilidades de todos los gases en agua tienden hacia una concentración molar constante a la temperatura crítica del solvente (fig. 2.5).

C.1.2) Electrólitos

La solubilidad de soluciones electrolíticas puede ser estimada por el método empírico de Van Krevelen y Hoftijzer [10], el cual relaciona la solubilidad en la solución a aquella en el solvente puro a la misma temperatura:

$$\log_{10} (H/H_B) = h \quad (2.42)$$

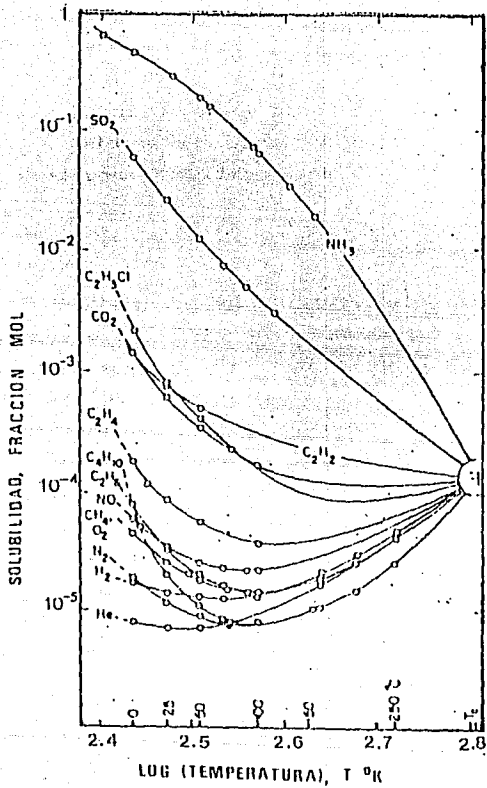


Fig. 2.5 Solubilidad de gases en agua [28].

donde H_0 es el valor en solvente puro e I es la fuerza iónica de la solución:

$$I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

donde C_i es la concentración de iones de valencia Z_i . El coeficiente salino h es la suma de contribuciones referidas a las especies de gas h_0 y a las especies de iones positivo y negativos presentes:

$$h = h_0 + h_+ + h_-$$

Van Krevelen y Hoftijzer [10], Barret [29], y Onda et. al. [30] han evaluado h para varias especies. Los valores presentados en las tablas 2.2 y 2.3 son características de sistemas industriales. El efecto de la presión sobre h_0 es pequeño hasta 200 atm.

Recientemente, Tiepel y Gubbins [31,32] presentaron una teoría para los efectos salinos sobre la solubilidad basados en la teoría de perturbación para mezclas. Esta teoría predice satisfactoriamente el calor de solución y la dependencia con la concentración y presión de los coeficientes de actividad de solutos no-polares como un efecto no-salino, cuando las moléculas y los iones no son muy grandes y la asociación química entre los iones y el soluto no se lleva a cabo. Cuando los iones son grandes o cuando existen fuerzas de asociación la teoría da resultados incongruentes.

En electrólitos mezclados puede suponerse que H está dada por una expresión de la forma:

$$\log_{10} (H/H_0) = h_1 I_1 + h_2 I_2 + \dots \quad (2.43)$$

donde I_1 es la fuerza iónica atribuible a la especie electrolítica 1 y h_1 es un coeficiente característico del electrólito.

TABLA 2.2
 Coeficientes salinos h_+ y h_- para Iones Inorgánicos

Ión	h_+ (1/gmol)	Ión	h_- (1/gmol)
H ⁺	-0.1110	Cl ⁻	0.3416
Na ⁺	-0.0183	Br ⁻	0.3310
K ⁺	-0.0362	I ⁻	0.3124
NH ₄ ⁺	-0.0737	NO ₃ ⁻	0.3230
Sr ²⁺	-0.0445	OH ⁻	0.3875
Li ⁺	-0.0416	CNS ⁻	0.2612
Cs ⁺	-0.0504	HSD ₃ ⁻	0.3869
Rb ⁺	-0.0449	HS ⁻	0.3718
Mg ²⁺	-0.0568	HCO ₃ ⁻	0.4286
Zn ²⁺	-0.0590	CO ₃ ²⁻	0.3754
Ca ²⁺	-0.0547	SO ₃ ²⁻	0.3446
Ba ²⁺	-0.0473	SO ₄ ²⁻	0.3275
Mn ²⁺	-0.0624	PO ₄ ³⁻	0.3265
Fe ²⁺	-0.0602	C ₆ H ₅ O ₄ ⁻	0.4084
Co ²⁺	-0.0534	MnO ₄ ⁻	0.2600
Ni ²⁺	-0.0520		
Cd ²⁺	-0.0062		
Cr ³⁺	-0.0986		

TABLA 2.3
 Coeficientes salinos h_G para varios gases (l/gmol)

T (°C)	H ₂	O ₂	CO ₂	N ₂ O	H ₂ S	NH ₃
0	—	-0.1653	-0.2110	—	—	—
10	-0.2170	—	—	-0.2156	—	—
15	-0.2197	-0.1786	-0.2222	-0.2118	—	—
20	-0.2132	-0.1771	—	-0.2128	—	—
25	-0.2115	-0.1892	-0.2277	-0.2141	-0.2151	-0.2394
35	—	—	—	—	—	—
40	—	—	-0.2327	-0.2179	—	—

T (°C)	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	SO ₂
0	—	—	—
10	—	—	—
15	-0.2124	-0.2003	—
20	—	—	—
25	-0.2240	-0.1951	-0.3154
35	—	—	-0.3122
40	—	—	—

T (°C)	N ₂	He	Ne	Ar	Kr	NO
25	-0.1904	-0.2222	-0.2240	-0.1866	-0.1762	-0.1825

Finalmente, es importante recordar que las propiedades de la solución cambian cuando el gas reacciona con la solución. En tales casos las ecuaciones dadas todavía pueden aplicarse a la concentración del gas soluto sin reaccionar.

C.2) Difusividad en Líquidos

En contraste con la situación para gases, no existen métodos teóricos satisfactorios para predecir difusividades en líquidos. Son necesarias diferentes aproximaciones dependiendo si la solución es o no electrolítica. La mayoría de los estudios han sido dirigidos hacia la estimación de los coeficientes de difusión en soluciones muy diluidas. Sin embargo, algunos artículos recientes reportan variaciones substanciales de la difusividad del soluto con el incremento de la concentración. Las teorías y métodos experimentales obtenibles para la predicción de las difusividades en líquidos han sido revisados con detenimiento por Kamal y Canjar [33].

C.2.1) No-Electrólitos

La tabla 2.4 muestra varias correlaciones para soluciones diluidas con los errores promedio dados por Reid y Sherwood [21] y los propios autores. En ésta tabla, A es el soluto (gas disuelto o reactivo), B es el solvente, D_A es el coeficiente de difusión en cm^2/seg , μ_{AB} y μ_B son las viscosidades de la solución y del solvente en cP, T es la temperatura absoluta en $^\circ\text{K}$, M_B es el peso molecular del solvente, y V_{mA} y V_{mB} son los volúmenes moleculares del soluto y del solvente a su punto de ebullición normal en cm^3/gmol . Los volúmenes moleculares de algunas sustancias simples son mostradas en la tabla 2.5.

TABLA 2.4

RELACIONES PARA LA DIFUSIVIDAD EN SOLUCIONES DE NO-ELECTROLITOS MUY DILUIDAS

Número de Ecuación

Ecuación

$$(1) \quad \frac{D_A \mu_{AB}}{T} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(xM_B)^{1/2}}{V_{mA}^{0.6}}$$

$$(2) \quad \frac{D_A \mu_{AB}}{T} = 8.2 \times 10^{-8} \left[\frac{1 + (3V_{mB}/V_{mA})^{2/3}}{V_{mA}^{1/3}} \right]$$

$$(3) \quad \frac{D_A \mu_{AB}}{T} = 5.4 \times 10^{-8} \left[\frac{M_B^{1/2} \Delta E_B^{1/3}}{V_{mA}^{0.5} \Delta E_A^{0.3}} \right]^{0.93} \left[\frac{T}{\mu_B} \right]^{0.07}$$

$$(4) \quad \frac{D_A \mu_{AB}}{T} = 10 \times 10^{-8} \frac{M_B^{1/2}}{(V_{mA} V_{mB})^{1/3}} \quad \text{para } \frac{V_{mB}}{V_{mA}} < 1.5$$

$$(5) \quad \frac{D_A \mu_{AB}}{T} = 8.5 \times 10^{-8} \frac{M_B^{1/2}}{(V_{mA} V_{mB})^{1/3}} \quad \text{para } \frac{V_{mA}}{V_{mB}} > 1.$$

$$(6) \quad \frac{D_A \mu_{AB}}{T} = 8.5 \times 10^{-8} \frac{1.4 (V^*)^{1/3} + V^*}{V_{mB}^{1/3}}$$

donde $\frac{V_{mB}}{V_{mA}} = V^*$

$$(7) \quad D_A = 14 \times 10^{-5} \mu_{WT}^{-1.1} \times V_{mA}^{-0.6}$$

TABLA 2.4 (CONTINUACION)

Número de Ecuación	Error Promedio (%)			
	solventes organicos	Agua como solvente	Agua como soluto	Global (autores)
(1) ¹	27	11	hasta 250	10
(2) ²	25	11	hasta 250	--
(3) ³	26	12	12	13
(4) ⁴	15	9	--	13.5
(5) ⁴	18	--	26	18
(6) ⁵	16	--	--	--
(7) ⁶	--	--	--	5

1. - Wilke, C. R., and Chang, P., *AICHE J.*, (1955)
2. - Scheibel, E. G., *IND. ENG. CHEM.*, (1954)
3. - Sitaraman et. al., *J. CHEM. ENG. DATA*, (1963)
4. - Reddy, K. A., and Doraiswamy, L. K., *IND. CHEM. ENG. FUNDAM.* (1967)
5. - Lusis, M. A., and Ratcliff, G. A., *CAN. J. CHEM. ENG.*, (1968)
6. - Othmer, D. F., and Thakar, M. S., *IND. ENG. CHEM.*, (1953)

TABELA 2.5
VOLUMEN MOLECULAR V_m DE SUSTANCIAS SIMPLES (cm^3/gmol)

Substancia	V_m	Substancia	V_m
Aire	29.9	H ₂ S	32.9
Br ₂	53.2	He	16
Cl ₂	48.4	I ₂	71.5
CO	30.7	N ₂	31.2
CO ₂	34	NH ₃	25.8
COS	51.1	NO	23.6
H ₂	14.3	O ₂	25.6
H ₂ O	18.9	SO ₂	44.8

Para estimar la difusividad, la relación de Wilke y Chang [34] ha resultado ser muy convincente. Esta ecuación está basada en la ecuación de Stokes-Einstein. En esta fórmula el parámetro de asociación x permite manipular diferentes solventes: $x=2.6$ para el agua, 1.9 para el metanol, 1.5 para el etanol, y 1.0 para el benceno, éter, heptano y otros solventes no asociados. El error promedio que reportan sus autores es de 10%; la relación no puede ser usada cuando se forma un complejo entre el soluto y el solvente. Para isobutanol, etilén-glicol, y glicerol, Akgerman y Gainer [35] han aproximado el parámetro de asociación por

$$x = \left[\frac{\Delta E_{\text{vap}} \text{ de sustancia con enlace de hidrogeno}}{\Delta E_{\text{vap}} \text{ del homólogo}} \right] \quad (2.44)$$

El homólogo está definido al substituir un grupo $-CH_3$ por el grupo $-OH$. La incertidumbre en asignar valores a x ha resultado en esfuerzos para eliminar este factor.

Para moléculas de gas soluto pequeñas tales como helio y H_2 , o para sistemas con solventes que tengan viscosidades mayores que 3 cP, se sugiere utilizar la relación propuesta por Akgerman y Gainer [35]:

$$\frac{D_A \mu_B}{T} = \frac{k_B}{\sigma} \left(\frac{V_{mB}}{V_{mA}} \right)^{1/6} \left(\frac{N}{V_{mB}} \right)^{1/3} \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{1/2} \exp(E^*) \quad (2.45)$$

$$\text{donde } E^* = \left(\frac{E_{\mu B} - E_{DAB}}{RT} \right)$$

La ecuación (2.45) es menos fácil de manipular que la de Wilke y Chang, sin embargo, la ecuación propuesta por Gainer solamente utiliza las propiedades físicas de los constituyentes involucrados y trabaja bien con sistemas asociados y no asociados y con agua.

Antes de usar alguna de las relaciones anteriores, se recomienda verificar para cuales sistemas gas-líquido operan y las condiciones de su aplicabilidad.

C.2.2) Electrólitos

La difusión de un electrólito ionizado disuelto involucra la difusión de cationes y aniones los cuales, debido a su pequeño tamaño, se difunden más rápido que las moléculas no disociadas. Ambos tipos de iones se difunden a la misma velocidad, tal que la neutralidad eléctrica de la solución se conserva.

Sobre la suposición de una disociación completa en una solución conteniendo dos especies de iones, los coeficientes de difusión de los electrólitos pueden ser calculados a dilución infinita por medio de la relación:

$$D_A = 8.931 \times 10^{-10} T (\lambda_{-}^{\circ} \lambda_{+}^{\circ} / \Lambda^{\circ}) [(Z_{+} + Z_{-}) / Z_{+} Z_{-}] \quad (2.46)$$

donde D_A es la difusividad combinada del electrolito en cm^2/seg , Z_{-} y Z_{+} son los valores absolutos de las valencias de los aniones y cationes, Λ° es la conductancia del electrolito a dilución infinita en $\text{mho cm}^2/\text{gm}$ equivalente, λ_{-}° y λ_{+}° son las conductancias anionica y cationica a dilución infinita, y T es la temperatura en $^{\circ}\text{K}$. En Perry [19] se da una tabulación útil de conductancias iónicas a dilución infinita en agua a 25°C .

Como puede observarse, existen diversas dificultades para predecir con precisión la solubilidad y difusividad de gases en líquidos, tal que es recomendable utilizar datos experimentales siempre que sea posible.

De esta forma, ahora estamos posibilitados para llevar a cabo la simulación de una manera adecuada ya que sabemos el significado físico de cada una de las variables de los modelos y además conocemos de antemano el tipo de perfiles que podemos esperar dependiendo del valor que tome el número de Hatta o su equivalente, esto es, se estará considerando correctamente el efecto de la reacción en la transferencia de masa. Por otro lado, tenemos la información suficiente (incluyendo referencias) para determinar los valores de las variables involucradas en los modelos.

NOMENCLATURA

a_v	Area interfacial por unidad de volumen
A	Reactivo A
B	Reactivo B
C_A	Concentración de A en la película
C_{A^0}	Concentración de gas A disuelto en el seno del liquido
C_A	Concentración de A en el equilibrio
C_B	Concentración de B en la película
C_{B^0}	Concentración de B en el seno del liquido
D_A	Difusividad molecular de A líquida
D_B	Difusividad molecular de B líquida
E	Factor de mejora
E_l	Factor de mejora para una reacción instantanea
f_A	Fugacidad del componente A
h	Coefficiente salino
h_g	Contribución del gas al coeficiente salino
h_+	Contribución del ión positivo al coef. salino
h_-	Contribución del ión negativo al coef. salino
H	Constante de Henry
Ha	Número de Hatta
H_B	Constante de Henry para B puro
I	Fuerza iónica
k_g	Coef. de transferencia de masa del lado gas
k_L	Coef. de transferencia de masa del lado líquido
k_1	Constante de velocidad de reacción
k_2	Constante de velocidad de reacción
K_H	Constante de Henry
K_{H^0}	Constante de Henry
M	Peso molecular
M_B	Peso molecular de B
N_{AV}	Flux molecular promedio

C_s	Coeficiente de Ostwald
p_i	Presión parcial de i
P	Presión total
P_{SB}	Presión de vapor del solvente B
Q	Cantidad de gas absorbido por unidad de área
r_A	Velocidad de reacción para A
r_B	Velocidad de reacción para B
R	Velocidad de transformación en el seno del líquido
s	Velocidad fraccional de renovación superficial
T	Temperatura absoluta
V_A^+	Volumen de gas absorbido a T
V_B^0	Volumen de líquido absorbente a T
V_{iA}^0	Volumen molar parcial de líquido B
V_A^0	Volumen molar parcial del gas soluto
V_{mB}	Volumen molecular de solvente a su punto de ebullición
V_{mA}	Volumen molecular de soluto a su punto de ebullición
w	Velocidad de absorción
x	Distancia desde la interfase
α	Factor de asociación del solvente
y_A	Fracción mol de gas A
Z_D	Parámetro de concentración difusión
Z_L	Valencias de los electrolitos
Z_+	Valor absoluto de la valencia del catión
Z_-	Valor absoluto de la valencia del anión

Símbolos Griegos

β	Retención del líquido
δ_A	Parámetro de solubilidad del soluto
δ_B	Parámetro de solubilidad del solvente
δ_G	Espesor de la película de difusión gaseosa
δ_L	Espesor de la película de difusión líquida

S_r	Distancia del plano de reacción
ΔE	Calor latente de vaporización
γ	Coefficiente de actividad del soluto
Λ°	Conductancia electrolítica a dilución infinita
λ_+°	Conductancia catiónica
λ_-°	Conductancia aniónica
θ	Tiempo de exposición del líquido en el gas
μ_{AB}	Viscosidad de la solución
μ_B	Viscosidad del solvente
μ_{WT}	Viscosidad del agua a T

REFERENCIAS

- [1] Barona, N., and Frengle, H.W., *Hydrocarbon Process*, 52, 63 March (1973).
- [2] Barona, N., and Frengle, H.W., *Hydrocarbon Process*, 52, 73 Dec (1973).
- [3] Frengle, H.W., and Barona, N., *Hydrocarbon Process*, 49, 106 (1970).
- [4] Astarita, G., *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- [5] Danckwerts, P.V., *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [6] Whitman, W.G., *Chem. Metall. Eng.*, 29, 147 (1923)
- [7] Higbie, R., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 35, 365 (1935)
- [8] Danckwerts, P.V., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1460 (1951)
- [9] Charpentier, J.C., *Chem. Eng. J.*, 11, 161 (1976)
- [10] Van Krevelen, D.W., and Hoftijzer, P.J., *Int. Congr. Chim. Ind., 21st. Brussels*, special No., p. 168 (1948)
- [11] Seidell, A., and Linke, W.F., *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Suppl. to 3rd. Ed. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1952.
- [12] Hildebrand, J.H., Prausnitz, J.M. and Scott, R.L., *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1970.
- [13] Wilhem, E., and Battino, R., *Chem. Rev.*, 73, 1 (1973)
- [14] Preston, G.T., Funk, E.W., and Prausnitz, J.M., *Phys. Chem. Liquids*, 2, 193 (1971)
- [15] Byrne, J.E., Battino, R., and Danforth, W.F., *J. Chem. Thermodyn.*, 6, 245 (1974)
- [16] Hildebrand, J.H., and Lamoreaux, R.H., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13, 110 (1974)
- [17] Fleury, D., and Hayduck, W., *Can. J. Chem. Eng.*, 53, 195 (1975)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- [18] Battino, R., and Clever, H.L., *Chem. Rev.*, 60, 395 (1966)
- [19] Ferry, J.M., *Chemical Engineers' Handbook*, 5th Ed., Mc. Graw-Hill, New York, 1973
- [20] Ramm, V.M., *Absorption of Gases*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1968
- [21] Reid, R.C., and Sherwood, T.K., *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd. Ed., Mc. Graw-Hill, New York, 1977.
- [22] Maffiolo, G., Vidal, J., and Renon, H., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, 100 (1972)
- [23] Meisner, J., *Indian Eng. Chem. Fundam.*, 11, 83 (1972)
- [24] Chappelow, C.C., and Prausnitz, J.M., *AIChE J.*, 20, 1097 (1974)
- [25] Maloney, D.P., and Prausnitz, J.M., *AIChE J.*, 22, 74 (1976)
- [26] Cukor, F.M., and Prausnitz, J.M., *J. Phys. Chem.*, 76, 598 (1972)
- [27] Orentlicher, M., and Prausnitz, J.M., *Chem. Eng. Sci.*, 19, 775 (1964)
- [28] Hayduk, W., and Laudie, H., *AIChE J.*, 19, 1233 (1973)
- [29] Barret, F.V.L., *Gas Absorption on a Sieve Plate.*, Ph. D. Thesis, Cambridge University, 1966
- [30] Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Kito, S., and Ito, K.J., *Chem. Eng. Jpn.*, 3, 137 (1970)
- [31] Tiepel, E.W., and Gubbins, K.E., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 18 (1973)
- [32] Tiepel, E.W., and Gubbins, K.E., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 14, 143 (1973)
- [33] Kamal, M.R., and Canjar, L.N., *Chem. Eng. Prog.*, 62, 82 (1966)
- [34] Wilke, C.R., and Chang, P., *AIChE J.*, 1, 264 (1955)
- [35] Akgerman, A., and Gainer, J.L., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, 373 (1972)

SOLUCION NUMERICA Y SIMULACION

Muchos de los modelos de la ciencia y tecnología se expresan en la forma de ecuaciones diferenciales. En los modelos más sencillos, estas ecuaciones son ordinarias, es decir que tienen una sola variable independiente, que llamaremos x cuando el problema es de valores a la frontera o t cuando es de valores iniciales, ya que en este último caso la variable independiente es en la mayoría de los casos el tiempo. En modelos más realistas, las ecuaciones diferenciales de interés serán ecuaciones parciales, con más de una variable independiente. En nuestro mundo tridimensional, estas variables pueden ser por ejemplo; las tres coordenadas x , y , z fijando la posición de un punto, más posiblemente el tiempo t en situaciones no estacionarias.

Estas ecuaciones en muchos casos no tienen solución analítica o si la tienen, esta solución es de una forma bastante complicada como para ser realmente útil (por ejemplo; una serie infinita), en otras palabras, se necesita una solución numérica, que nos permita aproximar a la solución en varios puntos o hasta en cualquier punto del dominio considerado. Con la aparición de las computadoras digitales al final de los años 40, las técnicas numéricas se desarrollaron con gran rapidez, en particular en el campo de la solución numérica de ecuaciones diferenciales. El propósito de este capítulo es dar una breve descripción sobre los métodos de discretización para la solución de ecuaciones diferenciales y en particular, la aplicación del método de colocación ortogonal en la simulación de reactores gas-liquido.

A) METODOS DE DISCRETIZACION

La información sobre los métodos de discretización es amplia y en realidad depende de cómo se les aplique. Una buena discusión sobre estos es presentada por Hennart [1], donde compara los métodos de diferencias finitas, residuos pesados y elemento finito. Su comparación es más bien sobre un punto de vista de análisis numérico que de aplicación a problemas concretos. Otros textos importantes proveen más información, como el de Forsythe y Wasov [2] de diferencias finitas y el de Strang y Fix [3] sobre elemento finito. Un importante texto recomendado para el buen entendimiento sobre el método de los residuos pesados es el de Finlayson [4]. Antes de entrar en forma a la discusión sobre estos métodos, es importante aclarar algunos conceptos fundamentales.

A.1) La Naturaleza de los Métodos Numéricos

La solución numérica de una ecuación diferencial consiste de un conjunto de números a partir de los cuales la distribución de la variable dependiente y puede ser construida. En este sentido, un método numérico es semejante a un experimento de laboratorio, en el cual un conjunto de instrumentos lectores es capaz de establecer la distribución de la cantidad medida en el dominio bajo el cual se lleva a cabo la investigación. El analista numérico y el experimentador de laboratorio permanecen satisfechos con solo un número finito de valores numéricos, aunque este número puede, al menos en principio, ser tan grande como se requiera.

Supongase que decidimos representar la variación de y por un

polinomio en x ,

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_m x^m \quad (3.1)$$

y empleamos un método numérico para encontrar el número finito de coeficientes $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$. Esto permitirá evaluar y en cualquier localización de x , substituyendo el valor de x y los valores de las a 's en la ecuación (3.1). Este procedimiento es, sin embargo, algo inconveniente si en realidad estamos interesados en obtener valores de y en localidades determinadas. Los valores de las a 's son, por si mismas, carentes de significado y la operación de substitución debe ser llevada a cabo para alcanzar los valores requeridos de y . Esto conduce al siguiente razonamiento: por que no construir un método que emplee los valores de y en un número de puntos dados como las incógnitas primarias?. En realidad, la mayoría de los métodos numéricos para resolver ecuaciones diferenciales están sustentados en este concepto.

De este modo, un método numérico trata como sus incógnitas básicas los valores de las variables dependientes en un número finito de localidades (llamados *nodos*) en el dominio de cálculo. El método incluye la tarea de suministrar un conjunto de ecuaciones algebraicas para estas incógnitas y de describir un algoritmo para resolver las ecuaciones.

A.2) El Concepto de Discretización

Si enfocamos la atención sobre los valores en los nodos (grid points), lo que hemos hecho es reemplazar la información continua contenida en la solución exacta de la ecuación diferencial con valores discretos. Tenemos, de esta forma, discretizada la distribución de y y es apropiado referirnos a esta clase de métodos numéricos como métodos de discretización.

Las ecuaciones algebraicas que involucran los valores desconocidos de y en puntos nodales seleccionados, reciben el nombre de ecuaciones de discretización, y son derivadas a partir de la ecuación diferencial que gobierna a y . En esta derivación, debemos emplear alguna suposición acerca de como varía y entre los nodos. Aunque este "perfil" de y debería ser elegido tal que una sola expresión algebraica fuese suficiente para todo el dominio de cálculo, es común que se utilicen perfiles segmentados (piecewise) tal que un segmento dado describa la variación de y sobre una pequeña región en términos de los valores de y en los nodos dentro y alrededor de esta región. De este modo, es común subdividir el dominio de cálculo en un número determinado de subdominios o elementos, tales que una suposición de perfiles separados pueda ser asociada con cada subdominio.

De esta manera, encontramos el concepto de discretización en otro contexto. El dominio de cálculo continuo ha sido discretizado. Es esta discretización sistemática del espacio y de las variables dependientes lo que hace posible reemplazar las ecuaciones diferenciales gobernantes con simples ecuaciones algebraicas, las cuales pueden resolverse con relativa facilidad.

A.3) La Estructura de las Ecuaciones de Discretización

Una ecuación de discretización es una relación algebraica que conecta los valores de y para un grupo de nodos. Tal ecuación es derivada a partir de la ecuación diferencial que gobierna a y , expresando de este modo la misma información física. El hecho de que sólo pocos nodos participen en una determinada ecuación de discretización es una consecuencia de los perfiles segmentados seleccionados. El valor de y en un punto de la malla influye la distribución de y solamente en sus vecinos inmediatos. Conforme el número de nodos viene a ser mayor, se espera que la solución de las

ecuaciones de discretización se aproxime a la solución exacta de la ecuación diferencial. Esto sigue a partir de la consideración de que, como los nodos vienen a ser más cerrados, el cambio en y entre los nodos vecinos es pequeña, y entonces los detalles reales de la suposición de los perfiles no es tan importante.

Para una ecuación diferencial dada, las ecuaciones de discretización posibles no son únicas, aunque todos los tipos de ecuaciones de discretización dan, en el límite de un número muy grande de nodos, la misma solución. Los diferentes tipos surgen a partir de las diferentes suposiciones en los perfiles y en los métodos de derivación.

B) METODOS PARA FORMULAR LAS ECUACIONES DE DISCRETIZACION

Para una ecuación diferencial determinada, las ecuaciones de discretización pueden ser formuladas de varias formas. Aquí, delinearemos los métodos más comunes y entonces indicamos una preferencia.

B.1) Formulación por Series de Taylor (Diferencias Finitas)

El procedimiento común para derivar ecuaciones en diferencias finitas consiste en aproximar las derivadas en la ecuación diferencial por medio de una serie de Taylor truncada. Consideremos los nodos mostrados en la figura 3.1. Para el nodo 2, localizado en la parte media entre los nodos 1 y 3 tal que $\Delta x = x_2 - x_1 = x_3 - x_2$, la expansión en series de Taylor alrededor de 2 queda:

$$y_1 = y_2 - \Delta x \left[\frac{dy}{dx} \right]_2 + (1/2) (\Delta x)^2 \left[\frac{d^2 y}{dx^2} \right]_2 - \dots \quad (3.2)$$

y

$$y_3 = y_2 + \Delta x \left[\frac{dy}{dx} \right]_2 + (1/2) (\Delta x)^2 \left[\frac{d^2 y}{dx^2} \right]_2 + \dots \quad (3.3)$$

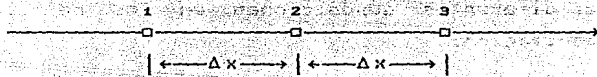


fig. 3.1. Tres puntos sucesivos de la malla utilizados para la expansión en series de Taylor.

Truncando las series despues del tercer término, y sumando y restando las dos ecuaciones obtenemos

$$\left[\frac{dy}{dx} \right]_2 = \frac{y_3 - y_1}{2\Delta x} \quad (3.4)$$

$$\left[\frac{d^2 y}{dx^2} \right]_2 = \frac{y_1 + y_3 - 2y_2}{(\Delta x)^2} \quad (3.5)$$

La substitución de estas expresiones dentro de la ecuación diferencial conduce a las ecuaciones de diferencias finitas.

El método incluye la suposición de que la variación de y es muy

parecida a una polinomial en x , tal que las derivadas de un orden alto sean insignificantes. Esta suposición, sin embargo, conduce a una formulación indeseable cuando, por ejemplo, se encuentran variaciones exponenciales. La formulación por series de Taylor es relativamente directa, pero ésta conduce a problemas de estabilidad como puede verse en el trabajo de Hennart [1] y Constantinides [5].

B.2) Formulación Variacional

Otro método de obtener las ecuaciones de discretización está basado sobre el cálculo de variaciones. Para entender el método completamente, el lector debe tener un conocimiento suficiente sobre esta rama del cálculo. Sin embargo, una apreciación general de los principales ingredientes de la formulación es todo lo necesario para los presentes propósitos.

El cálculo de variaciones demuestra que resolver ciertas ecuaciones diferenciales es equivalente a minimizar una cantidad llamada *funcional*. Esta equivalencia es conocida como un principio variacional. Si el funcional es minimizado con respecto a los valores de la variable dependiente en los nodos, las condiciones resultantes generan las ecuaciones de discretización requeridas. La minimización del funcional es de la forma

$$J(U) = \int_D \phi \left(U, \frac{\partial U}{\partial x}, \frac{\partial U}{\partial y}, x, y \right) dD \quad (3.6)$$

y debe satisfacer la ecuación de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \phi}{\partial (\partial U / \partial x)} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial \phi}{\partial (\partial U / \partial y)} \right] - \frac{\partial \phi}{\partial U} = 0 \quad (3.7)$$

la cual es una ecuación diferencial parcial con ciertas condiciones frontera naturales y x e y son coordenadas. Esta es la base para el procedimiento de Rayleigh-Ritz el cual a su vez forma la base para los métodos de elemento finito.

La formulación variacional es comunmente empleada en métodos de elemento finito para análisis de esfuerzos, donde estos pueden ser encadenados hacia un principio de trabajo virtual. Además de su complejidad algebraica y conceptual, la principal desventaja de esta formulación es su limitada aplicabilidad, ya que un principio variacional no existe para todas las ecuaciones diferenciales de interes.

B.3) Formulación por Residuos Pesados

Un poderoso método para resolver ecuaciones diferenciales es el método de residuos pesados. Dos textos describen en detalle el método y se recomienda en forma especial su lectura, el de Finlayson [6], y el de Villadsen [7]. Si bien el método no es nuevo (desde los años 40; Frazer [11]) últimamente ha tomado mucha popularidad a partir de los trabajos de Stewart [8] y Villadsen [9] en la solución de problemas relacionados a la Ingeniería Química. En esta parte describimos brevemente el concepto y posteriormente se desarrollará a profundidad.

El concepto básico es simple e interesante. Sea la ecuación diferencial representada por

$$L(y)=0 \quad (3.8)$$

posteriormente, suponemos una solución aproximada y^* que contiene un número indeterminado de parámetros, por ejemplo

$$y^* = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_m x^m \quad (3.9)$$

las a 's son los parámetros. La substitución de y^* en la ecuación diferencial conduce a un residual, definido como

$$R = L(y^*) \quad (3.10)$$

Por otra parte, queremos que el residual sea pequeño de alguna forma, entonces proponemos que

$$\int WR \, dx = 0 \quad (3.11)$$

donde W es una función peso y la integración se realiza sobre el dominio de interés. Seleccionando una sucesión de funciones peso, podemos generar tantas ecuaciones como se requieran para evaluar los parámetros. Estas ecuaciones que contienen a los parámetros como las incógnitas se resuelven para obtener la solución aproximada de la ecuación diferencial. Existen diferentes versiones del método, las cuales resultan a partir de las diferentes selecciones de la función peso.

La función peso más simple es $W=1$. A partir de esto, un número de ecuaciones de residuos pesados puede ser generada dividiendo el dominio de cálculo en subdominios o volúmenes de control, y establecer las funciones peso como la unidad sobre un subdominio a un tiempo y cero en los demás. Esta variante del método de residuos pesados es llamada el método de *subdominios* o la formulación por *volumen de control*. Esta implica que la integral del residual sobre cada volumen de control debe ser cero.

B.4) Formulación por Volumen de Control

Los libros de texto elementales sobre transferencia de calor derivan las ecuaciones de diferencias finitas via el método de las series de Taylor y entonces demuestran que la ecuaciones resultantes son consistentes con un balance de calor sobre una pequeña región alrededor del nodo. También hemos visto que la formulación por volumen de control puede ser considerada como una versión especial del método de residuos pesados. La idea básica de la formulación por volumen de control es fácil de entender y conduce por si misma a una interpretación física directa. El dominio de cálculo es dividido en un número de volúmenes de control que no se traslapan, tal que existe un volumen de control alrededor de cada nodo. La ecuación diferencial es integrada sobre cada volumen de control. Los perfiles segmentados expresan la variación de y entre los nodos y son utilizados para evaluar las integrales requeridas. El resultado es la ecuación de discretización conteniendo los valores de y para un grupo de nodos.

La ecuación de discretización obtenida de esta manera expresa el principio de conservación para y para el volumen de control finito, exactamente como la ecuación diferencial lo expresa para un volumen de control infinitesimal.

La característica más atractiva de la formulación por volumen de control es que la solución resultante implica que la integral de conservación de cantidades como la masa, momentum y energía es exactamente satisfecha sobre cualquier grupo de volúmenes de control y por lo tanto sobre el dominio de cálculo total. Esta característica existe para cualquier número de nodos.

Cuando las ecuaciones de discretización son resueltas para obtener los valores de la variable dependiente en los nodos, el resultado puede ser visto de dos formas diferentes. En el método de elemento finito y en la mayoría de los métodos de residuos pesados, la variación supuesta de y que consiste de los valores en los nodos y

las funciones de interpolación (o perfiles) entre los nodos se toman como la solución aproximada. En el método de diferencias finitas, sin embargo, solamente los valores de y en los nodos son considerados como los constituyentes de la solución, sin alguna referencia explícita de como varía y entre los puntos de la malla. De esta forma, los métodos de elemento finito vienen a ser tan recurridos en la actualidad y es así como seleccionamos en específico el método de colocación ortogonal.

C) METODO DE COLOCACION ORTOGONAL

La aplicación del método de colocación ortogonal en la solución de ecuaciones diferenciales implica el entendimiento de algunos conceptos fundamentales : interpolación de Lagrange, polinomios ortogonales y la evaluación de integrales definidas por el uso de cuadratura Gaussiana. Ya que cada uno de estos conceptos está involucrado, se da un breve tratamiento de estos tópicos.

C.1) Conceptos Fundamentales

En dos dimensiones, dos líneas se dice que son ortogonales o "perpendiculares", si

$$\tan \theta_1 = - 1 / \tan \theta_2 \quad (3.12)$$

esto puede ser escrito como

$$\text{sen } \theta_1 \text{ sen } \theta_2 + \text{cos } \theta_1 \text{ cos } \theta_2 = 0 \quad (3.13)$$

si utilizamos los ángulos complementarios ψ_1 y ψ_2 en el término del seno, obtenemos

$$\cos \psi_1 \cos \psi_2 + \cos \theta_1 \cos \theta_2 = 0 \quad (3.14)$$

en tres dimensiones con ángulos α , β , y γ tenemos

$$\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \cos \beta_1 \cos \beta_2 + \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 = 0 \quad (3.15)$$

como la condición de perpendicularidad u ortogonalidad. Es fácil la generalización a "n" dimensiones con ángulos $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$, ..., $\alpha^{(n)}$; escribiendo

$$\cos \alpha_1^{(1)} \cos \alpha_2^{(1)} + \cos \alpha_1^{(2)} \cos \alpha_2^{(2)} + \dots + \cos \alpha_1^{(n)} \cos \alpha_2^{(n)} = 0 \quad (3.16)$$

como la condición de ortogonalidad.

En la práctica se ha encontrado que los cosenos directores

$$\cos \alpha_i^{(k)} = \lambda_i(k) \quad (3.17)$$

son más útiles que los ángulos mismos, tal que es muy común encontrar la forma

$$\sum_{k=1}^n \lambda_1(k) \lambda_2(k) = 0 \quad (3.18)$$

como la condición de ortogonalidad. Si hacemos tender a $k \rightarrow \omega$ podemos ver que es razonable llamar

$$\int \lambda_1(k) \lambda_2(k) dk = 0 \quad (3.19)$$

una condición para la ortogonalidad. Con esta motivación, decimos que dos funciones $f_1(x)$ y $f_2(x)$ son ortogonales sobre el intervalo $a \leq x \leq b$

si

$$\int_a^b f_1(x) f_2(x) dx = 0 \quad (3.20)$$

Un conjunto de funciones f_1, f_2, \dots, f_n son mutuamente ortogonales si

$$\int_a^b f_i(x) f_j(x) dx = 0 \quad ; \quad i \neq j \quad (3.21)$$

$$\int_a^b [f_i(x)]^2 dx = h_i^2 > 0 \quad ; \quad i = j \quad (3.22)$$

suponemos que las $f_i(x)$ son reales, continuas y diferentes de cero. Haciendo

$$g_i = \frac{f_i(x)}{\sqrt{h_i}} \quad (3.23)$$

entonces

$$\int_a^b g_i(x) g_j(x) dx = \begin{cases} 0; i \neq j \\ 1; i = j \end{cases} \quad (3.24)$$

las funciones $g_i(x)$ son llamadas "ortonormales" y al proceso de ir desde $f_i(x)$ a $g_i(x)$ se conoce como "normalización". El conjunto clásico de funciones ortogonales son aquellas de las series de

Fourier

$$\begin{aligned} &1, \cos x, \cos 2x, \dots, \cos mx, \dots \\ &\text{sen } x, \text{sen } 2x, \dots, \text{sen } mx, \dots \end{aligned} \quad (3.25)$$

en el intervalo $0 \leq x \leq 2\pi$

Dos funciones $f_n(x)$ y $f_m(x)$ seleccionadas de una familia de funciones f_1, f_2, \dots, f_n se dice que son ortogonales con respecto a una función de peso $w(x)$ sobre el intervalo cerrado $[a, b]$ si

$$\int_a^b w(x) f_n(x) f_m(x) dx = 0 \quad ; \quad n \neq m \quad (3.26)$$

$$\int_a^b w(x) [f_n(x)]^2 dx > 0 \quad ; \quad n = m \quad (3.27)$$

donde $w(x)$ es independiente de los valores de n y m .

C.1.1) Polinomios Ortogonales

Por una familia de polinomios ortogonales entendemos una familia de polinomios la cual es un sistema ortogonal con respecto a una función de peso dada. En la práctica se hace uso de esos polinomios por tres razones fundamentales:

- 1.- Expansión de funciones en términos de polinomios ortogonales, lo cual es muy útil.
- 2.- Son fáciles de manipular
- 3.- Tienen buenas propiedades de convergencia

A continuación se dará una breve descripción de la teoría general

presentando algunos teoremas y sus comprobaciones para posteriormente pasar a los polinomios ortogonales clásicos.

TEOREMA 1.-

Para toda distribución de pesos, existe un sistema ortogonal asociado $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_n$ el cual es una familia de polinomios. Para una distribución de pesos sobre una malla con $m+1$ puntos, la familia termina con ψ_m (ψ_{m+1} es cero en cada punto de la malla). En el caso contrario la familia tiene un número infinito de miembros. Para $n \geq 0$ los polinomios ortogonales satisfacen una fórmula de recursión de tres términos.

$$\psi_{n+1}(x) = \alpha_n(x - \beta_n) \psi_n(x) - \gamma \psi_{n-1}(x) \quad (3.28)$$

donde $\psi_{-1}(x) = 0$; $\psi_0(x) = A_0$ (3.29)

$$y \quad \alpha_n = A_{n+1} / A_n \quad (3.30)$$

PRUEBA.-

Por inducción supongamos que los $\psi_j(x)$ han sido construidos para $0 \leq j \leq n$; $\psi_j(x) \neq 0$, ($n > 0$). Buscamos un polinomio de grado $n+1$ el cual

- a) tenga coeficientes $A_{n+1} = \alpha_n A_n$
- b) sea ortogonal a $\psi_0(x), \psi_1(x), \dots, \psi_n(x)$

Todo polinomio que cumpla con la condición (a) puede ser escrito en la forma siguiente

$$\psi_{n+1}(x) = \alpha_n x \psi_n(x) - \sum_{i=0}^n C_{n,i} \psi_i(x) \quad (3.31)$$

La condición (b) es verificada si y solo si

$$\alpha_n (x \psi_n(x), \psi_j(x)) - \sum_{i=0}^n C_{n,i} (\psi_i(x), \psi_j(x)) = 0 \quad ; j=0,1,\dots,n \quad (3.32)$$

donde $(\psi_i(x), \psi_j(x))$ significa el producto interno o producto punto. Por lo tanto $(\psi_i(x), \psi_j(x))=0$ para $i \neq j$ de modo que

$$C_{n,j} \|\psi_j(x)\|^2 = \alpha_n (x \psi_n(x), \psi_j(x)) \quad ; \quad (3.33)$$

$$\|\psi_j(x)\|^2 = \sum_{i=0}^n [\psi_i(x)]^2 \quad (3.34)$$

esto determina los coeficientes $C_{n,j}$ únicamente a partir de la definición de producto interno, se sabe que $(x \psi_n(x), \psi_j(x)) = (\psi_n(x), x \psi_j(x))$, pero observamos que $x \psi_j(x)$ es un polinomio de grado $j+1$, de modo que si $j+1 < n$; entonces éste es ortogonal a $\psi_n(x)$, tal que $C_{n,j}=0$ para $j < n-1$. A partir de la ecuación (3.31) obtenemos

$$\psi_{n+1}(x) = \alpha_n x \psi_n(x) - C_{n,n} \psi_n(x) - C_{n,n-1} \psi_{n-1}(x) \quad (3.35)$$

la cual tiene la misma forma que la aseveración hecha en el teorema. Esto se puede ver haciendo

$$\beta_n = \frac{C_{n,n}}{\alpha_n} = \frac{(x \psi_n(x), \psi_n(x))}{\|\psi_n(x)\|^2} \quad (3.36)$$

$$\gamma_n = C_{n,n-1} = \frac{(\psi_n(x), x \psi_{n-1}(x))}{\|\psi_{n-1}(x)\|^2} \quad (3.37)$$

la prueba conduce a una única construcción de $\psi_{n+1}(x)$.

TEOREMA 2.-

Las raíces x_j ; $j=1,2,\dots,n$ de $\psi_n(x) = 0$; $n=1,2,\dots,k$ son todas reales, distintas y caen en el intervalo $a < x_j < b$.

PRUEBA.-

Designemos las raíces de $\psi_n(x)=0$ en $[a,b]$ como x_1, x_2, \dots, x_r donde las raíces múltiples son repetidas el número apropiado de veces. Entonces el polinomio

$$q_r(x) = (x-x_1)^r (x-x_2)^r \cdots (x-x_r)^r \quad (3.38)$$

cambia de signo por donde quiera que $\psi_n(x)$ lo hace en $[a,b]$ y es de grado $r \leq n$. De este modo $\psi_n(x) q_r(x)$ es de un signo en $[a,b]$ y así

$$\int_a^b \psi_n(x) q_r(x) w(x) dx \neq 0 \quad (3.39)$$

esto puede ser verdadero solamente si $r=n$, ya que $\psi_n(x)$ es ortogonal a todos los polinomios de menor grado. Con esto se demuestra que el número de raíces es igual al grado del polinomio. Ahora, supongamos alguna raíz, digamos x_1 como múltiple, entonces podemos escribir

$$\psi_n(x) = (x-x_1)^2 \psi_{n-2}(x) \quad (3.40)$$

donde $\psi_{n-2}(x)$ es de grado $n-2$, pero

$$\psi_n(x) \psi_{n-2}(x) = \left[\frac{\psi_n(x)}{x-x_1} \right]^2 \geq 0 \quad (3.41)$$

y de aquí:

$$\int_a^b \psi_n(x) \psi_{n-2}(x) w(x) dx > 0 \quad (3.42)$$

pero esto es una contradicción, ya que $\psi_n(x)$ es ortogonal a cualquier polinomio de menor grado. Aquí se demuestra que no pueden existir raíces múltiples.

C.1.2) Polinomios Ortogonales Clásicos

A continuación presentamos algunos polinomios ortogonales más comunes.

POLINOMIOS DE LEGENDRE. Los polinomios de Legendre $L_n(x)$ son ortogonales sobre el intervalo $[-1,1]$ con respecto a la función peso $w(x)=1$, esto es

$$\int_{-1}^1 L_n(x) L_m(x) dx = 0 \quad ; \quad n=0,1,\dots,m-1 \quad (3.43)$$

$$\int_{-1}^1 [L_n(x)]^2 dx > 0 \quad ; \quad n=m \quad (3.44)$$

los primeros tres polinomios son:

$$\begin{aligned} L_0(x) &= 1 \\ L_1(x) &= x \\ L_2(x) &= \frac{1}{2} (3x^2 - 1) \end{aligned} \quad (3.45)$$

y la relación general de recursión es

$$L_n(x) = \left[\frac{2n-1}{n} \right] x L_{n-1}(x) - \left[\frac{n-1}{n} \right] L_{n-2}(x) \quad (3.46)$$

$$n \geq 2$$

POLINOMIOS DE LAGUERRE. Los polinomios de Laguerre $l_k(x)$ son ortogonales sobre el intervalo $[0, \infty]$ con respecto a la función peso $w(x) = e^{-x}$, esto es

$$\int_0^{\infty} e^{-x} l_n(x) l_m(x) dx = 0 \quad ; \quad n=0,1,\dots,m-1 \quad (3.47)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} [l_n(x)]^2 dx > 0 \quad ; \quad n=m \quad (3.48)$$

los primeros tres polinomios de Laguerre son:

$$\begin{aligned} l_0(x) &= 1 \\ l_1(x) &= -x+1 \\ l_2(x) &= x^2-4x+2 \end{aligned} \quad (3.49)$$

y la fórmula general de recursión es

$$l_n(x) = (2n-1) l_{n-1}(x) - (n-1)^2 l_{n-2}(x) \quad (3.50)$$

$$n \geq 2$$

POLINOMIOS DE TCHEBYSHEV. Los polinomios de Tchebyshev $T_k(x)$ son ortogonales sobre el intervalo cerrado $[-1,1]$ con respecto a la función peso $w(x)=1/(1-x^2)^{1/2}$, esto es

$$\int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} T_n(x) T_m(x) dx = 0 ; \quad n=1,2,\dots,m-1 \quad (3.51)$$

$$\int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} [T_n(x)]^2 dx > 0 ; \quad n=m \quad (3.52)$$

los primeros tres polinomios son:

$$\begin{aligned} T_0(x) &= 1 \\ T_1(x) &= x \\ T_2(x) &= 2x^2 - 1 \end{aligned} \quad (3.53)$$

y la fórmula de recursión es

$$T_n(x) = 2x T_{n-1}(x) - T_{n-2}(x) ; \quad n \geq 2 \quad (3.54)$$

POLINOMIOS DE HERMITE. Los polinomios de Hermite $H_k(x)$ son ortogonales sobre el intervalo cerrado $[-\infty,\infty]$ con respecto a la función peso e^{-x^2} , esto es

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) dx = 0 ; \quad n=0,1,\dots,m-1 \quad (3.55)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} [H_n(x)]^2 dx > 0 \quad n=m \quad (3.56)$$

los tres primeros polinomios son

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \end{aligned} \quad (3.57)$$

y la fórmula general de recursión es

$$H_n(x) = 2x H_{n-1}(x) - 2(n-1) H_{n-2}(x) \quad (3.58)$$

$$n \geq 2$$

POLINOMIOS DE JACOBI.- Los polinomios de Jacobi $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$ son definidos sobre el intervalo cerrado $[0, 1]$ con respecto a la función peso $w(x) = (1-x)^\alpha x^\beta$ donde $\alpha > -1$ y $\beta > -1$, esto es

$$\int_0^1 (1-x)^\alpha x^\beta P_n^{(\alpha, \beta)}(x) P_m^{(\alpha, \beta)}(x) dx = 0 \quad (3.59)$$

$$n=0, 1, 2, \dots, m-1$$

y

$$\int_0^1 (1-x)^\alpha x^\beta [P_n^{(\alpha, \beta)}(x)]^2 dx > 0 \quad ; n=m \quad (3.60)$$

para cada elección del par de parámetros α, β de la función peso, se

obtiene un conjunto de polinomios ortogonales denotados por $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$. Las expresiones para los polinomios se obtienen fácilmente por la fórmula de Rodriguez

$$(1-x)^\alpha x^\beta P_n^{(\alpha, \beta)}(x) = \frac{(-1)^n \Gamma(1)}{\Gamma(n+\beta+1)} \frac{d^n}{dx^n} \left[(1-x)^{n+\alpha} x^{n+\beta} \right] \quad (3.61)$$

$$n \geq 0$$

donde $\Gamma(n)$ es la función Gamma, y para enteros $\Gamma(n+1)=n\Gamma(n)$. Por ejemplo los cuatro primeros polinomios correspondientes a $\alpha=\beta=0$ (la función de peso $w(x)=(1-x)^0 x^0 = 1$) son:

$$P_0^{(0,0)}(x) = \frac{(-1)^0 \Gamma(1)}{\Gamma(1)} = 1$$

$$P_1^{(0,0)}(x) = \frac{(-1)^1 \Gamma(1)}{\Gamma(2)} \frac{d}{dx} \left[(1-x)x \right] = 2x - 1 \quad (3.62)$$

$$P_2^{(0,0)}(x) = \frac{(-1)^2 \Gamma(1)}{\Gamma(3)} \frac{d^2}{dx^2} \left[(1-x)^2 x^2 \right] = 6x^2 - 6x + 1$$

$$P_3^{(0,0)}(x) = \frac{(-1)^3 \Gamma(1)}{\Gamma(4)} \frac{d^3}{dx^3} \left[(1-x)^3 x^3 \right] = -20x^3 + 30x^2 - 12x + 1$$

El conjunto de polinomios definidos por la ecuación (3.59) son comúnmente referidos en la literatura como polinomios de Jacobi " modificados" y los polinomios definidos con respecto a la función peso $w(x)=(1-x)^\alpha x^\beta$ sobre el intervalo $[-1,1]$ son llamados simplemente polinomios de Jacobi.

Como mencionamos anteriormente, una de las características más

importantes de los polinomios ortogonales es el hecho de que cualquier polinomio arbitrario de n -ésimo grado con coeficientes reales, digamos

$$f_n(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^i \quad (3.63)$$

puede ser representado como una combinación lineal de cualquiera de las familias de polinomios ortogonales como sigue

$$f_n(x) = \sum_{i=0}^n b_i F_i(x) \quad (3.64)$$

donde $F_i(x)$ es el polinomio de i -ésimo grado de cualquiera de las familias anteriores.

ejemplo.

Expandir el polinomio

$$f_3(x) = 20x^3 + 32x^2 - 18x + 1$$

en términos de los polinomios de Jacobi "modificados" : $P_c^{(0,0)}(x)$, $P_1^{(0,0)}(x)$, $P_2^{(0,0)}(x)$, $P_3^{(0,0)}(x)$.

solución.

Las primeras cuatro funciones de Jacobi las conocemos para $\alpha=\beta=0$; entonces substituyendo estas en la ecuación (3.64) obtenemos

$$f_3(x) = b_0 F_0(x) + b_1 F_1(x) + b_2 F_2(x) + b_3 F_3(x)$$

$$f_3(x) = b_0(1) + b_1(2x-1) + b_2(1-6x+6x^2) + b_3(1-12x+30x^2-20x^3)$$

$$f_3(x) = (b_0 - b_1 + b_2 + b_3) + (2b_1 - 6b_2 - 12b_3)x + (6b_2 + 30b_3)x^2 - 20b_3x^3$$

la comparación de coeficientes nos reporta:

coeficientes en x^3

$$-20b_3 = 20 \therefore b_3 = -1$$

coeficientes en x^2

$$6b_2 + 30b_3 = 32 \therefore b_2 = 31/3$$

coeficientes en x

$$2b_1 - 6b_2 - 12b_3 = -18 \therefore b_1 = 16$$

y el término independiente

$$b_0 - b_1 + b_2 + b_3 = 1 \therefore b_0 = 23/3$$

de modo que la función nos queda

$$f_3(x) = (23/3) P_0^{(0,0)}(x) + 16 P_1^{(0,0)}(x) + (31/3) P_2^{(0,0)}(x) - P_3^{(0,0)}(x)$$

C.1.3) Cuadratura Gaussiana

La aproximación numérica de una integral definida conocida como cuadratura se representa por la siguiente expresión

$$\int_a^b f(x) dx \cong \sum_{i=0}^n w_i f(x_i) \quad (3.65)$$

donde w_i son los $n+1$ pesos para $n+1$ valores funcionales $f(x_i)$. Si $f(x_i)$ y w_i son valores no fijos, entonces observamos que hay $2n+2$ parámetros, los cuales pueden ser utilizados para definir un polinomio de grado $2n+1$.

ejemplo. Sea

$$f(x) = ax+b$$

un polinomio de grado 1 y con dos parámetros. Entonces la relación (3.65) será exacta si $f(x)$ es un polinomio de grado $2n+1$ y las evaluaciones de $f(x_i)$ y w_i son tomadas de las raíces de un polinomio ortogonal de grado $n+1$, estas raíces se conocen como *puntos de colocación*. Una forma general de expresar la ecuación (3.65) es

$$\int_a^b w(x) f(x) dx = \sum_{i=0}^n w_i f(x_i) \quad (3.66)$$

donde para cada función peso $w(x)$ le corresponde un conjunto $[w_i]$ de pesos. Cuando $w(x)$ se toma de los pesos de los polinomios ortogonales: 1 , e^{-x} , $\sqrt{1-x^2}$, e^{-x^2} , $(1-x)^\alpha x^\beta$ el proceso para calcular w_i se conoce como *cuadratura de Gauss-Legendre*, *Gauss-Laguerre*, *Gauss-Tchebyshev*, *Gauss-Hermite* y *Gauss-Jacobi* respectivamente.

El desarrollo de este procedimiento lo podemos iniciar con la forma del polinomio de interpolación de Lagrange para la función $f(x)$ como sigue

$$f(x) = Q_n(x) + R_n(x) \quad (3.67)$$

donde $Q_n(x)$ es el polinomio de interpolación y $R_n(x)$ es el residuo. Estas funciones son definidas como sigue

$$Q_n(x) = \sum_{i=0}^n \ell_i(x) f(x_i) \quad (3.68)$$

$$\ell_i(x) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \left(\frac{x - x_j}{x_i - x_j} \right) \quad (3.69)$$

$$R_n(x) = \left[\prod_{i=0}^n (x-x_i) \right] \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} \quad (3.70)$$

$\alpha < \xi < b$

por conveniencia definimos

$$p_{n+1}(x) = \prod_{j=0}^n (x-x_j) \quad (3.71)$$

y

$$q_n(x) = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} \quad (3.72)$$

entonces el residuo puede ser reescrito como sigue

$$R_n(x) = p_{n+1}(x) q_n(x) \quad (3.73)$$

el desarrollo de los polinomios Lagrangianos $p_{n+1}(x)$ puede ser visto en cualquier texto de métodos numéricos.

CUADRATURA DE GAUSS-JACOBI. El desarrollo de la cuadratura de Gauss-Jacobi es iniciado por multiplicar cada miembro de la ecuación (3.67) por la función peso $w(x)$ e integrar sobre el intervalo $[\alpha, b]$ para dar

$$\int_a^b w(x) f(x) dx = \int_a^b w(x) Q_n(x) dx + \int_a^b w(x) R_n(x) dx \quad (3.74)$$

el objetivo del siguiente desarrollo es encontrar la fórmula para w_i y el conjunto de x_i los cuales den la siguiente igualdad

$$\int_a^b w(x) f(x) dx = \sum_{i=0}^n w_i f(x_i) \quad (3.75)$$

donde $f(x)$ es un polinomio de grado $2n+1$ y $w(x) = (1-x)^\alpha x^\beta$. Los valores de α y β son 0 y 1 respectivamente. Entonces después de haber observado que las x_i y de este modo las $f(x_i)$, son valores fijos, la ecuación (3.74) puede ser escrita de la siguiente forma

$$\int_0^1 w(x) f(x) dx = \sum_{i=0}^n \left[f(x_i) \int_0^1 w(x) \zeta_i(x) dx \right] + \int_0^1 w(x) p_{n+1}(x) q_n(x) dx \quad (3.76)$$

de este modo

$$\int_0^1 w(x) f(x) dx = \sum_{i=0}^n w_i f(x_i) + \int_0^1 w(x) p_{n+1}(x) q_n(x) dx \quad (3.77)$$

donde w_i está definido por

$$w_i = \int_0^1 w(x) \zeta_i(x) dx \quad (3.78)$$

El objeto del siguiente desarrollo es demostrar que si $f(x)$ es un polinomio de grado $2n+1$, entonces el término del residuo es

$$\int_0^1 w(x) p_{n+1}(x) q_n(x) dx = 0 \quad (3.79)$$

cuando el conjunto de $n+1$ puntos base, las x_i , son las raíces del polinomio de Jacobi de grado $n+1$.

Ya que $f(x)$ se asumió como un polinomio de grado $2n+1$, se sigue que $q_n(x)$ debe ser un polinomio de grado n , ya que $p_{n+1}(x)$ es de

grado $n+1$ y $\zeta_l(x)$ es de grado n . La expansión de $q_n(x)$ en términos de un conjunto de polinomios de Jacobi conduce a

$$q_n(x) = b_0 P_{\alpha, \beta}^{(0)}(x) + b_1 P_{\alpha, \beta}^{(1)}(x) + \dots + b_n P_{\alpha, \beta}^{(n)}(x) \quad (3.80)$$

donde los superíndices (α, β) han sido omitidos por simplicidad. Entonces el término residual viene a ser

$$\begin{aligned} & \int_0^1 w(x) p_{n+1}(x) q_n(x) dx \\ &= \int_0^1 (1-x)^\alpha x^\beta [b_0 p_{n+1}(x) P_0(x) + b_1 p_{n+1}(x) P_1(x) + \dots \\ & \quad + b_n p_{n+1}(x) P_n(x)] dx \quad (3.81) \end{aligned}$$

El examen de esta ecuación demuestra que si $p_{n+1}(x)$ es igual a una constante-veces $P_{n+1}(x)$ (el polinomio de Jacobi de orden $n+1$), entonces el lado derecho de la ecuación es idénticamente igual a cero por la propiedad de ortogonalidad. Ahora demostraremos como se da la igualdad de $p_{n+1}(x)$ a una constante-veces del polinomio de Jacobi $P_{n+1}(x)$. Establezcamos el polinomio de Jacobi de la siguiente forma

$$P_{n+1}(x) = a_{n+1} \prod_{i=0}^n (x-x_i) \quad (3.82)$$

donde a_{n+1} es el coeficiente de x^{n+1} y las x_i son las raíces de $P_{n+1}(x)$. La comparación de las ecuaciones (3.71) y (3.82) demuestra que si los puntos base que aparecen en la expresión para $p_{n+1}(x)$ son tomados como las raíces del polinomio de Jacobi $P_{n+1}(x)$, entonces

$$p_{n+1}(x) = \frac{1}{a_{n+1}} P_{n+1}(x) \quad (3.83)$$

y consecuentemente cuando $p_{n+1}(x)$ es substituido en la ecuación (3.81) por su equivalente como es dado en la ecuación (3.83), el residuo será igual a cero.

De este modo, cuando las x_i son las raíces de $P_{n+1}(x)$ y $f(x)$ es de grado $2n+1$ o menos, la ecuación (3.77) se reduce a la relación exacta

$$\int_0^1 w(x) f(x) dx = \sum_{i=0}^n w_i f(x_i) \quad (3.84)$$

donde las w_i son calculadas utilizando la ecuación (3.78). Si el grado de $f(x)$ es mayor que $2n+1$, y solamente $n+1$ puntos de colocación se utilizan, entonces la cuadratura de Gauss-Jacobi no es exacta. Sin embargo, la cuadratura viene a ser exacta para todas las funciones continuas en el intervalo cerrado $[0,1]$ conforme el número de puntos de colocación se incrementa indefinidamente, esto es

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^n w_i f(x_i) = \int_0^1 w(x) f(x) dx \quad (3.85)$$

Una vez entendidas las matemáticas preliminares, pasaremos a la descripción detallada del método de colocación ortogonal.

C.3) Técnicas de Función Prueba

La simulación de reactores químicos requiere la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales. En el presente trabajo las soluciones aproximadas de las ecuaciones diferenciales se obtienen por *colocación ortogonal*, el cual es una de las llamadas técnicas de función prueba. Para describir estos métodos consideramos la ecuación diferencial lineal o no-lineal

$$L^F(y) = 0 \quad \text{en } F \quad (3.86)$$

sujeta a las condiciones de frontera o iniciales

$$L^B(y) = 0 \quad \text{sobre } B \quad (3.87)$$

La solución $y(x)$ es entonces aproximada por una combinación lineal de funciones base conocidas $\phi_k(x)$:

$$y(x) \approx y^{(n)}(x) = \sum_{k=1}^n b_k \phi_k(x) \quad (3.88)$$

Aquí n es el orden de aproximación y las b_k son los coeficientes desconocidos, los cuales son determinados a partir de la ecuación diferencial y sus condiciones frontera. La substitución de la ecuación (3.88) dentro de las ecuaciones (3.86,87) nos da

$$L^F(y^{(n)}) = \varepsilon_F(x, \underline{b}) \quad (3.89)$$

$$L^B(y^{(n)}) = \varepsilon_B(x, \underline{b}) \quad (3.90)$$

esto es, cuando $y(x)$ en las ecuaciones (3.86,87) es substituida por la función aproximada $y^{(n)}(x)$, las ecuaciones resultantes pueden

desviarse de cero por las cantidades ε_F y ε_B .

Los métodos de función prueba entonces son caracterizados por una minimización óptima de los residuos ε_F y ε_B .

Tres estrategias son posibles. En los métodos de aproximación interior, $y^{(n)}(\underline{x})$ es seleccionada tal que $\varepsilon_B(\underline{x})$ sea cero a lo largo de toda la frontera. En los métodos de aproximación de frontera, $y^{(n)}(\underline{x})$ se elige tal que $\varepsilon_F(\underline{x})$ sea cero en el volumen total F. Si ninguna de las ecuaciones es satisfecha idénticamente, nos encontramos ante un método de aproximación mezclada.

Los coeficientes pueden ser considerados como funciones de alguna variable independiente la cual no este incluida en \underline{x} . Podemos obtener los coeficientes b_k de la ecuación (3.88) de varias formas:

- 1) Métodos de Ortogonalidad
- 2) Métodos de Colocación
- 3) Mínimos Cuadrados Discretos

El método de Galerkin (1915) es un ejemplo de los métodos de ortogonalidad en el cual los residuos se hacen ortogonales sobre la región determinada con respecto a las funciones base $\phi_j(\underline{x})$:

$$\int_F \varepsilon_F \phi_j dF + \int_B \varepsilon_B \phi_j dB = 0 \quad ; \quad j=1,n \quad (3.91)$$

Esta combinación de residuales es recomendada por Finlayson y Scriven [10]. Sólo las integrales que representan la misma cantidad física deberían ser combinadas de esta forma.

El método de colocación para ecuaciones diferenciales fué descrito en principio por Frazer, Jones y Skan en 1937 [11] e

independientemente por Lanczos en 1938,39 [12]. Los residuos e se hacen igual a cero en n puntos seleccionados, los cuales son denominados como puntos de colocación :

$$e_F(x_i, b) = 0 \quad ; \quad i = 1, p \quad (3.92)$$

$p + q = n$

$$e_B(x_i, b) = 0 \quad ; \quad i = 1, q \quad (3.93)$$

La elección de los puntos depende del propósito del cálculo. Si la solución es usada para calcular un valor medio o integral, entonces los puntos de una fórmula de cuadratura óptima debería ser utilizada como lo plantean Villadsen y Stewart [13]; esta elección es llamada *colocación ortogonal*. Por otro lado, si las magnitudes máximas (o picos) de los residuos son minimizados, se prefiere utilizar los puntos de una fórmula de interpolación de Tschebyshev, como lo menciona Lanczos [14].

En el método de mínimos cuadrados discreto, se utiliza un número de puntos de colocación mayor que el mínimo requerido y la expresión

$$S = \sum e_F^2 + \sum e_B^2 \quad (3.94)$$

donde las sumas son tomadas sobre los puntos de colocación, es minimizada con respecto a los coeficientes desconocidos. Si el problema original y la función prueba son lineales, las ecuaciones resultantes para $\partial S / \partial b_k$ deberá también ser lineal.

En lo que resta del trabajo consideramos la simulación de los reactores con geometrías simples, de aquí que podamos escribir la función prueba, ec. (3.88), en una forma simplificada

$$y(\underline{x}) - y^{(n)}(\underline{x}) = \sum_{k_1=1}^{n_1} \sum_{k_2=1}^{n_2} \dots b_{k_1, k_2} \dots f_{k_1}(x_1) f_{k_2}(x_2) \dots \quad (3.95)$$

con $\underline{x} = [x_1, x_2, \dots]$. Esto implica, que viene a ser muy fácil usar el método de colocación ya que podemos utilizar un procedimiento de colocación para cada variable independiente x_1, x_2, \dots (coordenada), sin considerar las otras variables independientes.

C.3) Puntos de Colocación

Una vez que las funciones base han sido seleccionadas, el siguiente paso es la elección óptima de los puntos de colocación. La selección depende del propósito del cálculo. En los siguientes párrafos consideramos la selección de los puntos de colocación para varios tipos de reactores.

El presente trabajo está restringido a funciones base polinomiales. Estas funciones trabajan bien cuando las velocidades de reacción en la simulación son del mismo orden de magnitud. Si esta no es el caso, suele ser ventajoso utilizar algún nivel de funciones base exponenciales; sin embargo, esto involucra una selección de exponentes adecuados a cada problema específico. Las funciones base exponenciales son ampliamente tratadas por Sorensen [15].

Los puntos de colocación para funciones base polinomiales están basados sobre los ceros (raíces) de los polinomios de Jacobi. Estos polinomios son denotados como $P_n^{(\alpha, \beta)}$, donde n es el grado del polinomio, y ellos forman un conjunto de polinomios ortogonales. Los polinomios de Jacobi están definidos dentro de un factor constante por las condiciones de ortogonalidad:

$$\int_{-1}^1 (1-x)^{\alpha} (1+x)^{\beta} P_i^{(\alpha, \beta)}(x) P_j^{(\alpha, \beta)}(x) dx = 0 \quad (3.96)$$

$i \neq j$

La estandarización es dada por la especificación del valor de la función en $x=1$:

$$P_n^{(\alpha, \beta)}(1) = \binom{n+\alpha}{n} \quad (3.97)$$

(Manual de funciones matemáticas [24]). Para $\alpha=\beta=0$ los polinomios de Jacobi se reducen a los polinomios de Legendre.

Para geometrías simples, la ecuación (3.95) indica que una solución aproximada de una ecuación diferencial parcial puede ser obtenida aplicando el procedimiento de colocación para cada una de las variables independientes (coordenadas). En los siguientes párrafos consideramos los principios de colocación para las "coordenadas" más comunes en reactores químicos.

COORDENADA AXIAL (TIEMPO)

Esta coordenada resulta en la simulación de reactores de flujo tapón uni-dimensionales y reactores por lotes transientes, ambos reactores son descritos por ecuaciones diferenciales ordinarias con condiciones de entrada o iniciales dadas.

En estos casos estamos principalmente interesados en un valor de la ordenada exacto a la salida del reactor, o al final del intervalo de tiempo. Varios procedimientos han sido utilizados, y todos están basados en los ceros del polinomio de Jacobi:

$$1) P_n^{(0,0)}(2z_i - 1) = 0 \quad (3.98)$$

$$2) P_n^{(0,0)}(2z_i - 1) = 0 \quad \text{y} \quad z=1 \quad (3.99)$$

$$3) P_n^{(1,0)}(2z-1) = 0 \quad \text{y} \quad z=1 \quad (3.100)$$

la transformación $x=2z-1$ cambia los puntos de colocación al intervalo $0 < z < 1$. En la mayoría de los casos, se desea el valor de la ordenada al final del intervalo; de aquí, el método 1 requiere de una extrapolación hacia $z=1$. Como es demostrado por Sorensen [15], esta extrapolación puede introducir algún error, lo cual hace a los otros métodos superiores al método 1, al menos en problemas "rígidas". El método 2 utiliza los mismos puntos que el método 1, y además adiciona el punto de salida $z=1$ como un punto de colocación (Villadsen y Sorensen [16]). Esto da un conjunto subóptimo de puntos. El método 3 da un mejor conjunto de puntos, ya que la presencia del punto prescrito en $z=1$ se toma en cuenta para la selección de puntos interiores.

Los puntos de colocación anteriores pueden también ser usados para ciertas ecuaciones diferenciales parciales. Por ejemplo; el tiempo para problemas transientes, y la coordenada axial en un reactor tubular con dispersión axial. Además de las condiciones de entrada, el último tipo de reactor tendrá condiciones de frontera a la salida del reactor las cuales establecen que la dispersión de masa y energía a través del plano de salida es cero. Sin embargo, estas condiciones de salida son normalmente ignoradas, al menos cuando el problema es aproximado con funciones base polinomiales.

COORDENADA RADIAL

Esta coordenada resulta en la simulación de partículas catalíticas en estado estacionario (placas simétricas, cilindros y esferas), las cuales son descritas por ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden con condiciones de frontera dadas.

En estos casos estamos principalmente interesados en un flux exacto en la frontera (o una velocidad de producción media). Varios

procedimientos han sido usados, y todos ellos están basados en las raíces de los polinomios de Jacobi:

$$1) P_n^{(0,c-1)}(2z_l^2-1) = 0 \quad (3.101)$$

$$2) P_n^{(1,c-1)}(2z_l^2-1) = 0 \quad (3.102)$$

$$3) (n+c-1) [2(n+1)(n+c+1)+\Omega] P_{n-1}^{(2,c-1)}(2z_l^2-1) - (n+c+1) [2n(n+c)+\Omega] P_n^{(2,c-1)}(2z_l^2-1) = 0 \quad (3.103)$$

la transformación $x=2z^2-1$ cambia los puntos de colocación hacia el intervalo $0 < z < 1$ y da simetría alrededor de $z=0$. El índice geométrico c toma el valor de $1/2$ para una placa, 1 para un cilindro, y $3/2$ para una esfera. El método 2 (Villadsen y Stewart [17]) puede ser usado cuando los valores de la ordenada son dados en la frontera $z=1$, i.e. la condición de frontera es de primer nivel. Sin embargo, la solución aproximada obtenida por el método 2 no es autoconsistente, como veremos posteriormente en un ejemplo, y el transporte interfacial debería ser calculado a partir de la velocidad de producción media por una cuadratura, en lugar de ser calculada a partir del gradiente en la frontera. De aquí, que el método 2 nunca debe ser usado para problemas transientes. El método 1 (Ferguson y Finlayson [18]) debería ser usado cuando la condición de frontera es de tercer nivel, y puede ser usada en todos los demás casos. El método 3 (Stewart y Sorensen [19]) provee el mejor valor medio de la ordenada en problemas con condiciones de frontera del tercer nivel: $dy/dz|_{z=1} = -\Omega (y(1)-y_{bulk})$; sin embargo, ya que estamos interesados en la velocidad de producción media, el método no debería ser usado para partículas catalíticas.

Los anteriores puntos de colocación pueden también ser usados para ciertas ecuaciones diferenciales parciales. Un ejemplo es la

coordenada radial en partículas catalíticas transientes, el cual requiere el método 1. Otro ejemplo es la coordenada radial en un reactor tubular (estacionario o transiente); en este caso estamos interesados en un flux exacto en la frontera, así como también en un valor medio de la ordenada sobre la sección transversal del tubo a la salida del reactor. En este caso, el método 3 puede dar mejores resultados que el método 1; sin embargo, si se calculan varias funciones radiales con diferentes valores de Ω , algún valor representativo de Ω se selecciona antes de que los puntos de colocación sean calculados.

ejemplo: Reacción de segundo orden en una placa.

Considere una reacción irreversible de segundo orden isotérmica en una placa catalítica: $2A \longrightarrow 2B$. La concentración de la especie A en la superficie es $C_{AO}=1$, el radio de la partícula es $L=1$, la difusividad es $D=1$ y la constante de la velocidad $k_1=1$, en unidades adimensionales.

El perfil de concentración de la especie A está determinado por la ecuación diferencial :

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = 2 C_A^2 \quad 0 < z < 1 \quad (3.103)$$

$$C_A = 1 \quad \text{en } z = \pm 1$$

Se puede obtener una solución aproximada a este problema por colocación ortogonal. Aquí elegimos un solo punto de colocación interior $z=z_1$, y la función prueba simétrica

$$C_A^{(1)}(z) = 1 + b_1 (1 - z^2) \quad (3.104)$$

la cual satisface la condición de frontera. Una vez que la solución

es obtenida, podemos determinar la velocidad de producción media a partir de una fórmula de cuadratura de la forma:

$$\int_0^1 P(z) dz = w_1 P(z_1) + w_2 P(1) \quad (3.105)$$

la inserción de $P(z) = 1$ y $P(z) = z^2$ nos da $w_1 = 2/(3-3z_1^2)$ y $w_2 = 1-w_1$ como los pesos de la cuadratura.

Primero elegimos el cero de $P_1^{(4,-1/2)}(2z_1^2-1)$ como el punto de colocación interior. Esto da $z_1 = 0.4472$, $w_1 = 0.8333$, y $w_2 = 0.1667$. La substitución de la función prueba y z_1 en la ecuación diferencial da

$$-2 b_1 = 2 [1 + b_1 (1-1/5)]^2 \quad (3.106)$$

a partir de la cual encontramos $b_1 = -0.4302$ y $C_A(z_1) = 0.6559$. Esto da el gradiente interfacial

$$dC_A^{(4)}/dz|_{z=z_1} = -2 b_1 = 0.8603$$

y la velocidad de producción media por cuadratura

$$w_1 2 C_A^2(z_1) + w_2 2 C_A^2(1) = 0.7170 + 0.3333 = 1.050$$

Aquí vemos la inconsistencia entre el gradiente y la cuadratura. El valor obtenido por cuadratura es más exacto; la solución correcta es 1.035.

Ahora elegimos los ceros de $P_1^{(0,-1/2)}(2z_1^2-1)$ como el punto de colocación interior. Esto da $z_1 = 0.5773$, $w_1 = 1.000$, y $w_2 = 0.0$. La substitución de la función prueba y z_1 da

$$-2 b_1 = 2 [1 + b_1 (1-1/3)]^2 \quad (3.107)$$

a partir de la cual encontramos que $b_1 = -0.4708$ y $C_A(z_1) = 0.6861$.
 Esto da un gradiente interfacial

$$dC_A^{(1)}/dz|_{z=1} = -2 b_1 = 0.9416$$

y la velocidad de producción media por cuadratura es

$$w_1 \int_0^1 C_A^2(z) dz + w_2 \int_0^1 C_A^2(z) dz = 0.9416 + 0.0 = 0.9416$$

como vemos la aproximación es autoconsistente.

C.4) Métodos de Colocación

El método de colocación puede ser aplicado en dos formas diferentes (Villadsen y Stewart [19]):

- 1) Método de Coeficientes
- 2) Método de Ordenadas

En el primer caso, las ecuaciones (3.92-93) se resuelven para dar b_k directamente. En el método de ordenadas un conjunto equivalente de ecuaciones es formulado en términos de las ordenadas desconocidas $y^{(n)}(x_k)$, $k=1, n$. Una vez que las $y^{(n)}(x_k)$ se obtienen, las b_k en la ecuación (3.88) pueden ser calculados si los valores de la ordenada son requeridos en puntos diferentes a los de colocación. Los dos métodos dan en principio idénticos resultados; sin embargo, el método de ordenadas tiene mucho mejores propiedades numéricas que el método de coeficientes como se verá posteriormente en un ejemplo.

El método de ordenadas requiere un conjunto de coeficientes (pesos) para el cálculo de la primera y segunda derivadas con respecto a la variable independiente. Para problemas no-simétricos construimos los coeficientes A_{ij} y B_{ij} tal que

$$\left. \frac{dP(x)}{dx} \right|_{x=x_i} = \sum_{j=0}^n A_{ij} P(x_j) \quad i=0, n \quad (3.108)$$

$$\left. \frac{d^2 P(x)}{dx^2} \right|_{x=x_i} = \sum_{j=0}^n B_{ij} P(x_j) \quad i=0, n \quad (3.109)$$

Aquí $P(x)$ es un polinomio de grado n .

Los coeficientes pueden ser obtenidos por la fórmula de interpolación de Lagrange

$$P(x) = \sum_{j=0}^n \ell_j(x) P(x_j) \quad (3.110)$$

con

$$\ell_j(x) = \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^n (x-x_k) / \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^n (x_j-x_k) \quad (3.111)$$

la diferenciación de la ecuación (3.111) con respecto a x nos da

$$\ell_j'(x) = \sum_{\substack{r=0 \\ r \neq j}}^n \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j, r}}^n (x-x_k) / \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^n (x_j-x_k) \quad (3.112)$$

la sustitución de las ecuaciones (3.110-112) en (3.108) nos da

$$A_{ij} = \ell'_j(x_i) = \sum_{\substack{r=0 \\ r \neq j}}^n \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j, r}}^n (x_i - x_k) / \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^n (x_j - x_k) \quad (3.113)$$

la cual puede ser simplificada para $i=j$ y para $i \neq j$

Para la segunda derivada con respecto a x , obtenemos de manera similar

$$B_{ij} = \ell''_j(x_i) = \sum_{\substack{r=0 \\ r \neq j}}^n \sum_{\substack{s=0 \\ s \neq j, r}}^n \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j, r, s}}^n (x_i - x_k) / \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^n (x_j - x_k) \quad (3.114)$$

la cual puede ser simplificada para $i=j$ y para $i \neq j$

Para problemas con simetría alrededor de $x=0$ usamos $z^2 = x_i$ y obtenemos los coeficientes

$$A_{ij} = d\ell_j(z^2)/dz \Big|_{z=z_i} = 2 z_i \ell'_j(x_i) \quad (3.115)$$

$$B_{ij} = d^2\ell_j(z^2)/dz^2 \Big|_{z=z_i} = 4 z_i^2 \ell''_j(x_i) + 2 \ell'_j(x_i) \quad (3.116)$$

en la cual $\ell'_j(x_i)$ y $\ell''_j(x_i)$ son dadas por las ecuaciones (3.113-114).

Para el cilindro ($c=1$) y esfera ($c=3/2$) necesitamos el laplaciano

$$z^{1-2c} \frac{d}{dz} \left[z^{2c-1} \frac{d}{dz} \right]$$

lo cual conduce a los siguientes coeficientes

$$\begin{aligned}
 B_{ij} &= d^2 \ell_j(z^2)/dz^2 \Big|_{z=z_i} + d \ell_j(z^2)/dz \Big|_{z=z_i} (2c-1)/z_i \\
 &= 4 x_i \ell_j''(x_i) + 4 c \ell_j'(x_i) \quad (3.117)
 \end{aligned}$$

en lugar de los de la ecuación (3.116).

ejemplo: Reacción de segundo orden en un reactor de flujo tapón.

Considere una reacción isotérmica irreversible de segundo orden en un reactor de flujo tapón: $2A \longrightarrow 2B$. La concentración de entrada de la especie A es $C_{A0} = 1$, la longitud del reactor es $L=1$ y la constante de velocidad es $k_1 = 5$, en unidades adimensionales.

El perfil de concentración de la especie A está determinado por la ecuación diferencial:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_A}{dz} &= -10 C_A^2 \quad 0 < z < 1 \\
 C_A &= 1 \text{ en } z=0 \quad (3.118)
 \end{aligned}$$

Se puede obtener una solución aproximada a este problema por colocación ortogonal. Establecemos primero el punto de salida, $z=1$, como un punto de colocación, y elegimos las n raíces del polinomio de Jacobi $P_n^{(1,0)}(2z-1)$ como los puntos de colocación interior.

Primero utilizamos el método de los coeficientes y seleccionamos la función prueba

$$C_A^{(n)}(z) = 1 + \sum_{i=1}^{n+1} b_i [P_i(z) - P_i(0)] \quad (3.119)$$

la cual satisface la condición de entrada. Aquí las funciones base $P_i(z)$ podrían ser potencias de z ; sin embargo, mejores propiedades numéricas se obtienen si seleccionamos $P_i(z) = P_i^{(1,0)}(2z-1)$.

La sustitución de la función prueba en la ecuación diferencial (3.118) nos conduce a

$$\sum_{i=1}^{n+1} b_i \frac{dP_i(z_j)}{dz} = -10 \left[1 + \sum_{i=1}^{n+1} b_i [P_i(z_j) - P_i(0)] \right]^2$$

$j = 1, n+1 \quad (3.120)$

en la cual los puntos de colocación z_j fueron calculados anteriormente. La ecuación (3.120) es no lineal en los coeficientes desconocidos b_i , y estos pueden ser determinados por una iteración de Newton. Una vez que los b_i son determinados podemos calcular $C_A^{(n)}$ a partir de la ecuación (3.119).

Ahora usamos el método de ordenadas. Aquí construimos primero un conjunto de pesos A_{ij} , $i=1, n+1$ y $j=0, n+1$ de acuerdo a la ecuación (3.113). Los puntos de colocación son los mismos que para el método de coeficientes.

La sustitución de la ecuación (3.108) en la ecuación (3.118) nos conduce a

$$\sum_{j=0}^{n+1} A_{ij} C_A^{(n)}(z_j) = -10 \left[C_i^{(n)}(z_j) \right]^2 \quad (3.121)$$

Esta ecuación es no lineal en las ordenadas incógnitas $C_A^{(n)}(z_j)$ y estas pueden ser calculadas por una iteración de Newton.

El método de coeficientes y el método de ordenadas dan resultados equivalentes dentro del error de redondeo. Sin embargo, para grandes valores de n los errores de redondeo pueden ser muy severos para el método de coeficientes. En el presente ejemplo, la iteración de Newton falla (no converge) para un valor de $n > 10$ cuando los cálculos son hechos con 8 dígitos de precisión.

El problema puede ser analizado por la inspección del número de

condición μ (Isaacson y Keller [20]) de la matriz de coeficientes E en la iteración de Newton:

$$\mu = \|E^{-1}\| * \|E\| \quad (3.122)$$

aquí hacemos uso de la norma máxima

$$\|E\|_{\infty} = \max_j \sum_{k=1}^n |e_{jk}| \quad (3.123)$$

i.e. El máximo absoluto de la suma de los renglones. Cuando el número de condición no es demasiado largo, el sistema de ecuaciones está bien condicionado. La tabla 3.1 muestra los números de condición conjuntamente con los valores característicos extremos de la matriz de coeficientes E , obtenidos después de 10 iteraciones por los dos métodos.

D) BREVES COMENTARIOS SOBRE LA SOLUCION DE ECUACIONES ALGEBRAICAS NO LINEALES

Como hemos visto anteriormente, el resultado de resolver ecuaciones diferenciales por el método de colocación ortogonal conduce hacia un problema de solución de ecuaciones algebraicas lineales o no-lineales. En esta sección discutiremos algunas características relevantes de los llamados métodos de Newton. En particular los siguientes párrafos son un resumen de la discusión presentada por Broyden [21] y de algunas experiencias ocurridas en el desarrollo de la computación para el presente trabajo.

TABLA 3.1

Números de condición μ , y los Valores característicos de las ecs. de Newton.

n	Método de Ordenadas			Método de Coeficientes		
	μ	λ_{\min}	λ_{\max}	μ	λ_{\min}	λ_{\max}
2	13.7	3.95	12.7	111.	.442	21.9
4	21.1	8.49	20.5	8365.	.0306	74.4
6	42.0	11.5	28.2	495405.	.00165	182.
8	70.5	14.3	35.7	27875513.	.0000793	346.
10	106.	16.9	43.1	1337978960.	.00000351	607
12	149.	19.5	50.4			
14	200.	22.0	57.6			
16	258.	24.6	64.7			
18	324.	27.1	71.8			
20	397.	29.3	78.8			
22	477.	30.2	85.7			
24	565.	29.4	92.6			

El objetivo de esta sección es presentar, de una manera informal, algunas de las ideas que han motivado recientes desarrollos en los métodos para resolver ecuaciones algebraicas simultaneas no-lineales. No se pretende hacer uso de la rigurosidad matemática y si la derivación de una ecuación particular requiere condiciones de continuidad, diferenciabilidad y no-singularidad, entonces se supone que éstas condiciones se cumplen.

Consideremos la solución de n ecuaciones simultaneas no-lineales en n incógnitas, esto es, la determinación del valor x^* de x tal que

$$f(x^*) = 0 \quad (3.124)$$

donde f , x y 0 son vectores de n -simo orden. Se excluyen de la presente discusión los sistemas sobre-determinados o sub-determinados.

Los algoritmos que se consideran están basados en el uso de procedimientos iterativos, en el cual una corrección para cada solución aproximada es una transformación lineal de la función vectorial correspondiente f . Más formalmente, si x_i es la i -ésima solución aproximada elegimos x_{i+1} por

$$x_{i+1} = x_i - H_i f_i t_i \quad (3.125)$$

donde

$$f_i = f(x_i) \quad (3.126)$$

H_i es una matriz de $n \times n$ determinada por el método particular empleado y t_i es un factor de escalamiento cuyo valor puede o no puede depender sobre f_{i+1} . Si t_i es independiente de f_{i+1} , su valor es normalmente tomado como la unidad; si no, es seleccionado tal que

$$\|f_{i+1}\| < \|f_i\| \quad (3.127)$$

La ventaja de evitar esta selección es que el algoritmo es más simple y la convergencia es rápida para problemas de fácil solución. Por el otro lado, para problemas más difíciles, algoritmos de este tipo exhiben inestabilidad y no convergen hacia la solución. Si t_i no es pre-asignado el algoritmo es considerablemente más complicado, ya que se requiere de un procedimiento iterativo para determinar su valor. Existen evidencias, también, que este amortiguamiento realmente inhibe la convergencia de ciertos algoritmos cuando son aplicados a problemas de fácil solución. En nuestra experiencia particular, dos problemas fueron tratados:

- 1) Factor de amortiguamiento t_i
- 2) Aproximación del Jacobiano

Como mencionamos anteriormente, una adecuada elección del factor de amortiguamiento conduce a un buen comportamiento en la convergencia del sistema, sin embargo, cuando se probó el sistema de ecuaciones del presente trabajo con el método de Broyden, el cual tiene una búsqueda para el factor de amortiguamiento t_i óptimo, el sistema no convergía debido a que el método de Broyden es un método de adaptación de la matriz jacobiana y el jacobiano se calcula de manera numérica, resultando de esta forma que las variaciones en éste eran grandes de tal forma que el procedimiento no alcanzó la convergencia. Por otro lado, se disminuyó la tolerancia de avance en el cálculo de las derivadas, no obstante el procedimiento de Broyden falló. Por último se utilizó un procedimiento de Newton amortiguado, es decir, se realizó una búsqueda del factor de amortiguamiento óptimo y además en cada iteración se renovaba la matriz jacobiana, este método resultó el más adecuado. El algoritmo puede ser consultado en Conte y Boor [22]. Es así como estos comentarios nos conducen a la conclusión de que cuando se trabaja con métodos de discretización es imprescindible contar con una subrutina lo suficientemente robusta y flexible para resolver ecuaciones algebraicas simultáneas no-lineales.

E) ALGORITMOS DE SOLUCION Y SIMULACION

Una vez entendido el procedimiento de colocación ortogonal pasamos a su aplicación a los modelos de reactores gas-líquido. Cabe decir que en el presente trabajo de desarrollo únicamente el método de ordenadas, debido a las dificultades inherentes al método de coeficientes como se explicó anteriormente.

E.1) Discretización del Modelo CSTR

Si aplicamos las ecuaciones (3.108) y (3.109) al conjunto de ecuaciones adimensionales para el reactor tipo CSTR (1.23)-(1.31), las ecuaciones algebraicas no-lineales resultantes son:

Fase Gas:

$$V_f y_{Af} - V_o y_A = - \sum_{k=1}^{n+2} A_{1,k} u_A(\pi_k) \quad (3.128)$$

Fase líquida:

$$Q_f [1 - u_B(\pi_{n+2})] = \frac{b}{\alpha} \left[\Delta_B \sum_{k=1}^{n+2} A_{n+2,k} u_B(\pi_k) + \beta \phi_1^2 u_A^\sigma(\pi_{n+2}) u_B^\omega(\pi_{n+2}) \right] \quad (3.129)$$

$$Q_f [u_C(\pi_{n+2}) - u_{Cf}] = \frac{c}{\alpha} \left[-\Delta_C \sum_{k=1}^{n+2} A_{n+2,k} u_C(\pi_k) + \beta \left[\phi_1^2 u_A^\sigma(\pi_{n+2}) u_B^\omega(\pi_{n+2}) - \phi_2^2 u_A^\tau(\pi_{n+2}) u_C^\tau(\pi_{n+2}) / \nu_C \right] \right] \quad (3.130)$$

para la película tenemos

$$\sum_{k=1}^{n+2} B_{j,k} u_A(\pi_k) = \phi_1^2 u_A^\sigma(\pi_j) u_B^\omega(\pi_j) + \phi_2^2 u_A^\tau(\pi_j) u_C^\gamma(\pi_j) \quad (3.131)$$

$$\sum_{k=1}^{n+2} B_{j,k} u_B(\pi_k) = \frac{1}{\Delta_B} \phi_1^2 u_A^\sigma(\pi_j) u_B^\omega(\pi_j) \quad (3.132)$$

$$\sum_{k=1}^{n+2} B_{j,k} u_C(\pi_k) = \left[-\phi_1^2 u_A^\sigma(\pi_j) u_B^\omega(\pi_j) + \frac{1}{\nu_C} \phi_2^2 u_A^\tau(\pi_j) u_C^\gamma(\pi_j) \right] / \Delta_C$$

para $j=2, N+1$ (3.133)

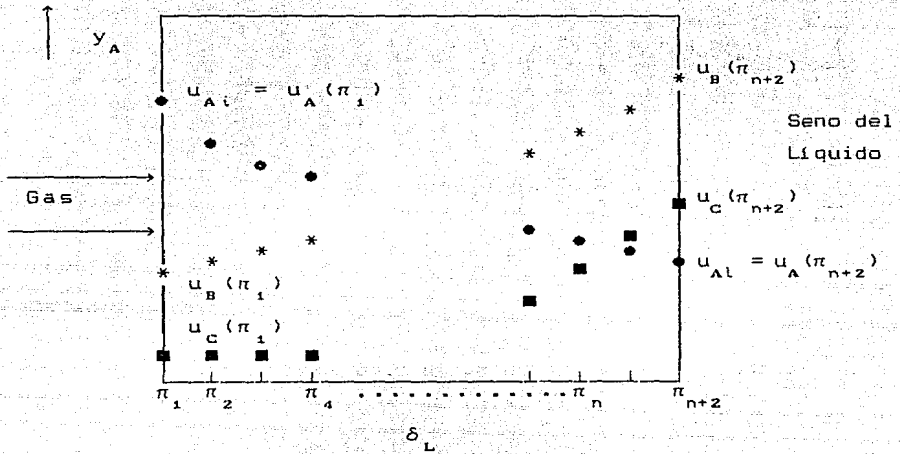
las condiciones frontera quedan de la siguiente forma:

$$\sum_{k=1}^{n+2} A_{1,k} u_B(\pi_k) = 0 \quad (3.134)$$

$$\sum_{k=1}^{n+2} A_{1,k} u_C(\pi_k) = 0 \quad (3.135)$$

$$\sum_{k=1}^{n+2} A_{n+2,k} u_A(\pi_k) = \beta \left[\phi_1^2 u_A^\sigma(\pi_{n+2}) u_B^\omega(\pi_{n+2}) - \phi_2^2 u_A^\tau(\pi_{n+2}) u_C^\gamma(\pi_{n+2}) \right] + Q_f u_A(\pi_{n+2}) \quad (3.136)$$

Cabe notar que la discretización es sólo en el espesor de la película δ_L . De forma grafica quedaría de la siguiente forma



y las incógnitas serán

$$\begin{aligned}
 &u_A(\pi_1), u_A(\pi_2), \dots, u_A(\pi_{n+2}) \\
 &u_B(\pi_1), u_B(\pi_2), \dots, u_B(\pi_{n+2}) \\
 &u_C(\pi_1), u_C(\pi_2), \dots, u_C(\pi_{n+2})
 \end{aligned}$$

entonces el número de ecuaciones generado será $3n+6$.

Como puede observarse, la variable y_A es eliminada de las ecuaciones. Esto se puede hacer utilizando las relaciones de equilibrio y la función del flujo de vapor a la salida.

E.1.1) Algoritmo de Solución del Modelo CSTR

A continuación se presenta una descripción detallada de las secuencias de cálculo seguidas en la simulación del reactor gas-líquido tipo CSTR.

1).- Inicio

2).- Datos para Colocación Ortogonal:

- a) Polinomios en x o en x^2 ?
- b) $x=0$ es un punto de colocación ?
- c) $x=1$ es un punto de colocación ?
- d) Número de puntos de Colocación (n)
- e) Valor del parámetro α
- f) Valor del parámetro β

3).- Calcular Los puntos de colocación y las matrices de discretización A y B.

Llamar a las subrutinas :

JACOBI
DFOPR

4).- Datos del sistema reaccionante

Parámetros:

$$\phi_1, \phi_2, Q_f, V_f$$

Propiedades:

$$\Delta_B, \Delta_C, a, b, c, \sigma, \omega, \tau, \gamma, y_{Af}, u_{Cf}, H$$

5).- Inicializar el método de Newton-Raphson

$$k=0, \quad u_{Aj} = u_{Bj} = u_{Cj} = 0.1 \quad \text{para } j=1,2,\dots,n+2$$

6).- Calcular funciones (Balance de Materia), ecuaciones (3.128) a (3.136).

$$f_i \quad \text{para } i=1,2,\dots,3n+6$$

Llamar a la subrutina:

FUNCI

7).- Calcular la matriz Jacobiana J.

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_{A1}} & \frac{\partial f_1}{\partial u_{A2}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial u_{An+2}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial u_{Bn+2}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial u_{Cn+2}} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_{A1}} & \frac{\partial f_2}{\partial u_{A2}} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial u_{An+2}} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial u_{Bn+2}} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial u_{Cn+2}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_{3n+6}}{\partial u_{A1}} & \dots & \dots & \frac{\partial f_{3n+6}}{\partial u_{An+2}} & \dots & \frac{\partial f_{3n+6}}{\partial u_{Bn+2}} & \dots & \frac{\partial f_{3n+6}}{\partial u_{Cn+2}} \end{bmatrix}$$

Llamar a la subrutina:

DERIV

8).- Calcular los deltas de concentración

$$\Delta u = -f J^{-1}$$

Llamar a la subrutina:

GAUSL

9).- Decidir sobre los deltas de concentración

Si $|\Delta u| \leq 1.E-05$:

Cierto \longrightarrow ir al paso 11

Falso \longrightarrow ir al paso 10

10).- Corregir las concentraciones y regresar al paso 6

$$u_A^{k+1} = u_A^k + \text{FAM} \Delta u_A$$

$$u_B^{k+1} = u_B^k + \text{FAM} \Delta u_B \quad k=k+1$$

$$u_C^{k+1} = u_C^k + \text{FAM} \Delta u_C$$

FAM= Factor de Amortiguamiento

Llamar a la subrutina:

DELTA

11).- Calcular y_{A0} (fracción mol de gas A a la salida) e imprimir resultados (perfiles de concentración en la película).

12).- Fin

E.2) Discretización del Modelo de Columna Empacada.

Si aplicamos nuevamente las ecuaciones (3.108) y (3.109) al conjunto de ecuaciones adimensionales para el reactor gas-líquido tipo columna empacada, ecuaciones (1.43)-(1.54), las ecuaciones algebraicas no-lineales resultantes son:

$$\sum_{j=1}^{n+2} A_{ij} \xi_A(\zeta_j) - \frac{N k_4}{k_B} [1 - \xi_B(\zeta_i)] \frac{du_A}{d\pi} \Big|_{\pi=0, \zeta=\zeta_i} = 0 \quad (3.137)$$

para $i=2, 3, \dots, n+2$

$$\sum_{j=1}^{n+2} A_{ij} \xi_B(\zeta_j) + k_1 [1 - \xi_B(\zeta_i)] \frac{du_B}{d\pi} \Big|_{\pi=1, \zeta=\zeta_i} + \frac{N \phi^2 k_4}{k_B} [1 - \xi_B(\zeta_i)] \xi_C(\zeta_i) = 0 \quad (3.138)$$

para $i=1, 2, \dots, n+1$

$$\sum_{j=1}^{n+2} A_{ij} \xi_C(\zeta_j) - k_1 [1 - \xi_B(\zeta_i)] \frac{du_A}{d\pi} \Big|_{\pi=1, \zeta=\zeta_i} - \frac{N \phi^2}{k_B} [1 - \xi_B(\zeta_i)] \xi_C(\zeta_i) = 0 \quad (3.139)$$

para $i=1, 2, \dots, n+1$

con las condiciones de entrada

$$\xi_A(\zeta_1) = 1 \quad (3.140)$$

$$\xi_B(\zeta_{n+2}) = 0 \quad (3.141)$$

$$\xi_C(\zeta_{n+2}) = 0 \quad (3.142)$$

Las ecuaciones de continuidad para la película nos quedan:

$$\sum_{l=1}^{n+2} B_{kl} u_A(\pi_l) - \psi u_A(\pi_k) u_B(\pi_k) = 0 \quad (3.143)$$

$$\sum_{l=1}^{n+2} B_{kl} u_B(\pi_l) - \theta \psi u_A(\pi_k) u_B(\pi_k) = 0 \quad (3.144)$$

para $k=2,3,\dots,n+1$

las condiciones frontera quedan como sigue

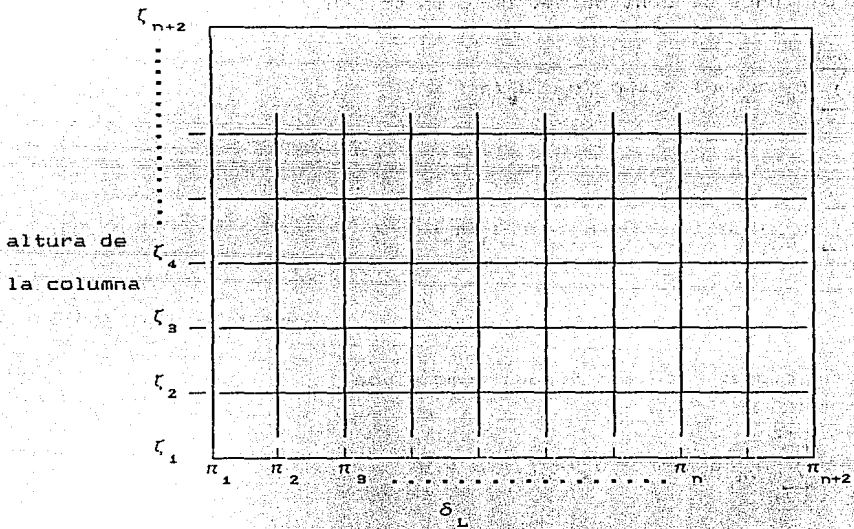
$$-\eta \sum_{l=1}^{n+2} A_{ol} u_A(\pi_l) + u_A(\pi_0) - \beta = 0 \quad (3.145)$$

$$\sum_{l=1}^{n+2} A_{ol} u_B(\pi_l) = 0 \quad (3.146)$$

$$u_A(\pi_{n+2}) = \Gamma \quad (3.147)$$

$$u_B(\pi_{n+2}) = 1 \quad (3.148)$$

En este caso la discretización se realizó en la dirección axial de la columna (altura de la torre) y en la película líquida. Es de notar que para cada punto de colocación en la dirección axial existirá un perfil de concentraciones en la película. En forma gráfica nos queda



El número de ecuaciones resultante de esta malla sigue la siguiente relación (suponiendo igual número de puntos de colocación en la película y en la dirección axial):

$$NEC = 2*(n*n) + 9*n + 7 \quad (3.149)$$

A continuación se presenta el algoritmo para la solución de este sistema de ecuaciones. Un interesante trabajo sobre la solución de este sistema comparando los polinomios de Lobatto y Legendre es dado por Pérez E. S. y Viveros T. [23].

E.2.1) Algoritmo de Solución del Modelo de Columna Empacada

1).- Inicio

2).- Datos para colocación ortogonal

a) No. de puntos de colocación (n) ?

b) Valor del parámetro α ?

c) Valor del parámetro β ?

3).- Datos de los parámetros de simulación

a) Número de unidades de transferencia (N) ?

b) Valor del parámetro de Reacción-Difusión (ϕ) ?

4).- Calcular los puntos de colocación en la película y la longitud de la torre y las matrices de discretización A y B.

Llamar a la subrutinas:

JCOBI

DFOPR

5).- Calcular propiedades del sistema

$k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8, \theta$ y η

Llamar a la subrutina:

PROPS

6).- Inicializa el método de Newton-Raphson

$$k=0, \quad NEC= 2(n*n) + 9*n + 7$$

$$\xi_{A1} = 0.5$$

$$\xi_{B1} = 0.1 \quad \text{para } i=1,2,\dots,n+2$$

$$\xi_{C1} = 0.3 \quad \text{j}=1,2,\dots,n+1$$

$$u_{A1j} = 0.3$$

$$u_{B1j} = 0.3$$

7).- Establecer condiciones iniciales y de frontera

$$\xi_{A1} = 1$$

$$\xi_{Bn+2} = 0$$

$$\xi_{Cn+2} = 0$$

$$u_{B1,n+2} = 1 \quad \text{para } i=1,2,\dots,n+2$$

8).- Calcular variables de la película

$$\Gamma_i, \beta_i, \psi_i$$

9).- Calcular funciones (balance de materia)

$$FUN_i \quad \text{para } i=1,2,\dots,NEC$$

Llamar a la subrutina:

FUNB

10).- Calcular la matriz jacobiana J

Llamar a la subrutina:

DERIV

11).- Calcular los deltas de concentración en la película y a lo largo de la columna:

$$\begin{aligned} \Delta \xi_{Ai} \\ \Delta \xi_{Bi} \\ \Delta \xi_{Ci} \\ \Delta u_{Aij} \\ \Delta u_{Bij} \end{aligned} \quad \text{para} \quad \begin{aligned} i=1,2,\dots,n+2 \\ j=1,2,\dots,n+1 \end{aligned}$$

Llamar a la subrutina:

GAUSL

12).- Decidir sobre los deltas

si todos $|\text{deltas}| \leq 1.E-04$

cierto \longrightarrow ir a 14

falso \longrightarrow ir a 13

13).- Calcular nuevos valores de las variables y regresar al paso 8.

FAM=Factor de Amortiguamiento

$$\xi_{Ai}^{k+1} = \xi_{Ai}^k + \text{FAM} * \Delta \xi_{Ai}$$

$$\xi_{Bi}^{k+1} = \xi_{Bi}^k + \text{FAM} * \Delta \xi_{Bi}$$

$$\xi_{Ci}^{k+1} = \xi_{Ci}^k + \text{FAM} * \Delta \xi_{Ci}$$

$$u_{Aij}^{k+1} = u_{Aij}^k + \text{FAM} * \Delta u_{Aij}$$

$$u_{Bij}^{k+1} = u_{Bij}^k + \text{FAM} * \Delta u_{Bij}$$

14).- Escribe resultados de los perfiles axial y en la película.

15).- Fin.

De esta forma se concluye la parte correspondiente a la solución numérica de los modelos. En el siguiente capítulo trataremos con los resultados que se obtienen al realizar un análisis paramétrico de los modelos y también sobre algunas aplicaciones a problemas específicos.

NOMENCLATURA

α	Coefficiente estequiométrico
α_m	Coefficientes del polinomio de aproximación
A	Componente A
A_n	Coefficiente definido por la ec. (3.30)
A_{ij}	Matriz de discretización para la primera derivada
b	Coefficiente estequiométrico
B	Componente B
B_{ij}	Matriz de discretización para la segunda derivada
c	Coefficiente estequiométrico
CA	Concentración molar de A
C_{nj}	Coefficiente definido por la ec. (3.33)
D	Didusividad del componente A
\underline{E}	Matriz de coefficients del sistema de ecuaciones
$f_n(x)$	Función ortogonal de orden n
$f(x^*)$	Sistema de funciones no lineales
$g_i(x)$	Funciones ortonormales
h_i	Valor definido por la ec. (3.22)
H	Constante de Henry
H_i	Matriz Jacobiana
$H_k(x)$	Polinomios ortogonales de Hermite
J(U)	Funcional definido por la ec. (3.6)
k_1	Constante de velocidad de reacción
k_2	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.3
k_3	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.3
k_4	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.3
k_5	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.3
k_6	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.3
k_7	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.3
k_8	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.3
L(y)	Operador diferencial aplicado sobre y
$L^F(y)$	Operador diferencial aplicado a y en F

$L^B(y)$	Operador diferencial aplicado a y sobre B
$L_k(x)$	Polinomios ortogonales de Legendre
$l_k(x)$	Polinomios ortogonales de Laguerre
$l'_k(x)$	Polinomios interpolantes de Lagrange
$l'_l(x)$	Derivada del Polinomio interpolante de Lagrange
n	Puntos de colocación
n	Número de ecuaciones no lineales
N	Número de unidades de transferencia
p	Puntos de colocación en el volumen total
$p_{n+1}(x)$	Polinomio definido por la ec. (3.83)
$P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$	Polinomios ortogonales de Jacobi
q	Puntos de colocación en la frontera
$q_n(x)$	Polinomio definido por la ec. (3.80)
$q_r(x)$	Polinomio definido por la ec. (3.38)
Q_f	Flujo de alimentación adimensional del líquido
$Q_n(x)$	Polinomio de interpolación
R	Residuo en colocación
$R_n(x)$	Residuo en el polinomio interpolante de Lagrange
S	Sumatoria para el método de mínimos cuadrados
t	Tiempo
t_l	Factor de amortiguamiento
$T_k(x)$	Polinomios ortogonales de Tchevishev
u_A	Concentración adimensional de A en la película
u_B	Concentración adimensional de B en la película
u_C	Concentración adimensional de C en la película
v_f	Flujo de alimentación adimensional de gas
v_o	Flujo de salida adimensional de gas
w_l	Pesos de la cuadratura Gaussiana
$w(x)$	Función peso en colocación ortogonal
W	Función peso
x	Coordenada x

y	Coordenada y
y	Variable Dependiente
y^*	Variable Dependiente de aproximación
y^A	Fracción mol de A a la salida del reactor
y_{Af}	Fracción mol de A en la alimentación
z	Coordenada z
z_i	Punto de colocación i

Símbolos Griegos

α	Angulo; Parámetro de los polinomios de Jacobi
$\alpha^{(n)}$	Angulo generalizado
α_n	Coefficiente definido por la ec. (3.30)
β	Angulo; Parámetro de los polinomios de Jacobi; Parámetro adimensional definido en las tablas 1.1 y 1.4
β_n	Coefficiente definido por la ec. (3.36)
r	Orden de reacción
γ	Angulo
Γ	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.4
δ_L	Espesor de la película líquida
Δ_B	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.1
Δ_C	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.1
ϵ_F	Residuo sobre el volumen en colocación
ϵ_B	Residuo sobre la frontera en colocación
ϕ	Parámetro de reacción-difusión
ϕ_1	Parámetro de reacción-difusión para la reacción 1
ϕ_2	Parámetro de reacción-difusión para la reacción 2
$\phi_j(x)$	Funciones base
η	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.4
ψ	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.4
ψ_1	Angulo complementario
ψ_2	Angulo complementario

ψ_n	Familia de polinomios ortogonales
$\lambda_L(k)$	Cosenos directores
λ_{\min}	Valor característico mínimo
λ_{\max}	Valor característico máximo
μ	Número de condición
ν_C	Parámetro adimensional definido en la tabla 1.1
π_k	Punto de colocación k en la película
θ_1	Angulo entre dos líneas perpendiculares
θ_2	Angulo entre dos líneas perpendiculares
σ	Orden de reacción
ω	Orden de reacción
τ	Orden de reacción
ξ_A	Cantidad de A en el gas
ξ_B	Conversión fraccional de B
ξ_C	Cantidad de A disuelta
ζ	Distancia adimensional desde el fondo de la torre

REFERENCIAS

- [1] Hennart, J.P., *Introducción al Método de Elementos Finitos Para la Solución Numérica de Ecuaciones Diferenciales*, CINVESTAV, IPN, 1987
- [2] Forsythe, G.E., and Wasov, W.R., *Finite Difference Methods for Partial Differential Equations*, Wiley, New York (1960)
- [3] Strang, G., and Fix, G.J., *An Analysis of the Finite Element Method*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1973)
- [4] Finlayson, B.A., *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*, Academic Press, New York (1972)
- [5] Constantinides, A., *Applied Numerical Methods with Personal Computers*, Mc. Graw-Hill, Singapore (1987)
- [6] Finlayson, B.A., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, Mc. Graw-Hill, New York (1980)
- [7] Villadsen, J.V., and Michelsen, M.L., *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1978)
- [8] Stewart, W.E., *Chemical Engineering Education*, 204 (1984)
- [9] Villadsen, J.V., and Stewart, W.E., *AIChE J.*, 15, 28, 961 (1969)
- [10] Finlayson, B.A., and Scriven, L.E., *Appl. Mech. Rev.*, 19, 735 (1966)
- [11] Frazer, R.A., Jones, W.P., and Skan, S.W., *Gr. Brit. Aero. Res. Council Rept. and Memo.*, 1799 (1937)
- [12] Lanczos, C., *J. Math. Phys.*, 17, 123 (1938)
- [13] Villadsen, J.V., and Stewart, W.E., *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1483 (1967)
- [14] Lanczos, C., *Applied Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1956)
- [15] Sorensen, J.P., *Simulation, Regression, and Control of Chemical Reactors by Collocation Techniques*, Dr. Techn. Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby (1982)

- [16] Villadsen, J., and Sorensen, J.P., *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1337 (1969)
- [17] Villadsen, J.V., and Stewart, W.E., *Chem. Eng. Sci.*, 23, 1515 (1968)
- [18] Ferguson, N.B., and Finlayson, B.A., *Chem. Eng. J.*, 1, 327 (1970)
- [19] Stewart, W.E., and Sorensen, J.P., *Fifth European Symposium on Chemical Reaction Engineering*, 8-75, Elsevier, Amsterdam (1972)
- [20] Isaacson, E., and Keller, H.B., *Analysis of Numerical Methods*, Wiley, New York (1966)
- [21] Broyden, C.G., *Computer Journal*, 12, 1, 95-100 (1969)
- [22] Conte, S.D., and de Boor, C., *Analisis Numérico*, Mc. Graw-Hill, (1970)
- [23] Pérez, E.S., y Viveros, T., *The Third Chemical Congress of North America*, Artículo IEC 27, ACS IMIQ SQM, Toronto Canada, Junio (1988)
- [24] Abramowitz, M. and Stegun, A.I., *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, New York.

RESULTADOS Y DISCUSION

A) MODELO CSTR

El objetivo de realizar la simulación numérica del modelo matemático para dos reacciones gas-líquido consecutivas en un reactor tipo CSTR, es investigar los efectos sobre la transferencia de masa en la película debido a las reacciones químicas y también observar los cambios en las concentraciones en el seno del líquido de las especies reaccionantes. Debemos notar que las ecuaciones de transporte adimensionales que describen el sistema de reacción son gobernadas por varios parámetros físico-químicos adimensionales, de esta forma, los resultados se dan en función de éstos.

A.1) Análisis Paramétrico

Los parámetros adimensionales que gobiernan las ecuaciones de transporte los podemos dividir en las siguientes categorías:

- (1) *Parámetros Físicos*. Las velocidades de flujo de gas y líquido (V, Q_f), la razón de volumen del seno del líquido al de la película (β), retención del líquido (ν), y las razones de difusividades (Δ_B, Δ_C).
- (2) *Parámetros de Reacción*. Coeficientes estequiométricos (a, b, c, c') y los ordenes de reacción ($\sigma, \omega, \tau, \gamma$).
- (3) *Parámetros Físico-Químicos Interrelacionados*. Razones de velocidad de reacción a la velocidad de transferencia de masa en la película (ϕ_1, ϕ_2).

Excepto para los parámetros listados en la parte (2) y la retención de líquido (ν), los otros parámetros no son independientes de cada uno, en el sentido de que un cambio en alguna constante física puede cambiar otros parámetros simultáneamente.

La tabla 4.1 muestra los valores de los parámetros utilizados en la simulación de dos reacciones gas-líquido consecutivas en un CSTR.

TABLA 4.1

Valores de los Parámetros para la simulación de dos reacciones consecutivas

$\Delta_B = 0.39$	$a = 1.0$	$\sigma = 1.0$	$H^+ = 0.16954$
$\Delta_C = 0.38$	$b = 1.0$	$\omega = 1.0$	$y_{Af} = 1.0$
$\beta = 9000.0$	$c = 1.0$	$\tau = 1.0$	$u_{cf} = 0.0$
$\nu_c = 1.0$	$c' = 1.0$	$\gamma = 1.0$	

Estos valores corresponden esencialmente al sistema cloro-n-decano [1], sin embargo, los valores de las propiedades de este sistema son muy parecidos - por lo menos en magnitud - a los de otros sistemas industriales, como es el caso de la oxidación de paraxileno para la producción de ácido tereftálico.

La simulación se ha llevado a cabo variando el coeficiente de transferencia de masa (k_L) y la razón de constantes de velocidad de reacción (k_1/k_2) para producir una amplia variación del factor de mejora. A partir de la definición de las variables adimensionales, estos dos parámetros son identificados como las variables clave que afectan el comportamiento de los reactores gas-líquido. A partir de las definiciones de las variables adimensionales, sabemos que una variación de k_L afectará directamente a las velocidades de flujo (V, Q_f) e indirectamente a la razón de volúmenes del seno del líquido

a la película (β), así como también a los módulos de reacción-difusión (ϕ_1, ϕ_2). Por otro lado, diferentes valores de k_1 y k_2 deberán corresponder a una variedad de reacciones gas-líquido con diferentes velocidades de reacción. De este modo, los valores de k_L y k_1/k_2 tienen una influencia significativa sobre la concentración de salida de las especies y sobre la mejora a la velocidad de transferencia de masa debido a las reacciones en la película.

La secuencia de variación de β , ϕ_1 , V_f , y Q_f como funciones de k_L y k_1/k_2 puede ser visto a partir de las definiciones de estas cantidades. Ya que β es un parámetro físico, éste es invariante con respecto al cambio en las constantes de velocidad de reacción. De acuerdo a la teoría de la película, $\delta = D_A/k_L$ y la razón de volúmenes del seno del líquido a la película β es inversamente proporcional al coeficiente de transferencia de masa k_L , para un valor dado de la difusividad y β se aproxima a cero conforme k_L se disminuye. Ya que el valor de β siempre es positivo, deberá existir un límite inferior para k_L , tal que β siempre sea positiva y la solución tenga significado físico. Debido a esta restricción sobre los valores de k_L , solamente se permiten ciertos rangos para ϕ_1 y demás parámetros. El valor de ϕ_1 es también afectado por la razón k_1/k_2 ; un mayor coeficiente de transferencia de masa genera un módulo de reacción-difusión más pequeño, indicando que el sistema está operando en un régimen controlado por la reacción, sin embargo, el efecto de un incremento en la velocidad de reacción incrementa el módulo ϕ_1 y, consecuentemente, cambia la condición de operación hacia un régimen controlado por la difusión. También, las velocidades adimensionales de gas y líquido V_f y Q_f , son inversa y linealmente proporcionales a k_L . Esto es, en términos de las ecuaciones adimensionales, disminuir el coeficiente de transferencia de masa conducirá a la situación física análoga de incrementar las velocidades de flujo.

La influencia de las reacciones sobre la velocidad de transferencia de masa en la película, se demuestra mejor por una

gráfica del factor de mejora E_A contra el módulo de reacción-difusión ϕ_1 . El factor de mejora está definido por la siguiente relación:

$$E_A = - \frac{1}{u_{A1}} \left. \frac{du_A}{d\tau} \right|_{\tau=0} \quad (4.1)$$

La fig. 4.1 muestra tres gráficas de E_A contra ϕ_1 con ϕ_2 como parámetro. Se puede observar que como ϕ_1 ó k_1 es mayor, la mejora a la transferencia de masa con reacción química, viene a ser mayor, con la excepción de la curva inferior mostrada en la fig. 4.1.b donde se nota que al aumentar el flujo de alimentación de gas a $V_f=0.5$ y manteniendo la reacción 2 lenta $\phi_2=1.0$, el incremento de ϕ_1 conduce en principio, a un incremento en el factor de mejora, pero conforme ϕ_1 aumenta considerablemente, el factor de mejora permanece constante, con tendencia a decrecer. La explicación de este comportamiento es que, al aumentar el flujo de gas en la alimentación se está incrementando la concentración de A en la interfase a tal grado, que nos acercamos al comportamiento de una cinética de pseudo-primer orden, esto es, la velocidad de reacción depende sólo de la concentración de B. De esta forma, lo que hacemos al aumentar ϕ_1 es desplazar la zona de reacción hacia el seno del líquido, quedando así un perfil típico de absorción física. Este comportamiento se discutirá más ampliamente en las siguientes gráficas. La fig. 4.1.c es característica de una situación contraria a lo expuesto anteriormente. En este caso, el incremento del flujo de alimentación del líquido a $Q_f=0.5$ conduce a desplazar la zona de reacción hacia la interfase, siendo este proceso controlado totalmente por la difusión del reactivo A. Conforme se incrementa ϕ_1 y ϕ_2 la concentración interfacial de A disminuye rápidamente y con esto el factor de mejora crece de manera abrupta. Este comportamiento es típico de una reacción instantánea.

En la fig. 4.2 se muestra la fracción mol de gas A a la salida

del reactor, como una función del módulo de reacción-difusión ϕ_1 . En la fig. 4.2.a y 4.2.b observamos que al mantener una $\phi_1=1$, e incrementando ϕ_2 , la fracción mol del reactivo gaseoso A se incrementa, este comportamiento es incongruente con lo que reportaría un análisis del esquema de reacción, esto es, si suponemos que hacemos una alteración en la temperatura de operación del reactor, de tal forma que pasamos de una situación donde $\phi_1=\phi_2$ a otra con $\phi_2>\phi_1$, lo cual en teoría es posible, el consumo de A debería aumentar, es decir la fracción mol Y_A debería disminuir. Este comportamiento anormal es más patente cuando se incrementa el flujo de alimentación de gas a $V_f=0.5$. Creemos que el problema en estos resultados proviene de lo siguiente; al utilizar los polinomios no simétricos de Jacobi, los coeficientes de la matriz de discretización suelen ser muy dispersos, esto es, que la variación en el orden de magnitud de los coeficientes es grande, esto trae como consecuencia que al resolver las ecuaciones algebraicas con el método de Newton-Raphson, tengamos una matriz jacobiana mal condicionada, llegando a soluciones que no son las adecuadas. Un análisis más detallado sobre esta problemática es presentado por E. Pérez C. [12]. No obstante lo anterior, podemos observar que los perfiles de composición en la película líquida, correspondientes a los mismos valores de los parámetros de reacción-difusión, para el reactivo A son razonablemente aceptables figs. 4.10a, 4.11a, y 4.12a. Se nota en la fig. 4.2.a que una alimentación equimolar es adecuada para las condiciones específicas de la simulación, también observamos que no tiene ningún sentido aumentar ϕ_2 para estas condiciones de flujo, ya que la fracción mol de salida no se ve afectada. La fig. 4.2.b nos muestra que al aumentar ϕ_2 con un flujo de gas en la alimentación alto, las curvas empiezan a separarse al incrementar ϕ_1 . Sin embargo, la tendencia que llevan estas curvas es a mantenerse constantes, llegándose a la situación de un proceso controlado por la velocidad de reacción. En la fig. 4.2.c notamos que al aumentar ϕ_1 y ϕ_2 la tendencia de las curvas es hacia una fracción

mol de A de cero. Al aumentar el flujo de alimentación de líquido B, la generación del compuesto intermedio C es aumentada, de tal forma que incrementar ϕ_2 conducirá a consumir más rápidamente el reactivo A. De este modo, las dos reacciones contribuyen para consumir más rápidamente el reactivo A. La fig. 4.3 muestra la variación de la concentración del reactivo B en el seno del líquido con respecto a los módulos de reacción-difusión ϕ_1 y ϕ_2 . La característica principal de estas gráficas es que conforme se incrementa ϕ_2 , es decir K_2 , la concentración de B en el seno del líquido aumenta. Esto es claro, debido a que cuando se incrementa ϕ_2 la competitividad de la reacción 2 se incrementa con respecto al consumo del reactivo A. Puede observarse también el efecto del incremento de flujos de alimentación, en la fig. 4.3.b notamos que la concentración de B en el seno del líquido tiende hacia cero mientras que en la fig. 4.3.c tiende hacia un valor constante.

En la fig. 4.4 observamos la variación de la concentración del compuesto intermedio C con respecto a los módulos de reacción-difusión. Al contrario de lo que pasa con el reactivo B, la característica principal de estas gráficas es que conforme se aumenta ϕ_2 la concentración de C disminuye a una ϕ_1 dada. Por otro lado, a una ϕ_2 dada, la concentración de C aumenta con el incremento de ϕ_1 . Esto es debido a la competitividad de las reacciones. En la fig. 4.4.b notamos que con un mayor flujo de gas en la alimentación el consumo del componente intermedio C es más rápido conforme se aumenta ϕ_2 . En la fig. 4.4.c por el contrario, el consumo es lento y conforme se incrementa ϕ_1 la concentración tiene una tendencia a permanecer constante.

En la fig. 4.5 se muestra la variación de la concentración interfacial del reactivo A con respecto a los módulos de reacción-difusión. Se observa que con el incremento de los módulos, la tendencia de las curvas es disminuir. Esto es debido a que al

aumentar ϕ_2 y ϕ_1 incrementamos la velocidad de consumo del reactivo A. Sin embargo, en la fig. 4.5.b notamos que si mantenemos una reacción 2 lenta, es decir ϕ_2 pequeña, y aumentamos la velocidad de reacción 1, la concentración interfacial tiende a aumentar. Esto es debido a la gran cantidad de A alimentado, de tal forma que el proceso de aumentar ϕ_1 lleva a consumir rápidamente el reactivo B hasta agotarlo y de esta manera generar un aumento en la concentración interfacial de A.

En las figs. 4.6 - 4.7 - 4.8 se muestran los perfiles de concentración en la película con una variación en los módulos de reacción-difusión para flujos de alimentación equimolares. Notamos que el perfil del reactivo A es más pronunciado conforme se incrementa ϕ_1 y ϕ_2 . Debemos observar que 5 puntos de colocación interiores son suficientes para perfiles muy inclinados. En la fig. 4.6 mantenemos una reacción 2 lenta notando que la concentración del componente C crece conforme se incrementa ϕ_1 , sucediendo lo contrario con la concentración de B. En la fig. 4.7 incrementamos la velocidad de reacción 2 y por lo tanto el consumo de A es más rápido, notándose en la caída de sus perfiles tanto en inclinación como en magnitud. Al aumentar la velocidad de reacción 2, la concentración de B en la película se incrementa y la de C disminuye, esto es debido a la competitividad de las reacciones. En la fig. 4.8 observamos que para una ϕ_1 y ϕ_2 alta la penetración del reactivo A en la película cubre sólo una quinta parte del espesor de ésta. En la fig. 4.8.b y 4.8.c observamos la misma tendencia que las gráficas anteriores, esto es, un incremento en la concentración del reactivo B y una disminución en el componente C.

En la fig. 4.9 se presenta una combinación de perfiles de concentración en la película para dos velocidades de reacción y para flujos de alimentación equimolares. En la fig. 4.9.a observamos los perfiles de concentración manteniendo la reacción 2 lenta, el perfil del reactivo A es característico de una reacción moderadamente

rápida; esto es, la reacción es lo suficientemente rápida para llevarse a cabo en la película, de tal modo que el reactivo A no penetra hacia el seno del líquido. En la fig. 4.9.b se presentan los perfiles para el caso en donde las velocidades de reacción son altas. Puede notarse que la caída del perfil de concentración de A es característico de una reacción instantánea, esto es, el plano de reacción tiende a moverse hacia la interfase, de aquí, que la velocidad global del proceso, sea controlada por la difusión de A a través de la película gaseosa.

En las figs. 4.10-4.11-4.12 se muestran los perfiles de concentración en la película con la variación de los módulos de reacción-difusión, para un flujo de alimentación gaseosa mayor ($V_f=0.5$) que la del líquido ($Q_f=0.1$). La fig. 4.10.a muestra un comportamiento curioso con respecto a los módulos de reacción-difusión. Observamos que manteniendo una velocidad de reacción 2 lenta $\phi_2=1$ - no se consumirá C rápidamente - al aumentar la velocidad de reacción 1 de $\phi_1=1$ a $\phi_1=6$ la tendencia es a bajar el perfil de A, sin embargo, al seguir incrementando ϕ_1 lo que hacemos es subirlo en la parte media cercana a la interfase y bajarlo en la otra parte media cercana al final de la película. Esto puede ser mejor entendido si observamos la fig. 4.10.b, en esta notamos que al aumentar $\phi_1=1$ a $\phi_1=6$ la cantidad de reactivo B es suficiente para cubrir el espesor total de la película, sin embargo, para los valores de $\phi_1=20$ y $\phi_1=50$ vamos que el reactivo llega a cubrir hasta la parte media y una cuarta parte del espesor de la película respectivamente, esto trae como consecuencia que en la mitad de la película cercana a la interfase exista un "exceso" de reactivo A, de tal forma que al aumentar la velocidad de consumo de B, es decir, aumentar el valor de ϕ_1 desplazamos el plano de reacción hacia el final de la película. El límite de esta situación es cuando la reacción se lleva completamente en el seno del líquido. La fig. 4.10.c muestra los perfiles de concentración de C en la película. Como puede observarse, al

incrementar la velocidad de reacción 1 se consigue aumentar la concentración de C en la película, sin embargo, notamos un crecimiento de C en dirección del seno del líquido. Este comportamiento es más notorio en las figs. 4.13 y 4.14. En la fig. 4.11 se ha incrementado la velocidad de reacción 2; $\phi_2=10$ y por lo tanto al incrementar ϕ_1 el consumo de reactivo A será más rápido. La fig. 4.11.a muestra la rápida caída del perfil del reactivo A en la película con el incremento de ϕ_1 . La fig. 4.11.b muestra la tendencia de los perfiles de B con el incremento de ϕ_1 , aquí notamos que el reactivo B cubre la totalidad de la película. En la fig. 4.11.c observamos un crecimiento de C con el incremento de ϕ_1 , pero ahora notamos una tendencia hacia un máximo cerca de la interfase. Es obvio que al incrementar ϕ_2 la concentración de C disminuye. En la fig. 4.12 se ha incrementado la velocidad de reacción 2; $\phi_2=20$. Esta figura presenta las mismas tendencias de la figura anterior. Notamos una disminución más rápida de reactivo A en la película, un crecimiento en la concentración de reactivo B y una disminución en la concentración de C. En la fig. 4.13 se muestran gráficas de perfiles combinados para los tres componentes. La fig. 4.13.a muestra los perfiles para el caso de una reacción 1 moderadamente rápida y una reacción 2 lenta; $\phi_1=10$, $\phi_2=1$. Es curioso el comportamiento de estos perfiles, debido a que las condiciones no dicen que al tener un flujo de gas grande; $V_f=0.5$ y uno de líquido pequeño; $Q_f=0.1$, encontramos que la concentración de C pasa por un máximo, y si estamos interesados en la producción de C, notamos que estas condiciones nos conducen a una concentración de C en el seno del líquido pequeña, lo cual es inconveniente. De esta forma, observamos que una tendencia al incremento en flujo de gas esperando obtener mayor rendimiento en la generación de C puede llevar a resultados indeseables. Esto ocurre aún si se mantiene un valor bajo para la velocidad de consumo de C. En la fig. 4.13.b se presentan los perfiles para un esquema de velocidades de reacción rápidas; $\phi_1=20$, $\phi_2=10$, aquí notamos como la

caída en la concentración del reactivo A en la película es más pronunciada y también como se ha desplazado el plano de reacción hacia la interfase, así como el máximo en la concentración del componente intermedio C. Es importante notar que si estamos interesados en la producción de C, estas condiciones de operación son poco efectivas. El alcanzar este tipo de condiciones, es un problema íntimamente ligado con el control de la temperatura en el reactor. En la fig. 4.14 vemos el desplazamiento de los perfiles para el componente intermedio C, para una velocidad de reacción 1 moderadamente rápida; $\phi_1=10$ y una variación de ϕ_2 . Notamos que conforme ϕ_2 se incrementa de 0.1 a 0.7, lo que se hace es desplazar el máximo en dirección de la interfase, si bien no existe una variación muy brusca en la magnitud de los cambios de concentración, esta situación se vuelve grave cuando se multiplica la concentración de C por el flujo del líquido de salida, de tal forma que una leve variación en la velocidad de reacción 2 promoverá una disminución en la selectividad de C.

En las figs. 4.15-4.16-4.17 se muestran los perfiles de concentración en la película con la variación de los módulos de reacción-difusión, para un flujo de alimentación del líquido mayor ($Q_f=0.5$) que el de gas ($V_f=0.1$). En términos generales, lo que estamos haciendo al aumentar el flujo de líquido, es incrementar la cantidad del reactivo B en el sistema, de esta forma, es lógico que esperemos que la disminución del reactivo A sea más rápida con el incremento de los parámetros de reacción-difusión. La fig. 4.15.a nos muestra como, manteniendo una reacción 2 lenta, el reactivo A alcanza a cruzar la totalidad de la película, pero conforme aumentamos la velocidad de reacción 1, este sólo llega a cubrir el 10% del espesor de la película desde la interfase, para un valor de $\phi_1=50$. Debemos notar que para estos resultados se tuvieron que utilizar 10 puntos de colocación interiores con un factor $\alpha=3$ en los polinomios de Jacobi, se eligió este factor con el objeto de desplazar los puntos de

colocación hacia el lado de la interfase, tratando de ajustar de la mejor manera el descenso abrupto de la concentración del reactivo A en la zona referida. Una buena discusión sobre la influencia del movimiento de estos parámetros de los polinomios de Jacobi es presentada por Joseph [2], y por Moreno, Pérez y Viveros [3] para la simulación de columnas de absorción por etapas. En la fig. 4.15.b es importante notar que con el aumento de ϕ_1 de 20 a 50, el cambio en la concentración del reactivo B no se ve seriamente afectada, esto es debido a que al valor de $\phi_1=20$ la cantidad de reactivo A es inexistente en más de la mitad del espesor de la película. En la fig. 4.15.c observamos como los perfiles de concentración del componente C tienden a crecer conforme aumentamos ϕ_1 . Notamos que para estas condiciones de flujo, la mayor concentración de C es en la interfase, por lo tanto, si estamos interesados en producir C estas condiciones son improcedentes. En las figs. 4.16 y 4.17 observamos el mismo comportamiento descrito anteriormente. La fig. 4.16.b nos muestra una separación de las curvas a velocidades de reacción 1 grandes; $\phi_1=20, 50$, cuando aumentamos ϕ_2 a 5. Es claro que al aumentar ϕ_2 a 5 lo que hacemos es incrementar el consumo del componente C y por lo tanto, la concentración de reactivo B aumenta en la película. En la fig. 4.17.a notamos como el reactivo A penetra sólo en un 10% del espesor de la película, a condiciones de velocidades de reacción 1 grandes. Debe quedar claro que para la predicción de estos perfiles se utilizaron 10 puntos de colocación interiores, esto con el fin de evitar resultados carentes de significado físico, es decir, concentraciones negativas de reactivo A, las cuales pueden predecirse con menos puntos de colocación. En la fig. 4.18 se observan los perfiles combinados de los tres componentes para dos condiciones de velocidad de reacción. En ambas figuras 4.18.a y 4.18.b notamos el desplazamiento del plano de reacción hacia la interfase. Por otro lado, observamos que incrementar las velocidades de reacción genera un perfil más pronunciado del reactivo A.

La fig. 4.19 muestra una gráfica del número de ecuaciones algebraicas no lineales, generadas al discretizar el modelo diferencial del reactor CSTR, contra el número de puntos de colocación seleccionados para hacer dicha discretización en la película. Observamos que el número de ecuaciones sigue un comportamiento lineal con respecto al número de puntos. De hecho, la ecuación que se sigue es:

$$NEC = 3 n + 6 \quad (4.2)$$

donde n es el número de puntos de colocación interiores. Es aquí precisamente donde está la diferencia en la forma de resolución del modelo con la propuesta por Ho y Lee [4]. Para ellos las ecuaciones generadas siguen la siguiente relación:

$$NEC = 2 n + 4 \quad (4.3)$$

Su formulación se fundamenta en el argumento de cierta dificultad numérica encontrada al aplicar el método de colocación ortogonal, la cual es evitada al utilizar una función potencial de la siguiente forma:

$$W(\pi) = u_A - \Delta_B (1 + \nu_C) u_B - \Delta_C \nu_C u_C \quad (4.4)$$

entonces a partir de las ecuaciones (1.26)-(1.28) obtenemos

$$\frac{d^2 W(\pi)}{d\pi^2} = 0 \quad (4.5)$$

Las condiciones frontera pueden escribirse para W(π) como:

$$W(0) = W_l = u_{Al} - \Delta_B (1 + \nu_C) u_{Bl} - \Delta_C \nu_C u_{Cl} \quad (4.6)$$

$$W(1) = W_g = u_{Al} - \Delta_B (1 + \nu_C) u_{Bl} - \Delta_C \nu_C u_{Cl} \quad (4.7)$$

donde los subíndices l y g significan los valores a la interfase y en el seno del líquido, respectivamente. Resolviendo las ecuaciones (4.5)-(4.7) para $W(\pi)$ obtenemos:

$$W(\pi) = W_l \pi + (1 - \pi) W_g \quad (4.8)$$

A partir de las ecuaciones (4.4)-(4.7) podemos obtener una expresión para $u_A(\pi)$ en función de u_B , u_C , u_{Al} , u_{Bl} como

$$\begin{aligned} u_A(\pi) = & u_{Al} - \pi (u_{Al} - u_{Bl}) \\ & + \Delta_B (1 + \nu_C) [u_B - u_{Bl} - \pi (u_{Bl} - u_{Bl})] \\ & + \Delta_C \nu_C [u_C - u_{Cl} - \pi (u_{Cl} - u_{Cl})] \end{aligned} \quad (4.9)$$

Al substituir la ecuación (4.9) en las ecuaciones (1.27) y (1.28), se hace que estas ecuaciones sean sólo función de $u_B(\pi)$ y $u_C(\pi)$. De esta manera, se reduce el número de ecuaciones diferenciales no lineales y también, según estos autores, se evita la dificultad numérica encontrada al calcular el perfil de concentración en la película de la especie gaseosa A, la cual tiene generalmente perfiles muy pronunciados.

Personalmente, no estoy de acuerdo con la opinión de Ho y Lee en el sentido de esta dificultad numérica. En primer lugar, porque sólo están considerando el caso donde el reactivo limitante es A, esto es, el perfil de concentraciones de A será entonces muy pronunciado con el incremento de los módulos de reacción-difusión, y dejan de lado el

caso donde el reactivo limitante es B, donde también existiría un perfil pronunciado para B y de esta manera se requeriría de otra función potencial para el reactivo B. Como se mostró anteriormente, el movimiento de flujos de alimentación es de vital importancia para el buen comportamiento del reactor en la generación del componente C, en este sentido, es de alto riesgo basarse en una función potencial para el reactivo A. En segundo lugar, creemos que no es necesaria la utilización de dicha función potencial para evitar la dificultad numérica referida, en nuestro caso, se han discretizado en forma simultánea las ecuaciones diferenciales para los tres componentes y se ha utilizado un número mayor de puntos de colocación, lo cual no afecta considerablemente el tiempo de cómputo y además se han utilizado polinomios ortogonales de Jacobi no simétricos con los parámetros $\alpha=3$ y $\beta=0$, garantizando que el acomodo de los puntos de colocación sea más cercano hacia la caída abrupta de la concentración.

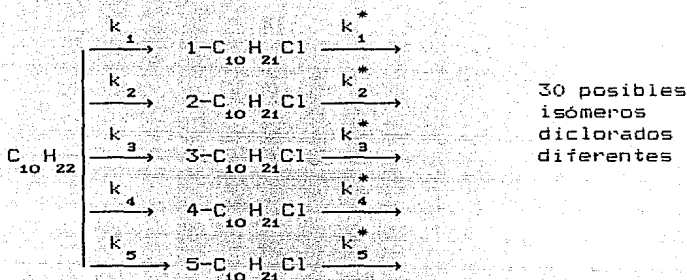
Por otro lado, si extrapoláramos los resultados obtenidos del análisis paramétrico hacia una situación real (en la industria), observamos que es de vital importancia el control de temperatura del reactor, el no hacerlo involucra movimientos en los parámetros de reacción-difusión, lo cual trae como consecuencia alteraciones en las concentraciones de los productos esperados. Por otra parte, Notamos que una alteración en los flujos de alimentación, esto es, una posible variación en el coeficiente de transferencia de masa, genera alteraciones en la concentración a tal grado que en lugar de esperar un mayor rendimiento, este disminuye. Debemos aclarar que también una variación en el coeficiente de transferencia de masa puede esperarse con la variación de la velocidad de agitación dentro del reactor, sin embargo, este punto todavía no es lo suficientemente claro en la teoría como para considerarlo dentro del modelo. Una excelente discusión sobre este problema es presentada por Charpentier [5].

A continuación presentamos una aplicación del modelo en un

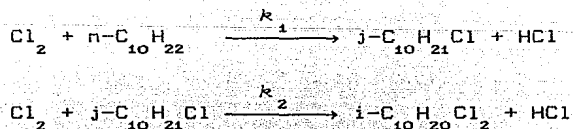
sistema industrial.

A.2) Aplicación a la Cloración de n-Decano

La reacción de cloración de n-decano procede por un mecanismo de radicales libres, con una iniciación por disociación térmica o fotoquímica del cloro disuelto. El sistema de reacción puede ser representado de la siguiente forma [6]:



Para la aplicación de nuestro modelo hacemos la consideración de solo dos reacciones globales y dos constantes de velocidades de reacción promedio. De esta forma, el esquema de reacción queda de la siguiente forma:



Los datos para la simulación del ejemplo son presentados por Sharma [1] y se dan a continuación:

Estableciendo la siguiente nomenclatura :



tenemos:

$$M_{VA} = 71$$

$$M_{VB} = 142$$

$$y_{Af} = 1.0$$

$$x_{Bf} = 1.0$$

$$v = 0.86$$

$$\rho_{Lf} = 0.725 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$$

$$a_v = 3.0 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_R = 400 \text{ cm}^3$$

$$D_A = 0.66 \times 10^{-7} \exp \left[1172 \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ (cm}^2\text{/seg)}$$

$$D_B = 0.39 D_A$$

$$D_C = 0.38 D_A$$

$$\log (x_A / y_A) = 1010 / T - 4.16$$

$$\log P_B^0 = 4.073 - 2702 / (1.8 T - 142) \quad \text{psia}$$

$$\log P_C^0 = 4.343 - 3224 / (1.8 T - 134) \quad \text{psia}$$

$$\log P_E^0 = 4.423 - 3462 / (1.8 T - 144) \quad \text{psia}$$

$$\Delta E_1 = 29000 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta E_2 = \Delta E_1$$

$$k_1 (323 \text{ K}) = 0.005 \text{ (cm}^3\text{/mol-sec)} \quad k_1 (373 \text{ K}) = 1.414 k_2 (373 \text{ K})$$

Los flujos de alimentación son:

$$q_{gf} = 2.8 \text{ gmol/hr} = q_{lf}$$

La simulación se llevó a cabo a una temperatura de 300 °K. Para esta temperatura los valores de las variables adimensionales son:

$$\phi_1 = 0.010 ; \phi_2 = 0.0087$$

$$\Delta_B = 0.39 ; \Delta_C = 0.38$$

$$\beta = 6278.08 ; \quad (x_A / y_A) = 0.0353 ; \quad \nu_C = 1$$

$$q_f = 0.02778 = v_f$$

En la fig. 4.20 se muestran los resultados de la simulación. Puede notarse que la concentración del componente intermedio C se mantiene constante a lo largo del espesor de la película. Aún cuando los parámetros de reacción-difusión son pequeños, es notorio que una alimentación equimolar de gas y líquido es adecuada, cuando estamos interesados en producir el componente C. Es importante observar que para este sistema las condiciones de operación son relativamente bajas; $T=300$ K. $P=1$ atm. No obstante esta diferencia, el análisis paramétrico nos revela que el modelo matemático del reactor es válido.

B) MODELO DE COLUMNA EMPACADA

Para el caso de la columna empacada, se realizó la simulación numérica para una reacción irreversible de segundo orden. Al igual que en el reactor CSTR, las ecuaciones de transporte son manejadas por medio de parámetros adimensionales, de este modo, los resultados son especificados en función de ellos.

B.1) Análisis Paramétrico

Los parámetros de mayor importancia son el número de unidades de transferencia, N , la razón de velocidad de reacción a la de transferencia de masa, ϕ , y el factor de absorción, k_g . Puede esperarse que un incremento en cualesquiera de estos parámetros generará un aumento en la absorción y conversión. k_4 es el coeficiente estequiométrico y es establecido con la selección del sistema de reacción. En este trabajo, k_4 es tomado como la unidad. Los coeficientes de difusión de las dos especies en el líquido se consideran iguales, de este modo, k_6 es también la unidad.

En general se acepta que la razón de resistencias a la transferencia de masa de la fase gaseosa a la fase líquida es baja para gases poco solubles. Ya que la película es delgada, su volumen comparado con el del seno del líquido es pequeño. De esta forma, k_7 y k_8 se han considerado como 0.01 y la razón de alimentaciones, k_9 , se supone como la unidad. Los efectos de variación de k_9 se discuten en la presentación del ejemplo de aplicación.

La fig. 4.21 muestra el efecto de la velocidad de reacción sobre la cantidad absorbida. Se nota que al aumentar el valor de ϕ , que es la relación de la velocidad de reacción a la de transferencia de masa, la cantidad de A absorbida es mayor. La fig. 4.22 muestra la conversión del componente B en el fondo de la torre. Para una

reacción extremadamente rápida, todo el gas disuelto se consume en la película líquida, de aquí que con k_g como la unidad, tenemos

$$\xi_B = 1 - \xi_A \quad (4.10)$$

La mayoría de las publicaciones se concentran en obtener un factor de mejora local para describir el efecto de la reacción. En un contactor continuo a contracorriente, la concentración del reactivo gaseoso disminuye en la dirección del flujo de gas, mientras que el reactivo líquido disminuye en la dirección opuesta. El factor de mejora debería ser bajo en el fondo de la columna, donde la concentración de gas es alta y la del reactivo B en el líquido es baja. Lo contrario es verdadero en el domo de la columna. De este modo, un factor de mejora local no es apropiado para describir el efecto de la reacción sobre la transferencia de masa en un contactor diferencial. Para propósitos de diseño y optimización, es recomendable definir un nuevo factor de mejora global como:

$$E_o = \frac{1 - \xi_{A, out}}{(1 - \xi_{A, out})_{k_2 = 0}} \quad (4.11)$$

para describir la efectividad de la reacción como una mejora a la absorción física. E_o es la razón de la cantidad total absorbida con reacción a la que existe sin reacción; además es una fuerte función de ϕ . Para un número determinado de unidades de transferencia, N , un incremento en ϕ resulta en mayor absorción y, de esta forma, E_o se incrementa. Esto se ilustra en la fig. 4.23, la cual indica que la reacción química es más eficiente para incrementar la absorción cuando tenemos valores bajos del factor de absorción, es decir, si k_g se mantiene en la unidad, esto implica un valor mayor de (mC_{Bin}/C_{Ain}) .

Para obtener la solución aproximada, se ha utilizado el método

de colocación ortogonal con 5 puntos interiores. Se utilizaron polinomios en x^2 , esto es, puntos de colocación simétricos. Las técnicas para resolver ecuaciones diferenciales de primer orden, como el método de Runge-Kutta, requieren el conocimiento de los valores iniciales de las variables dependientes, sin embargo, en nuestro caso, el valor inicial (i.e., a $\zeta=0$) la concentración de la fase líquida se desconoce. La concentración conocida del reactivo B corresponde a $\zeta=1$, el domo de la columna. Si esto se resuelve como un problema de valores a la frontera, la necesidad de un pequeño paso en la malla y la no linealidad de las ecuaciones de modelamiento, conllevan a un alto consumo de tiempo de cómputo, e incluso, pueden existir problemas de estabilidad. Una buena comparación entre los métodos de shooting y colocación ortogonal para columnas de absorción adiabáticas es presentada por E. Pérez y T. Viveros [7]. De esta forma, solamente 7 puntos de colocación han sido utilizados para describir la longitud de la columna. En cada uno de estos puntos, también se han utilizado 7 puntos de colocación para describir las concentraciones en la película. Esto realmente requiere menos esfuerzo computacional y tiempo de ejecución que los métodos tradicionales. La fig. 4.24 muestra la curva de generación del número de ecuaciones contra el número de puntos de colocación interiores. En nuestro caso el sistema cuenta con 102 ecuaciones. Cabe aclarar, que este tipo de problemas empieza a ser pesado para llevarse a cabo en una microcomputadora, en términos de tiempo de cómputo. En este sentido, los resultados han sido obtenidos en el sistema HP-9000 del centro de cómputo de posgrado de la Fac. de Química de la UNAM.

B.2) Aplicación a la Absorción de CO_2 en Soluciones de Mono-EtanolAmina

Se están tratando 900 kmol/hr de una mezcla de N_2 , H_2 y CO_2 (en

proporciones molares de 1:3:1.33). La absorción se lleva a cabo a una presión de 20.3 bars y 303 °K. Se utilizará una columna empacada con anillos raschig de 0.0381 m. La concentración total de MEA en la solución es de 2.5 M. La reacción que ocurre es la siguiente:



A partir de los resultados experimentales de Danckwerts y colaboradores [8] el coeficiente de velocidad de reacción a 303 °K es 36.7×10^6 ($\text{m}^3/\text{kmol hr}$), la difusividad de MEA en una solución 2.5 M a la misma temperatura es 2.77×10^{-6} (m^2/hr) y la del CO_2 5.04×10^{-6} (m^2/hr). El valor de k_a fué calculado utilizando la correlación propuesta por Norman [9] y k_L usando una correlación ajustada a partir de los datos de Danckwerts. El coeficiente de Henry depende de la fuerza iónica de la solución. Van Krevelen y Hoffijzer [10] relacionaron el coeficiente a estas condiciones al de agua pura y a la fuerza iónica. La corrección por fuerza iónica del coeficiente es debil en este caso y entonces el valor apropiado es de 35.7 ($\text{m}^3\text{bar}/\text{kmol}$). La tabla 4.2 muestra el valor de las variables adimensionales para el presente ejemplo. El modelo utilizado supondrá que tanto el gas como el líquido están en flujo tapón y que la concentración de CO_2 en el líquido de alimentación es despreciable. Se requiere analizar el comportamiento de la columna con la variación del flujo de líquido de alimentación y el número de unidades de transferencia.

La fig. 4.25 muestra la concentración adimensional de CO_2 a la salida de la torre (domo). Como puede notarse, la concentración disminuye rápidamente con el incremento del flujo de líquido y el número de unidades de transferencia es significativamente menor para una concentración de salida dada. La fig. 4.26 muestra la conversión de MEA en el fondo de la torre. Aquí se nota que conforme aumenta el flujo de líquido la conversión de MEA disminuye, tendiendo a

permanecer constante después de un número de unidades de transferencia determinado. Esto demuestra que para limpiar una corriente de gas en una torre de una altura fija, se hace indispensable encontrar el flujo óptimo de líquido de alimentación. La fig. 4.27 muestra el perfil de concentraciones del gas y líquido a lo largo de la columna para $N=6.5$, $\phi=1340$ y $L=0.05$. Las fig. 4.28 muestra los perfiles de concentración de CO_2 y MEA en la película líquida a tres diferentes posiciones de la torre. En el domo es notorio que el reactivo limitante es el CO_2 ya que la concentración de MEA sigue un perfil casi horizontal, además de que la penetración del CO_2 hacia el seno del líquido es insignificante. En el fondo de la columna la penetración de CO_2 hacia el seno del líquido es

TABLA 4.2
Valores de los parámetros para la absorción de CO_2

L	ϕ	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8
0.050	1340	1.000	2	0.10	0.55	0.07	0.01
0.075	908	0.666	2	0.15	0.55	0.07	0.01
0.100	738	0.500	2	0.20	0.55	0.07	0.01
0.125	694	0.400	2	0.25	0.55	0.07	0.01

significativa así como el decaimiento de la concentración de MEA. Estos resultados son similares a los de Froment [11] para el mismo caso.

En torno a los problemas numéricos encontrados en la solución de este ejemplo, cabe mencionar que se utilizó el método de Broyden, con el fin de acelerar el cálculo. Sin embargo, el método falló en la

convergencia conforme el parámetro de reacción-difusión se hacia más grande. Esto puede explicarse ya que, conforme incrementamos el parámetro de reacción-difusión, lo que estamos haciendo es llevar a nuestras ecuaciones diferenciales originales hacia unas del tipo "rígidas". Esta situación trae como consecuencia que, al evaluar la matriz jacobiana de forma numérica, pequeños cambios en las variables modifiquen significativamente su estructura. De este modo, al ser el método de Broyden un método correctivo de la matriz jacobiana, las correcciones que realiza no son lo suficientemente cercanas a los valores reales de los elementos de la matriz jacobiana. En este sentido, resultó conveniente utilizar un número de puntos de colocación interiores relativamente grande y el método de Newton con un factor de amortiguamiento de 0.5.

En la tabla 4.3 se muestran los puntos de colocación utilizados en la discretización del modelo de reactor CSTR y el de columna empacada.

TABLA 4.3
Puntos de Colocación Utilizados en la Discretización

CSTR $n=5, P_n(x;0,0)$	CSTR $n=10, P_n(x;3,0)$	COLUMNA EMPACADA $n=8, P_n(x^2;0,0)$
0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.21658734	0.10079378	0.01985507
0.48038041	0.22971400	0.10166676
0.70710678	0.35549343	0.23723379
0.87706023	0.47537714	0.40828267
0.97626324	0.58720411	0.59171732
1.00000000	0.68902738	0.76276620
	0.77909365	0.89833323
	0.85586467	0.98014492
	0.91805045	1.00000000
	0.96470905	
	1.00000000	

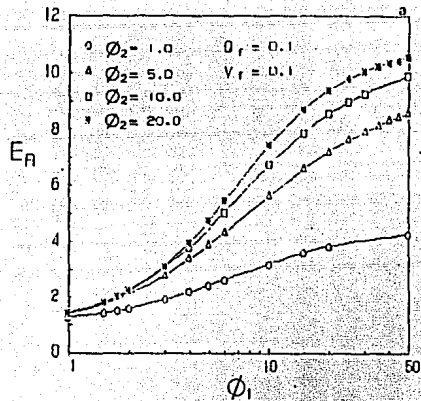


Fig. 4.1

Gráfica del factor de Mejora E_A contra el parámetro de reacción-difusión ϕ_1 , para diferentes valores de ϕ_2 y flujos de alimentación.

a) $Q_f = 0.1$; $V_f = 0.1$

b) $Q_f = 0.1$; $V_f = 0.5$

c) $Q_f = 0.5$; $V_f = 0.1$

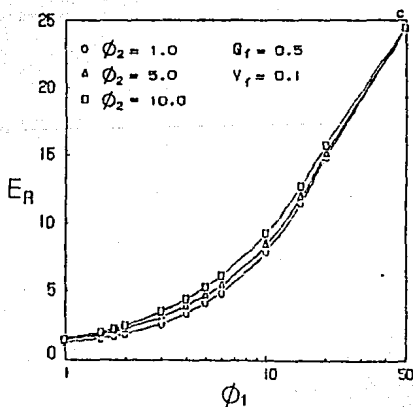
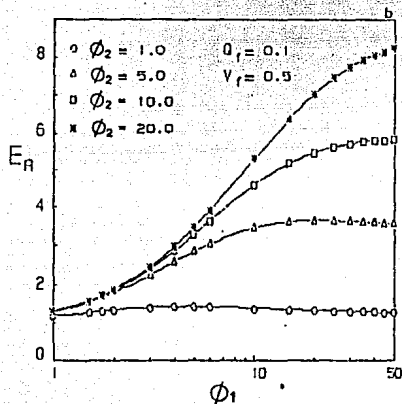
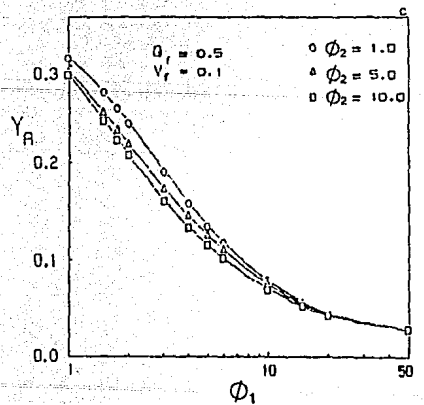
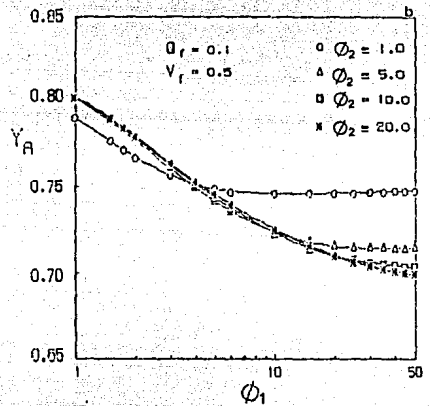
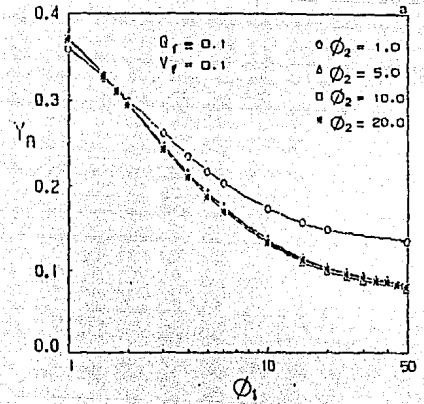


Fig. 4.2

Gráfica de la fracción mol de gas A a la salida del reactor Y_A , contra el parámetro de reacción-difusión ϕ_1 , para diferentes valores de ϕ_2 y flujos de alimentación.

- a) $Q_f = 0.1$; $V_f = 0.1$
- b) $Q_f = 0.1$; $V_f = 0.5$
- c) $Q_f = 0.5$; $V_f = 0.1$



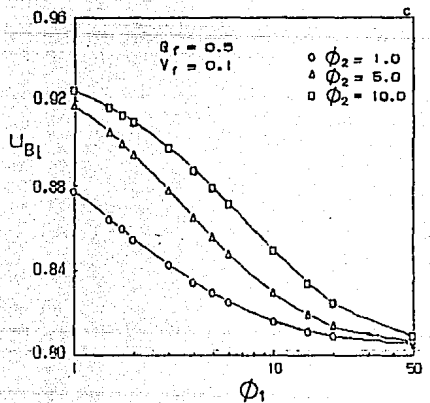
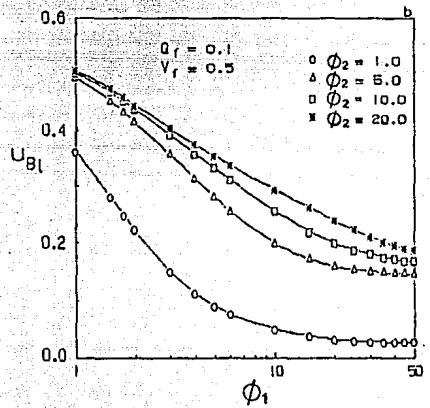
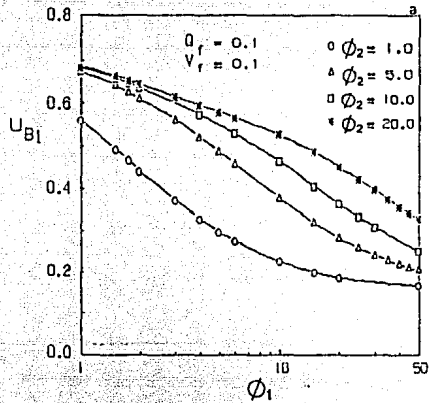


Fig. 4.3

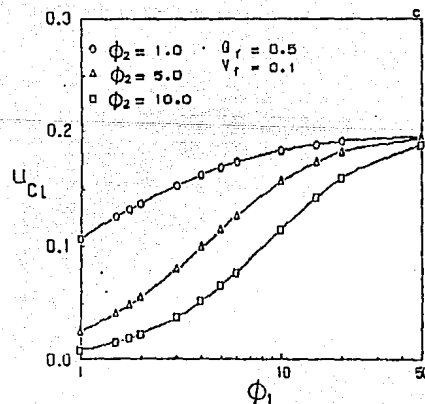
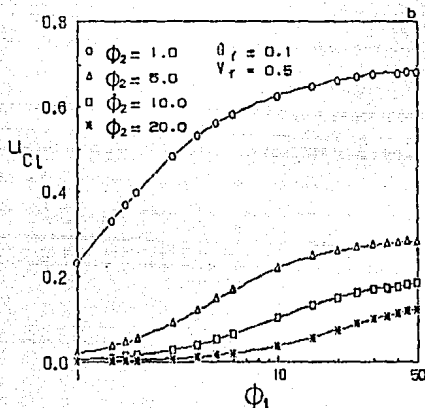
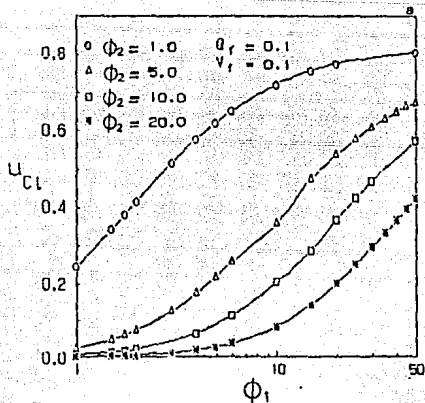
Gráfica de la concentración adimensional del reactivo B líquido a la salida del reactor u_{B1} , contra el parámetro de reacción-difusión ϕ_1 , para diferentes valores de ϕ_2 y flujos de alimentación.

- a) $Q_f=0.1$; $V_f=0.1$
- b) $Q_f=0.1$; $V_f=0.5$
- c) $Q_f=0.5$; $V_f=0.1$

Fig. 4.4

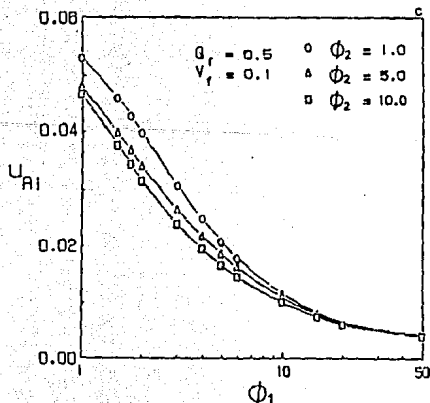
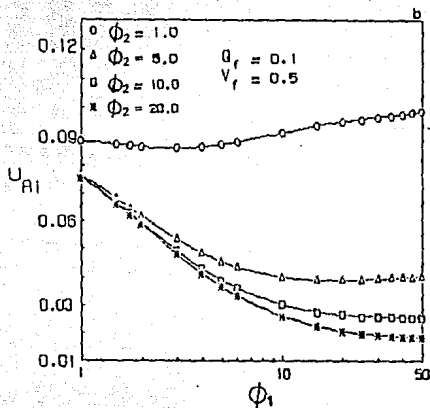
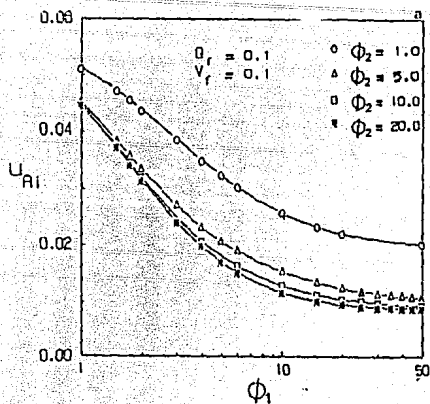
Gráfica de la concentración adimensional del componente intermedio C líquido a la salida del reactor u_{Cl} , contra el parámetro de reacción-difusión ϕ_1 , para diferentes valores de ϕ_2 y flujos de alimentación.

- a) $Q_f=0.1$; $V_f=0.1$
- b) $Q_f=0.1$; $V_f=0.5$
- c) $Q_f=0.5$; $V_f=0.1$



Gráfica de la concentración adimensional del reactivo A líquido en la interfase, contra el parámetro de reacción-difusión ϕ_1 , para diferentes valores de ϕ_2 y flujos de alimentación.

- a) $Q_f=0.1$; $V_f=0.1$
- b) $Q_f=0.1$; $V_f=0.5$
- c) $Q_f=0.5$; $V_f=0.1$



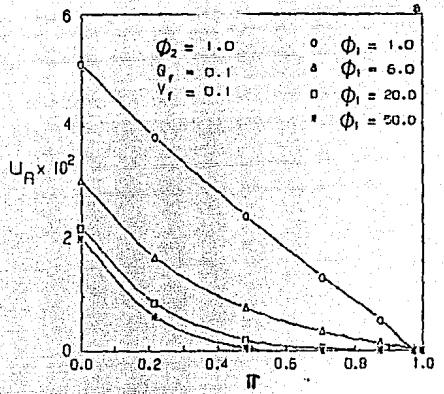
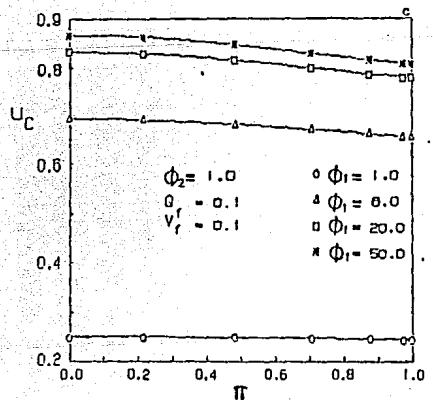
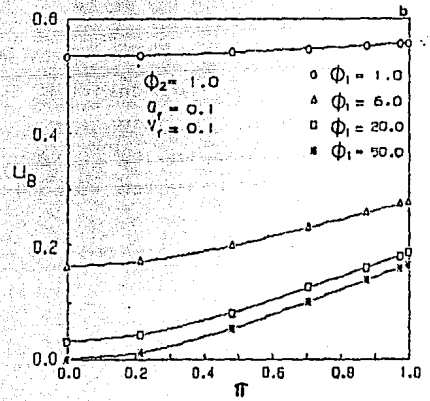


Fig. 4.6

Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para diferentes valores del parámetro de reacción-difusión ϕ_1 y $\phi_2=1$, $Q_f=0.1$, $V_f=0.1$.



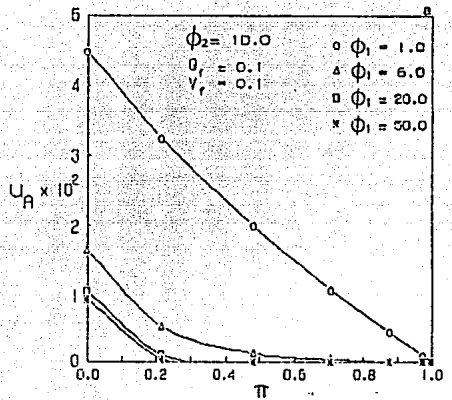


Fig. 4.7

Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para diferentes valores del parámetro de reacción-difusión ϕ_1 y $\phi_2=10$, $\theta_f=0.1$, $V_f=0.1$.

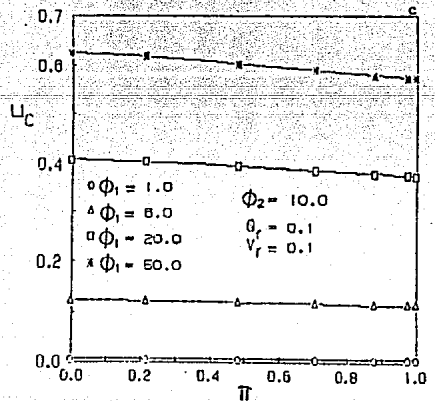
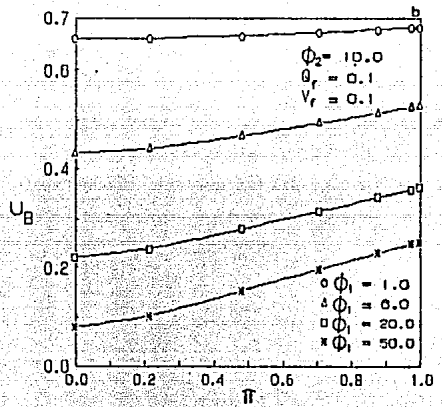
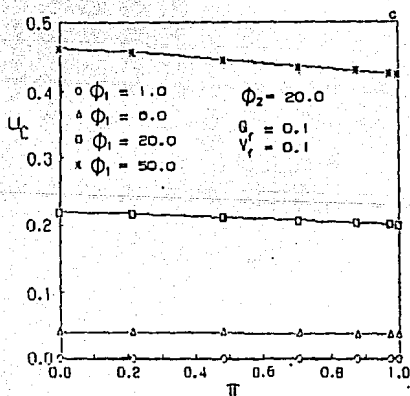
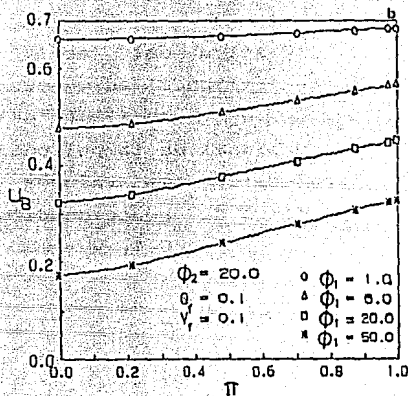
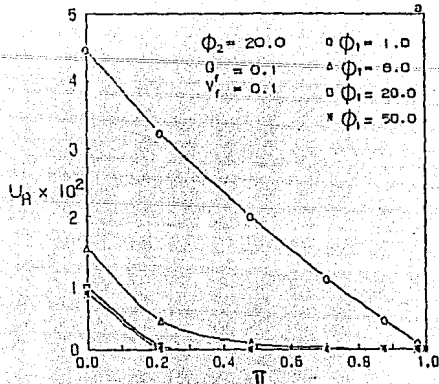


Fig. 4.8

Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para diferentes valores del parámetro de reacción-difusión ϕ_1 y $\phi_2=20$, $Q_1=0.1$, $V_1=0.1$.



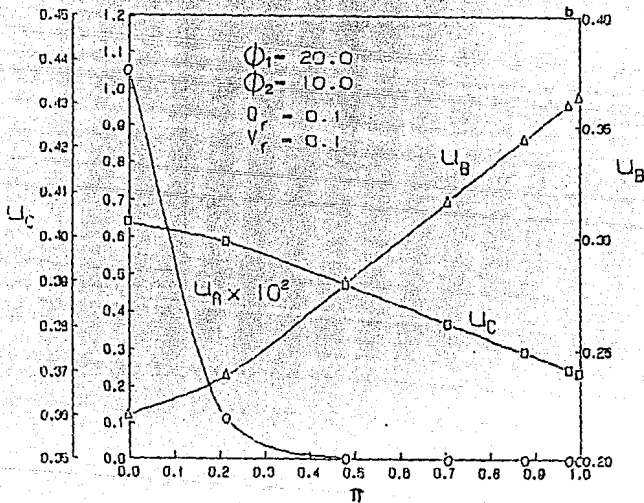
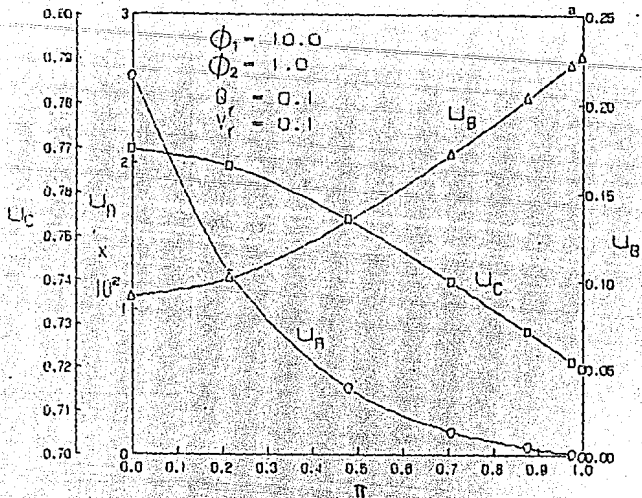


Fig. 4.9 Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para dos combinaciones de parámetros de reacción-difusión ϕ_1 y ϕ_2 , $Q=0.1$, $V_f=0.1$.

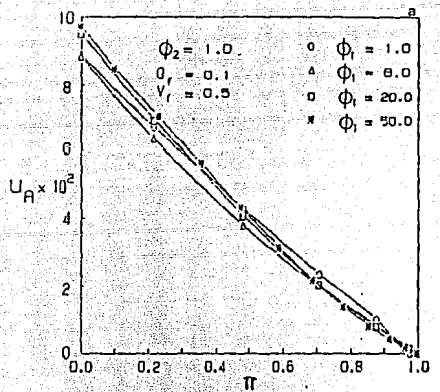
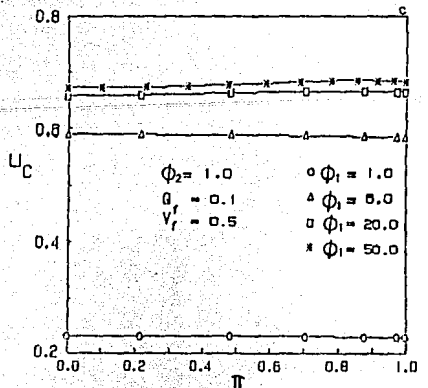
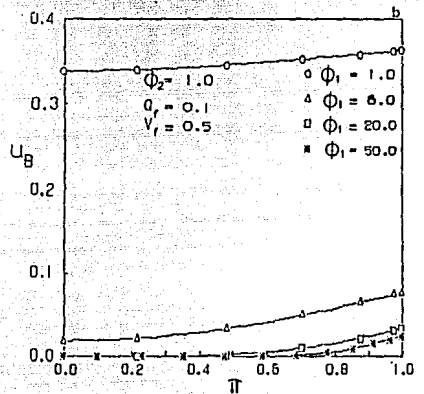


Fig. 4.10

Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para diferentes valores del parámetro de reacción-difusión ϕ_1 y $\phi_2=1$, $Q_f=0.1$, $V_f=0.5$



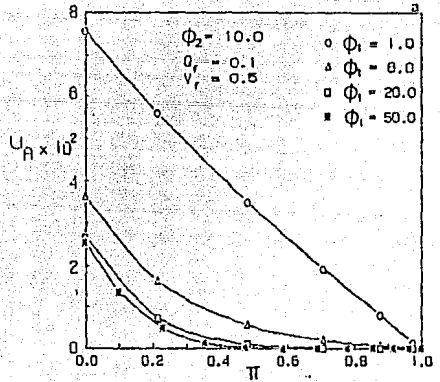
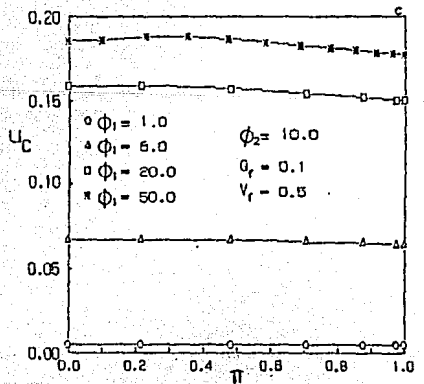
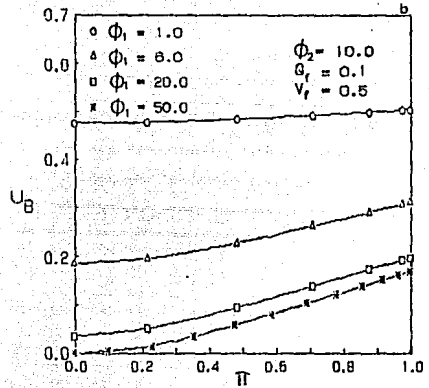


Fig. 4.11

Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para diferentes valores del parámetro de reacción-difusión ϕ_1 y $\phi_2=10$, $G_f=0.1$, $V_f=0.5$.



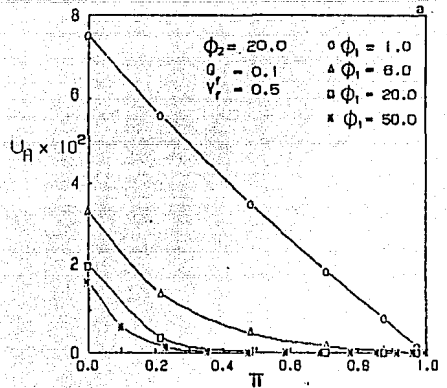
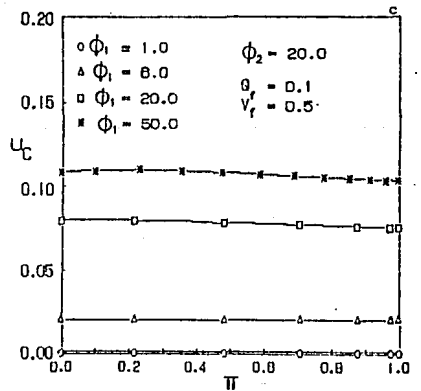
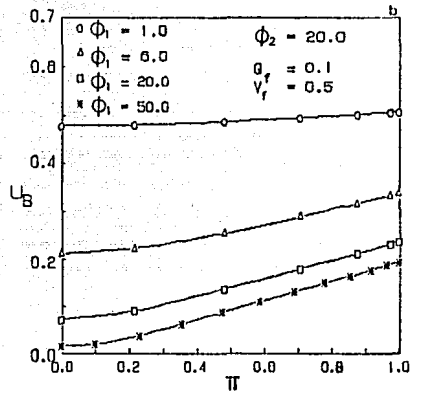


Fig. 4.12

Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para diferentes valores del parámetro de reacción-difusión ϕ_1 y $\phi_2=20$, $Q_f=0.1$, $V_f=0.5$.



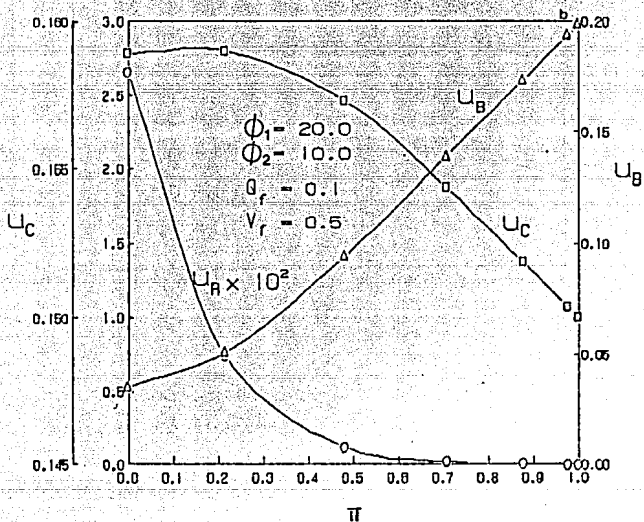
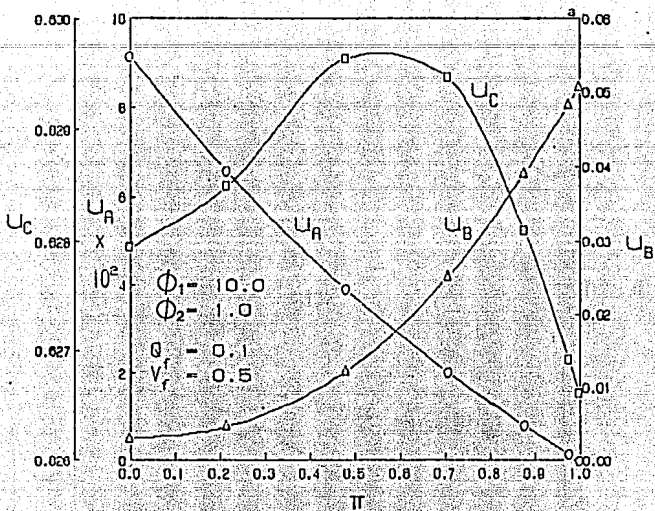


Fig. 4.13 Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para dos combinaciones de parámetros de reacción-difusión ϕ_1 y ϕ_2 , $Q_r=0.1$, $V_r=0.5$.

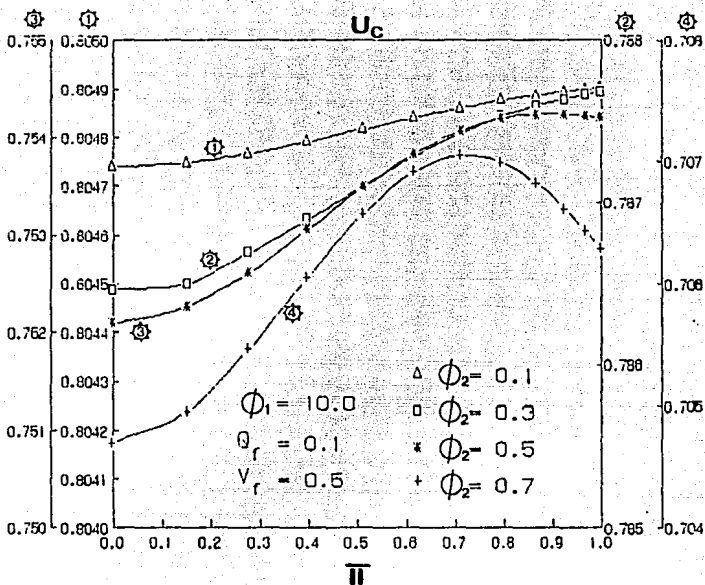


Fig. 4.14 Gráfica de la concentración adimensional del componente intermedio C, u_c , contra el espesor adimensional de la película π , para diferentes valores del parámetro de reacción-difusión ϕ_2 y $\phi_1=10$, $Q_f=0.1$, $V_f=0.5$. Se utilizaron 10 puntos de colocación.

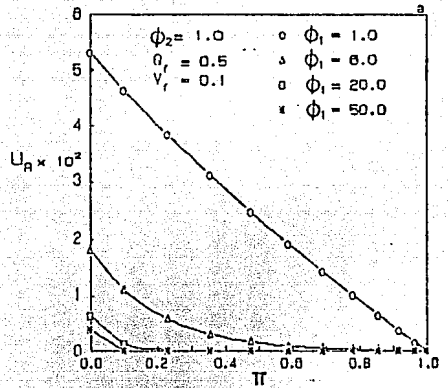
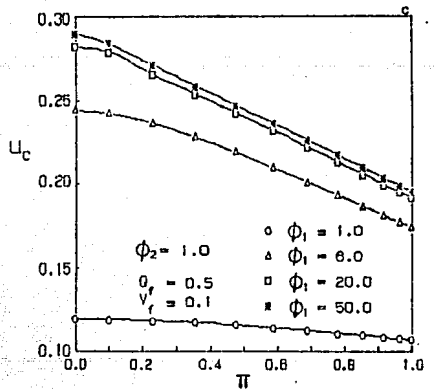
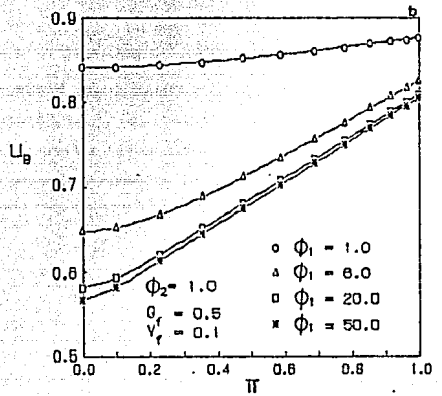


Fig. 4.15

Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para diferentes valores del parámetro de reacción-difusión ϕ_1 y $\phi_2=1$, $Q_r=0.5$, $V_r=0.1$.



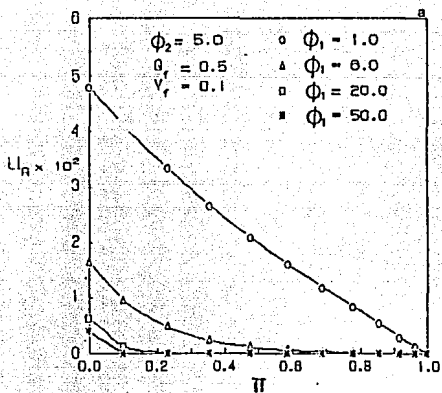
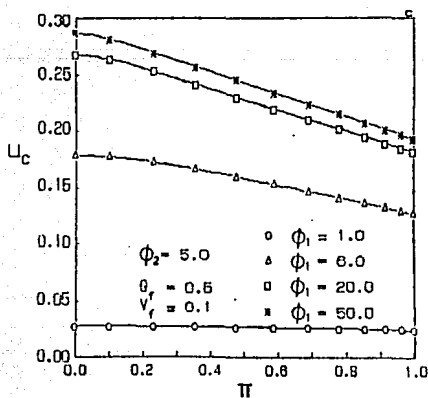
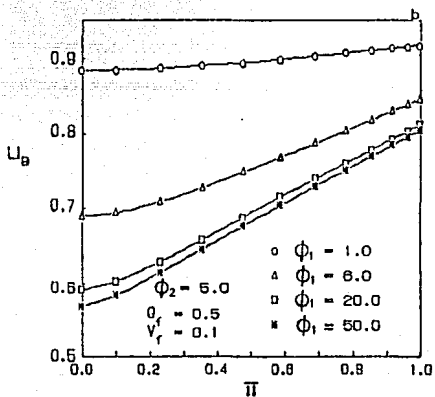


Fig. 4.16

Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para diferentes valores del parámetro de reacción-difusión ϕ_1 y $\phi_2=5$, $\theta_f=0.5$, $V_f=0.1$.



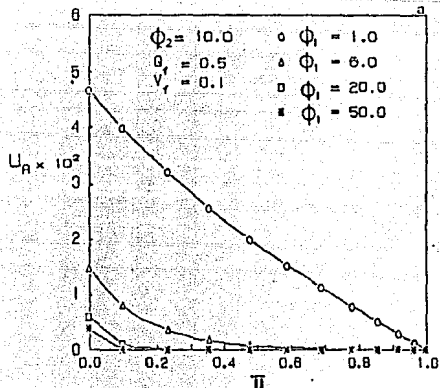
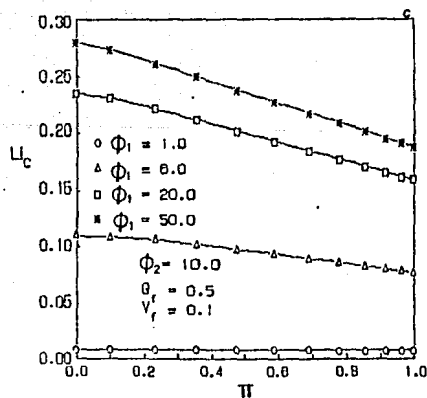
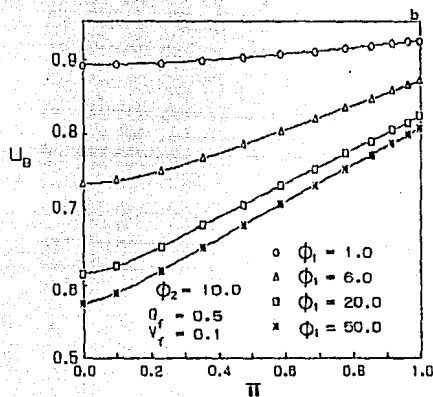


Fig. 4.17

Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para diferentes valores del parámetro de reacción-difusión ϕ_1 y $\phi_2=10$, $G_f=0.5$, $V_f=0.1$.



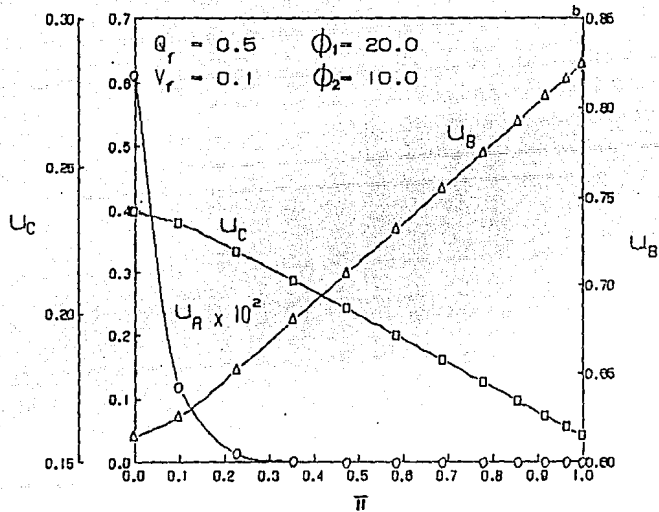
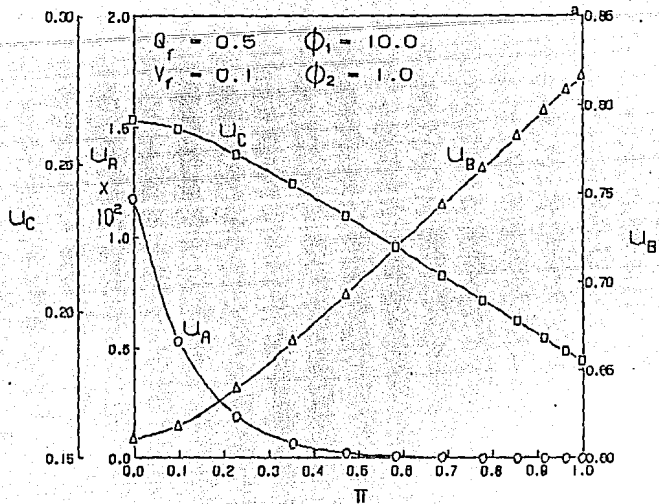


Fig. 4.18 Gráfica del perfil de concentraciones adimensionales u_A , u_B , u_C contra el espesor adimensional de la película π , para dos combinaciones de parámetros de reacción-difusión ϕ_1 y ϕ_2 , $Q_r=0.5$, $V_r=0.1$.

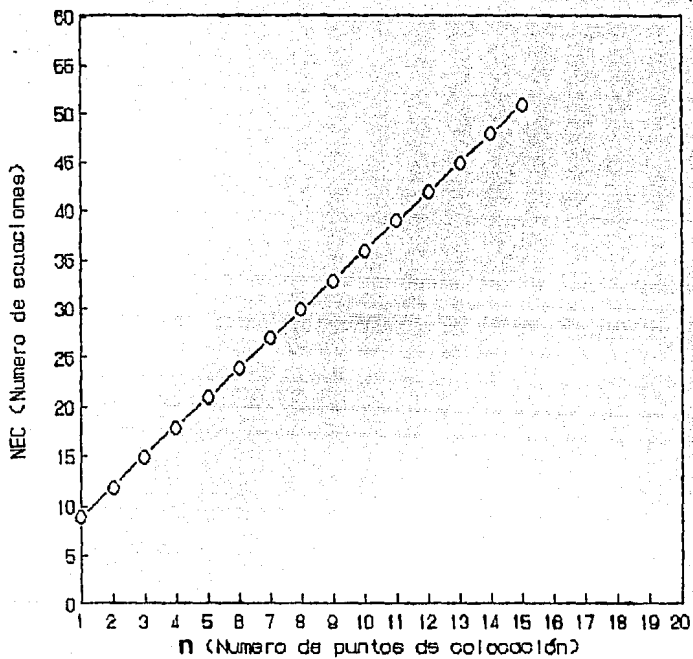


Fig. 4.19 Gráfica del Número de ecuaciones no lineales generadas (NEC) para el modelo de reactor CSTR contra el número de puntos de colocación (n) utilizados en la discretización.

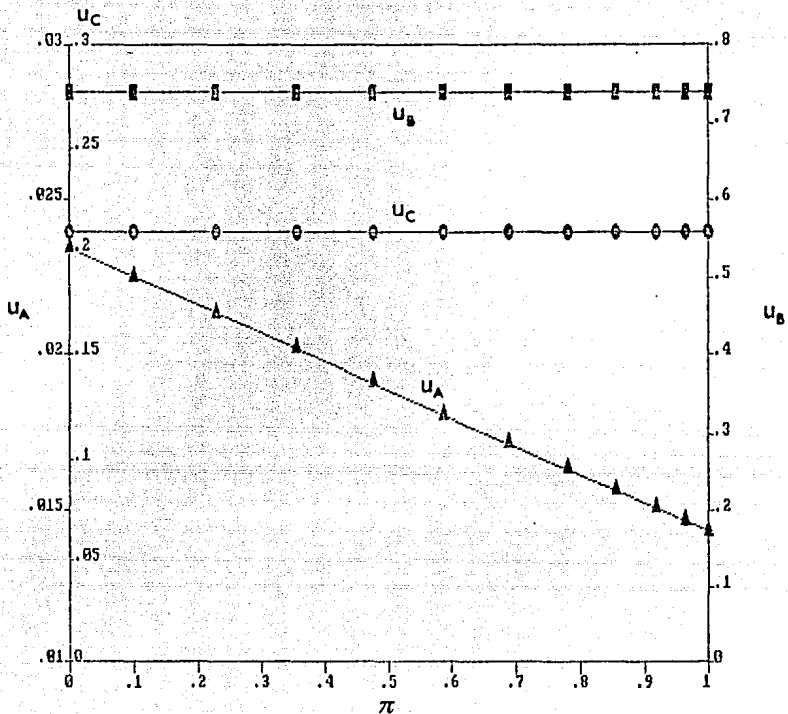


FIG. 4.20 Perfil de concentraciones adimensionales para la cloración del n-decano: A= Cl_2 ; B= $\text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$; C= $\text{i-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$, contra el espesor adimensional de la película π .

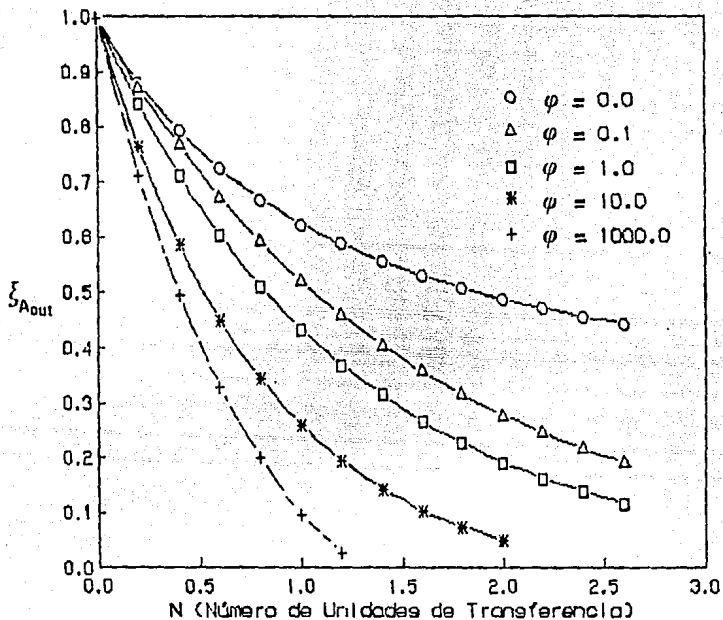


Fig. 4.21 Concentración adimensional de A (ξ_{Aout}) a la salida del reactor como una función de N, y ϕ .
 $k_2=k_4=1.0$, $k_5=0.7$, $k_6=1.0$, $k_7=k_8=0.01$.
 8 puntos de colocación interiores. Polinomios de Jacobi; $\alpha=0$, $\beta=0$.

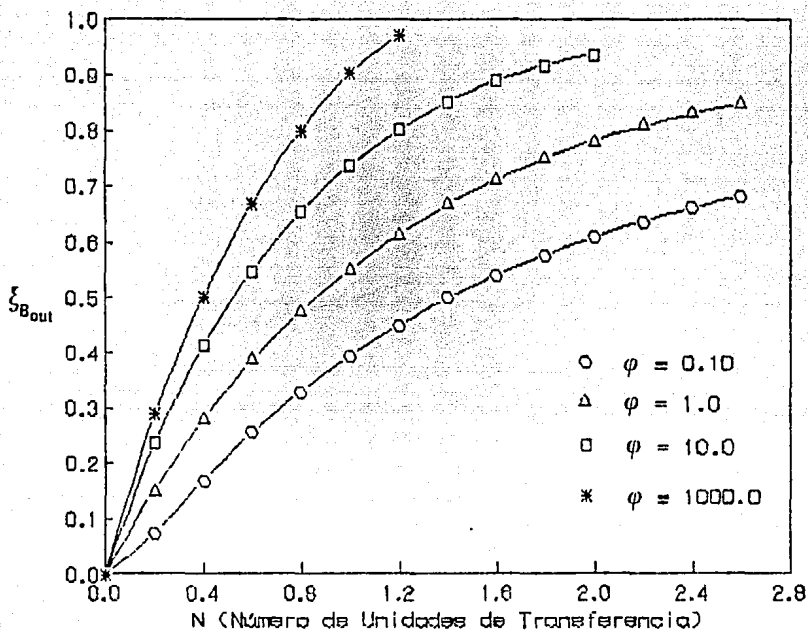


Fig. 4.22 Conversión de B ($\xi_{B,out}$) en el fondo de la torre como una función de N , y ϕ .

$k_3=k_4=1.0$, $k_5=0.7$, $k_6=1.0$, $k_7=k_8=0.01$.

B puntos de colocación interiores. Polinomios de Jacobi; $\alpha=0$, $\beta=0$.

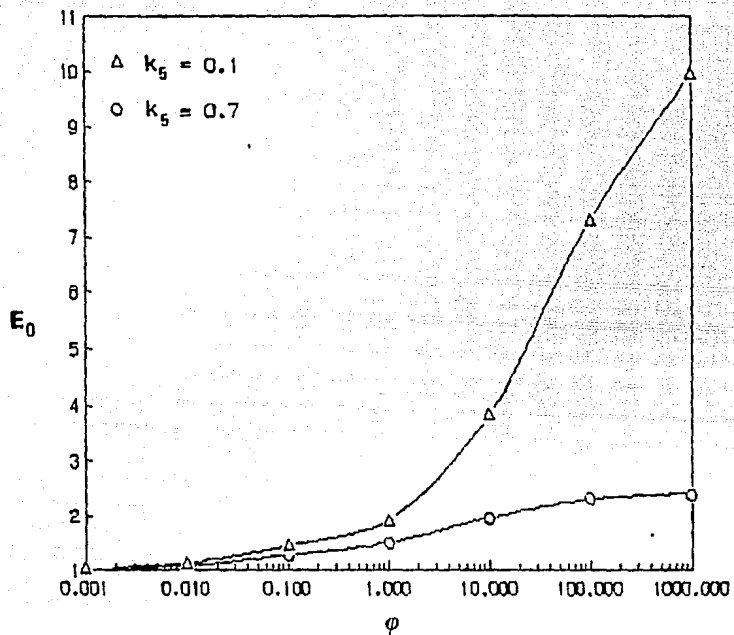


Fig. 4.23 El factor de Mejora Global (E_0) como una función de ϕ , y k_5 .

$N=1$, $k_3=k_4=k_6=1.0$, $k_7=k_8=0.01$.

8 puntos de colocación interiores. Polinomios de Jacobi; $\alpha=0$, $\beta=0$.

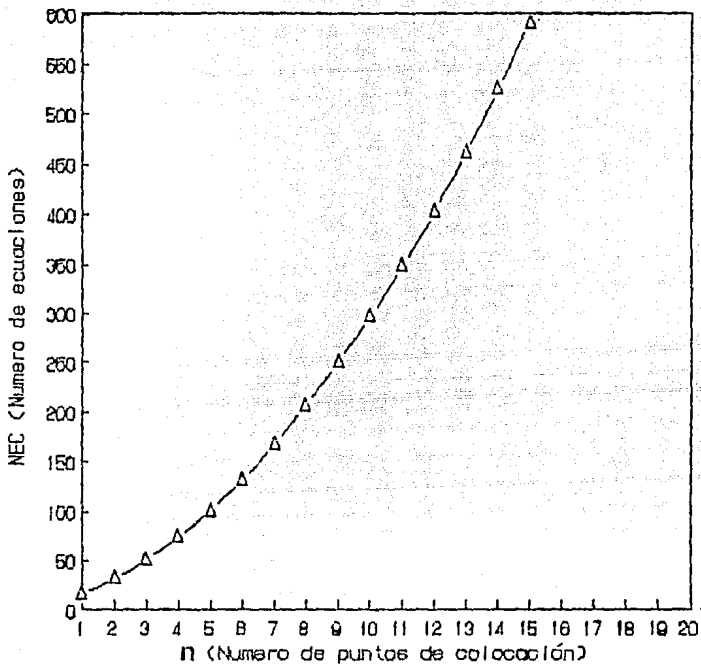


Fig. 4.24 Gráfica del Número de ecuaciones no lineales generadas (NEC) para el modelo de reactor de columna empacada contra el número de puntos de colocación (n) utilizados en la discretización.

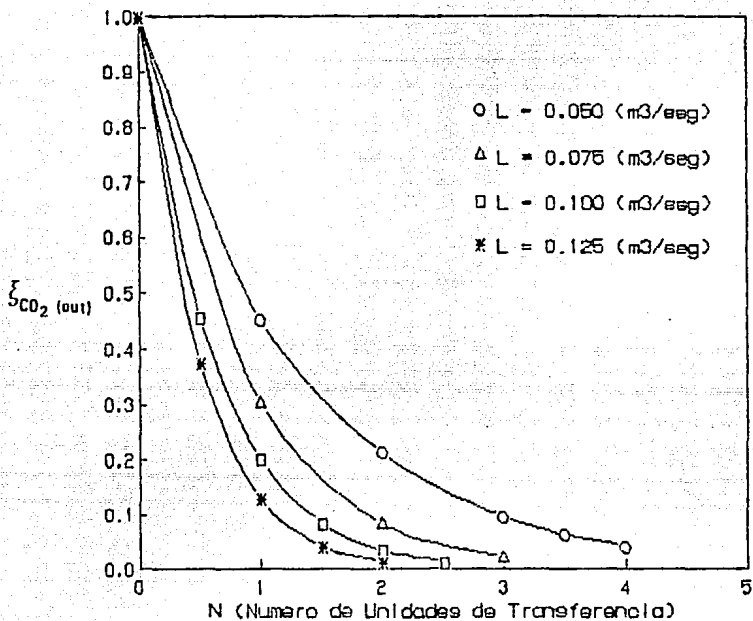


Fig. 4.25 Concentración adimensional del CO_2 gas a la salida de la torre como una función de N , para varios flujos de Líquido.

8 puntos de colocación interiores. Polinomios de Jacobi; $\alpha=0$, $\beta=0$.

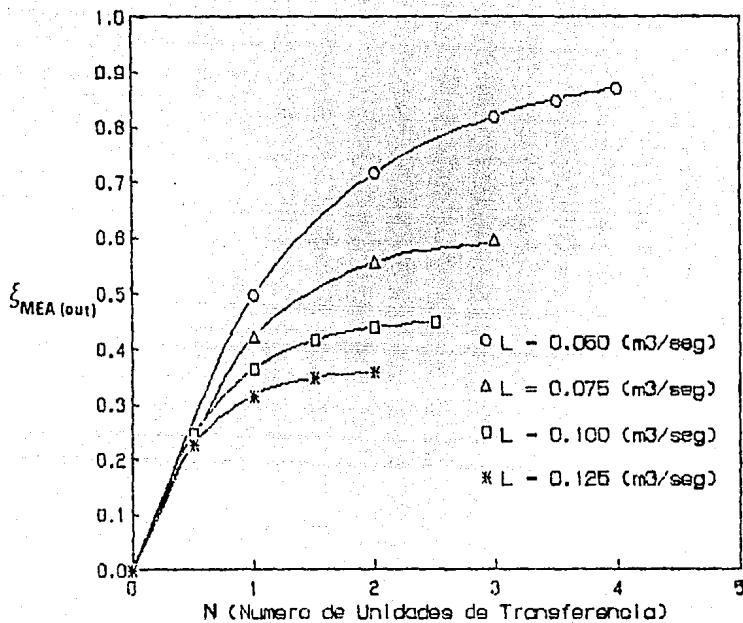


Fig. 4.26 Conversión de MEA en el fondo de la torre como una función de N , para varios flujos de Líquido.

8 puntos de colocación interiores. Polinomios de Jacobi; $\alpha=0$, $\beta=0$.

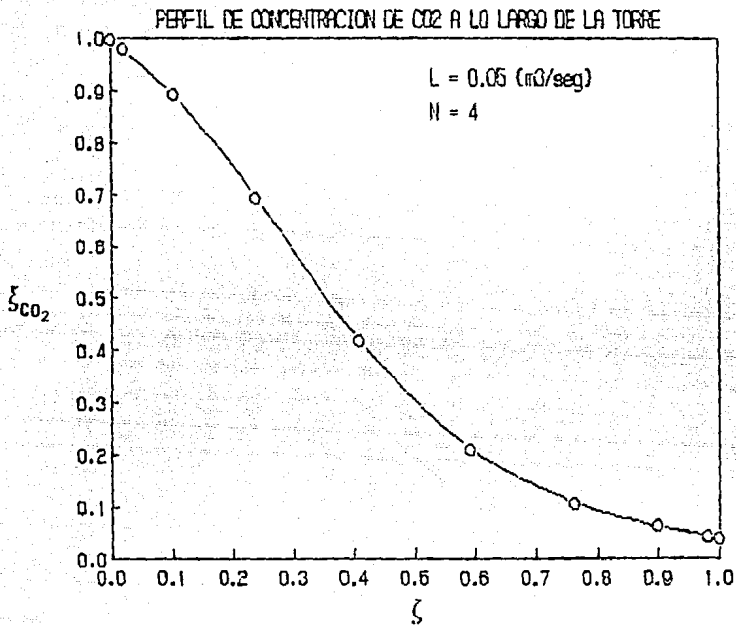


Fig. 4.27 Perfil de concentración del CO₂ para un flujo de líquido de alimentación de 0.05(m³/s) y N=4, como una función de la longitud adimensional de la torre ζ .

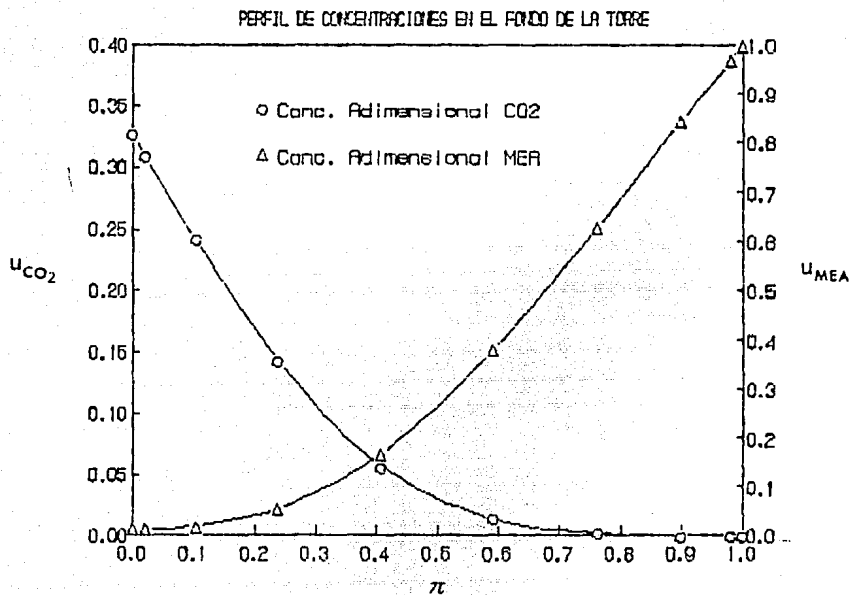


Fig. 4.28a Perfil de concentraciones adimensionales del CO_2 y MEA en el fondo de la torre como una función del espesor adimensional de la película π . $N=4.0$, $L=0.05$ (m^3/s).

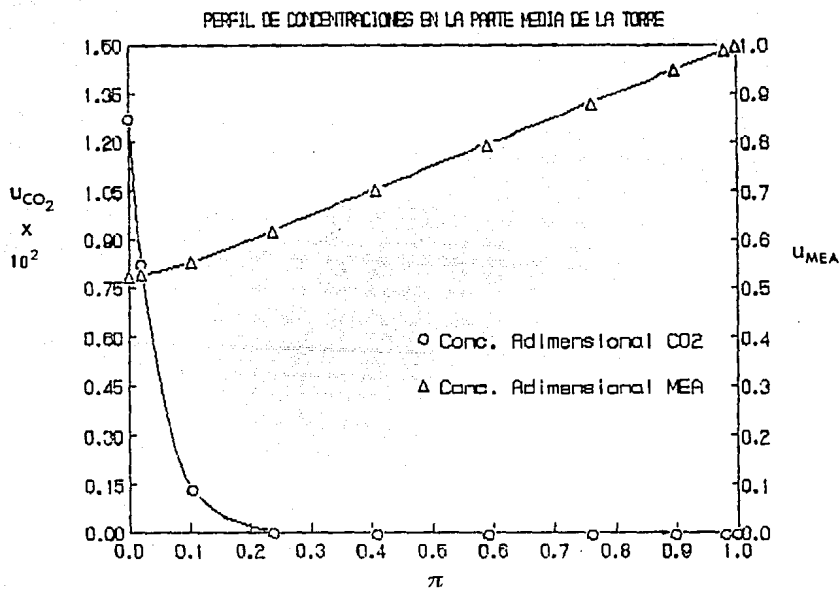


Fig. 4.28b Perfil de concentraciones adimensionales del CO_2 y MEA en la parte media de la torre como una función del espesor adimensional de la película π . $N=4$, $L=0.05$ (m^3/s).

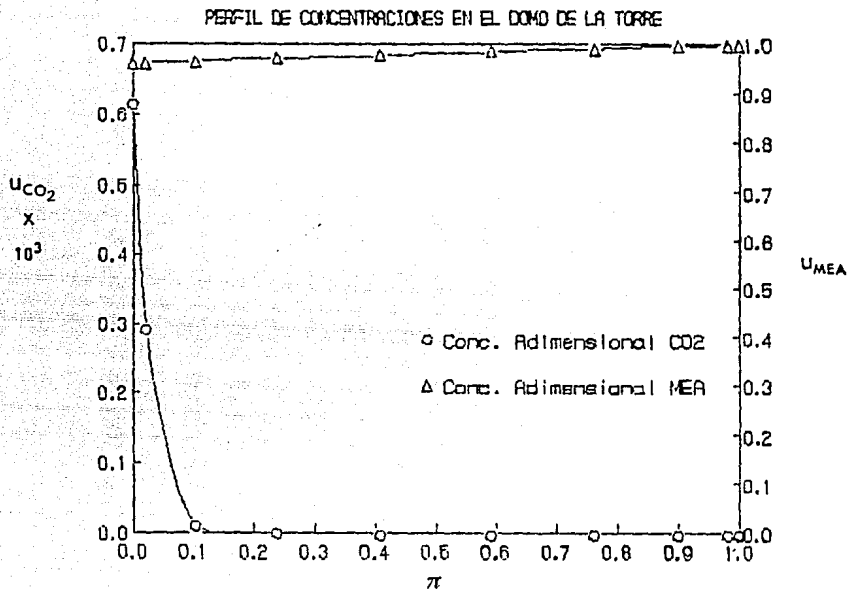


Fig. 4.2Bc Perfil de concentraciones adimensionales del CO₂ y MEA en el Domo de la torre como una función del espesor adimensional de la película π .
 $N=4.0$, $L=0.05$ (m³/s).

CONCLUSIONES

A) MODELO CSTR

La solución del modelo matemático para la simulación del reactor gas-líquido tipo CSTR, no es del todo sencilla. Esto es debido, en parte, a la no linealidad de las ecuaciones cinéticas de las reacciones. Aunado a esto, las ecuaciones de continuidad en la película junto con sus condiciones de frontera, conllevan a la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales.

No obstante lo anterior, La simulación resultó adecuada en el análisis de dos reacciones consecutivas, con cinéticas de orden de reacción generalizado, donde el interés principal fué la formación del componente intermedio. El análisis paramétrico nos reveló interesantes relaciones entre el sistema físico y los parámetros químicos. Observamos que, dependiendo de la razón de las dos constantes de velocidad para las dos reacciones consecutivas (ϕ_1/ϕ_2), la transferencia de masa puede afectar significativamente el comportamiento de los reactores gas-líquido.

En el primer caso, cuando tenemos flujos de alimentación equimolares, notamos que manteniendo una constante k_1 mucho mayor que k_2 , favorecerá la formación del producto intermedio C, pero afecta la distribución del reactivo inicial B. En casos donde la constante de velocidad k_2 es mayor que k_1 , la producción de C es mínima, y si nuestro interés primordial es producir C, este tipo de operación debe evitarse.

En el segundo caso, cuando tenemos un flujo de gas de

alimentación mayor que el del líquido, notamos situaciones verdaderamente interesantes. Observamos que el incremento de alimentación de gas, esperando un aumento en la producción de C, puede traer resultados catastróficos, aún manteniendo la relación de $k_1 > k_2$. El reactivo limitante es B, y de esta manera la zona de reacción es desplazada hacia el final de la película (cerca del seno del líquido), por lo cual el componente C se consume debido al exceso de reactivo A, aún cuando la reacción 1 sea más rápida que la reacción 2. Si bien, la diferencia de concentraciones de C entre la interfase y el seno del líquido es poca, el hecho de que se consuma C puede repercutir, no tanto en la cantidad que se consuma de C, sino en la formación de compuestos indeseados que afectan o contaminan la calidad del componente C. Esta situación es de extrema importancia en el proceso industrial de producción de ácido tereftálico.

En el tercer caso, cuando el flujo de alimentación de líquido es mayor que el del gas, el reactivo limitante es A, de aquí que, aunque se mantenga la reacción 2 lenta, la producción de C es completamente disminuida.

De esta manera, podemos concluir que el modelo matemático planteado es lo suficientemente flexible para simular condiciones extremas. Por otro lado, es notorio que para las condiciones específicas de la simulación, una alimentación equimolar de gas y líquido es adecuada. Es necesario también, mantener un estricto control de temperatura, para evitar el movimiento brusco de las constantes de velocidad de reacción, y en particular de la reacción 2, y con esto se afecte el nivel de producción de la especie intermedia. Es así, como dependiendo de las condiciones de operación, debe tenerse mucho cuidado en el diseño de reactores gas-líquido de este tipo, para minimizar los efectos de la transferencia de masa sobre la formación de productos indeseados.

Las perspectivas de investigación sobre este tipo de reactores es muy prometedora. Algunas mejoras podrían hacerse al modelo, tales como incorporar un efecto por la agitación dentro del reactor y

tamaño de burbuja, adicionarle algún esquema de control de flujos y temperatura y resolver el problema dinámico, etc. Por otro lado, sería interesante probar modelos de renovación superficial para la transferencia de masa en la interfase, ya que algunos autores lo recomiendan para transferencia de masa en burbujas. Así pues, el camino de esta investigación es largo, pero indudablemente fascinante y prometedor.

B) MODELO DE COLUMNA EMPACADA

La solución del modelo matemático para el proceso de transferencia de masa con reacción química en un contactor diferencial, puede decirse que es más compleja comparada con la del reactor de tanque agitado. Esto se debe, principalmente, a que al existir variaciones de concentración de reactivos, tanto a lo largo del reactor como en la película, se debe realizar una discretización bidimensional, conduciendo a un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales con ciertas características que hacen difícil resolverlo. No obstante lo anterior, los estudios paramétricos nos han revelado que, el número de unidades de transferencia, el parámetro de reacción-difusión, y el factor de absorción, son las principales variables que afectan el comportamiento del reactor.

Si bien el modelo de columna empacada no es lo suficientemente completo, ya que no considera el balance de energía, se demostró con el ejemplo de aplicación, que representa las tendencias de los perfiles de concentración correctamente.

Las perspectivas en el estudio de este tipo de reactores es amplia. Sin embargo, el incluir el balance de energía, considerando la columna adiabática, conduce a un problema numérico de consideración. Así, el tema está abierto desde dos puntos de vista; uno, por la implicación del estudio de la absorción con reacción química, considerando las variaciones de temperatura a lo largo del

reactor y en la película líquida y dos, por el reto del problema numérico planteado.

C) METODO DE COLOCACION ORTOGONAL

Debido a que las ecuaciones diferenciales resultantes de los modelos matemáticos de los reactores gas-líquido son no lineales, es necesaria una solución numérica. El método de colocación ortogonal ha demostrado ser un método rápido, flexible y eficiente en la obtención de soluciones aproximadas. Este requiere en realidad de pocos puntos de colocación, con lo cual el tiempo de cómputo se reduce considerablemente, así como la memoria requerida.

Aún cuando el método adiciona un par de parámetros al problema $-(\alpha, \beta)$ al utilizar los polinomios ortogonales de Jacobi, esta situación es resuelta en forma directa cuando se tiene cierta intuición sobre la forma de los perfiles, es decir, si se conoce *a priori* el desplazamiento de la solución hacia cualquier extremo del dominio, la elección de α y β queda determinada de la siguiente manera; si la inclinación del perfil es más pronunciada hacia la izquierda, (cerca del cero), valores mayores de cero para α son recomendados, por el contrario se recomiendan valores de β mayores que cero.

Sin embargo, actualmente estamos trabajando en la búsqueda de una interrelación entre el problema físico y la selección de los parámetros de los polinomios ortogonales. Por otro lado, también estamos abordando la problemática de la solución de ecuaciones diferenciales "rígidas" con colocación, investigando posibles funciones prueba exponenciales.

Es bien conocido, que el área de las matemáticas aplicadas es apasionante. Por lo tanto, no creo necesario mencionar las perspectivas de su estudio.

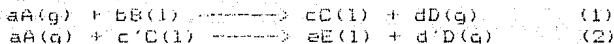
APENDICE A

#DEBUG

PROGRAMA CSTR

EL PROGRAMA CSTR SIMULA UN SISTEMA DE REACCION GAS-LIQUIDO EN UN REACTOR DEL TIPO CSTR. LAS ECUACIONES DIFERENCIALES QUE SURGEN DEL BALANCE DE MATERIA (MACROSCOPICO Y EN LA PELICULA) SON DISCRETIZADAS POR MEDIO DE COLOCACION ORTOGONAL. LAS ECUACIONES ALGEBRAICAS NO LINEALES QUE RESULTAN DE ESTA DISCRETIZACION SE RESUELVEN UTILIZANDO EL METODO DE NEWTON-RAPHSON.

EL ESQUEMA DE REACCION ES EL SIGUIENTE:



LA REACCION (1) ES DE ORDEN m CON RESPECTO AL REACTIVO A (GAS DISUELTO) Y DE ORDEN n CON RESPECTO A B (LIQUIDO). LA REACCION (2) ES DE ORDEN p CON RESPECTO AL REACTIVO A (GAS DISUELTO) Y DE ORDEN q CON RESPECTO A C (LIQUIDO INTERMEDIO).

REFERENCIA: 'AN ANALYSIS OF COMPLEX GAS-LIQUID REACTIONS IN A ISOTHERMAL CSTR'
SHI-PING HO; SHENG-TAI LEE
AMOCO CHEMICAL CORPORATION

LAS SUBROUTINAS UTILIZADAS SON:

- 1) FUNC1
- 2) DERIV
- 3) JCOBI
- 4) GAUSL

PROGRAMADO POR:

EDUARDO S. PEREZ CISNEROS
DEPTO. ING. QUIMICA
MAESTRIA ING. PROCESOS
FAC. QUIMICA UNAM.

```

C
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER IHR, IMIN, ISEC, ITH
LOGICAL*2 TIEM, SEFTIM
CHARACTER*64 FNAME
CHARACTER CH
DIMENSION F1(50), F2(50), DELU(50), RJAC(50,50)
COMMON /UNO/ DIF1(50), DIF2(50), DIF3(50), ROOT(50), V1(50), V2(50)
COMMON /DOS/ XINTP(50), V3(50), V4(50)
COMMON /TRES/ GF, VF, DELB, DELC, F11, F12, BET, RNUC, GA, GB, GC, YAF
COMMON /CUATRO/ CM, CN, CF, CG, HEN, UCF, UA(20), UB(20), UC(20)
COMMON /CINCO/ BAX(20,20), AAX(20,20), ARA(20,20), BRA(20,20)
COMMON /SEIS/ UAX(20), UBX(20), UCX(20)
CH=CHAR(27)
WRITE (*, '(1X, 2A\)' ) CH, ' [2J'
WRITE (*, *) ' P R O G R A M A C S T R '
WRITE (*, *)
WRITE (*, *)
WRITE (*, *) ' <1> SALIDA A PANTALLA
WRITE (*, *) ' <2> SALIDA A IMPRESORA
WRITE (*, *) ' <3> SALIDA A DISCO
WRITE (*, *)
WRITE (*, '(A\)' ) ' DAR LA OPCION ----> '
READ (*, *) OP
IF (OP.EQ.2) THEN
# OPEN (UNIT=6, FILE='PRN', STATUS='UNKNOWN', ACCESS='SEQUENTIAL',
FORM='FORMATTED')
ELSEIF (OP.EQ.3) THEN
WRITE (*, '(A\)' ) ' NOMBRE DEL ARCHIVO DE SALIDA :
READ (*, '(A)' ) FNAME
# OPEN (UNIT=6, FILE=FNAME, STATUS='UNKNOWN', ACCESS='SEQUENTIAL',
FORM='FORMATTED')
ENDIF

```

DATOS PARA COLOCACION ORTOGONAL

```

C
C
C
WRITE (*, '(1X, 2A\)' ) CH, ' [2J'
WRITE (*, *) ' DATOS PARA COLOCACION ORTOGONAL
WRITE (*, *)
WRITE (*, *)
WRITE (*, *) ' <1> POLINOMIOS EN (x)
WRITE (*, *) ' <2> POLINOMIOS EN (x^2)
WRITE (*, '(A\)' ) ' DAR LA OPCION ----->
READ (*, *) LO
DO 3 I=1,2
3 WRITE (*, *)
WRITE (*, *) ' <1> x=0 ; ES UN PUNTO DE COLOCACION
WRITE (*, *) ' <2> x=0 ; NO ES UN PUNTO DE COLOCACION
WRITE (*, *)
WRITE (*, '(A\)' ) ' DAR LA OPCION ----->
READ (*, *) NO

```



```

C -----
C          DATOS PARA LA CLORACION DE N-DECANO
C -----
TIEM=SETTIM (0,0,0,0)
DELB=0.39
DELC=0.38
BET=6278.08
RNUC=1.0
GA=1.0
GB=1.0
GC=1.0
CH=1.0
CN=1.0
CP=1.0
CQ=1.0
YAF=1.0
UCF=0.0
HEN=0.0353
C -----
C          INICIALIZA EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
C -----
ITER=0
DO 301 I=1,N+2
READ (7,1007)UA(I),UB(I),UC(I)
1007  FORMAT (3F15.9)
301   CONTINUE
      NEC=3*N+6
C -----
C          CALCULA FUNCIONES (BALANCE DE MATERIA)
C -----
1000  ITER=ITER+1
      CALL FUNC1 (N,F1)
C -----
C          CALCULA MATRIZ JACOBIANA
C -----
CALL DERIV (N,NEC,F1,F2,RJAC)
C -----
C          CALCULA LOS DELTAS DE CONCENTRACION
C -----
DO 401 I=1,NEC
401  RJAC(I,NEC+1)=-F1(I)
      CALL GAUSL (50,50,NEC,1,RJAC)
DO 501 I=1,NEC
501  DELU(I)=RJAC(I,NEC+1)
C -----
C          DECISION SOBRE LOS DELTAS
C -----
WRITE (*,100) (I,DELU(I), I=1,NEC)
DO 601 I=1,N+2
601  WRITE (*,200) I,UA(I),UB(I),UC(I)
DO 701 I=1,NEC
IF (DABS(DELU(I)). GE. 1.D-06) GO TO 90

```

```

701  CONTINUE
      WRITE (*, '(1X, 2AN)') CH, ' [2J'
      WRITE (6, 300) ITER
      YAD=UA(1)/(HEN*(UA(1)+UB(1)+UC(1)))
      EMEJ=0.0
      DO 802 J=1, N+2
802   EMEJ=EMEJ+AA*(1, J)*UA(J)
      EMEJ=-EMEJ/UA(1)
      WRITE (6, 3101) F11, F12, VF, QF, YAD, EMEJ
      WRITE (6, 302)
      REWIND (7)
      DO 801 I=1, N+2
801   WRITE (6, 201) ROOT(I), UA(I), UB(I), UC(I)
      WRITE (7, 1007) UA(I), UB(I), UC(I)
      CALL GETTIM(IHR, IMIN, ISEC, ITH)
      WRITE (*, *) 'TIEMPO CPU : ', IHR, IMIN, ISEC, ITH
      GO TO 500

C-----
C          CALCULA NUEVOS VALDRES DE CONCENTRACION
C-----
90   CALL DELTA (N, DELU)
      GO TO 1000

C-----
C          ZONA DE FORMATOS
C-----
120  FORMAT (/, 10X, 'POLINOMIOS ORTOGONALES DE JACOBI Pn(x, a)', //,
*10X, 'PUNTOS DE COLOCACION = ', 15, //, 10X, 'FACTOR ALFA = ', F10.4, 3X,
* 'FACTOR BETA = ', F10.4, //, 10X, 'PUNTOS DE INTERPOLACION', //)
130  FORMAT(BF10.4)
135  FORMAT(/, 10X, 'COEFICIENTES A(I, J); I=1,., N+NO+N1; J=1,., N+NO+N1
# , /)
145  FORMAT(/, 10X, 'COEFICIENTES B(I, J); I=1,., N+NO+N1; J=1,., N+NO+N1
# , /)
140  FORMAT (7F11.4)
500  WRITE (6, 310)
100  FORMAT (1X, 'DELU(', I2, ') = ', F15.8, 2X, 'DELU(', I2, ') = ', F15.8,
# 2X, 'DELU(', I2, ') = ', F15.8)
200  FORMAT (15, 3F15.9)
201  FORMAT (4F15.9)
300  FORMAT (/O('*)', /, 25X, 'RESULTADOS  CSTR ', /, 5X, 'ITERACIONES= ',
# 15, //)
3101 # FORMAT (5X, 'F11 (REACCION 1) = ', F15.8, /, 5X, 'F12 (REACCION 2) = ',
# F15.8, /, 5X, 'Qf (FLUJO ALIM. LIQ.) = ', F15.8, /, 5X, 'Vf (FLUJO ALIM
# VAF.) = ', F15.8, /, 5X, 'YA (FRACC. MOL A LA SALIDA) = ', F15.8, /,
# 5X, 'FACTOR DE MEJORA (E) = ', F15.8, //)
302  FORMAT (/, 6X, 'ROOT(I) ', 10X, 'UA(I) ', 12X, 'UB(I) ', 9X, 'UC(I) ', /)
310  FORMAT (7O('*))
      END

C-----
C-----
C-----
C-----
C          Z O N A   D E   S U B R U T I N A S
C-----

```

```

SUBROUTINE FUNC1 (N,F)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION F(50)
COMMON /TRES/ QF,VF,DELB,DELC,F11,F12,BET,RNUC,GA,GB,GC,YAF
COMMON /CUATRO/ CM,CN,CF,CQ,HEN,UCF,UA(20),UB(20),UC(20)
COMMON /CINCO/ BAX(20,20),AAX(20,20),ARA(20,20),BRA(20,20)
COMMON /SEIS/ UAX(20),UBX(20),UCX(20)
L=0
DO 20 J=2,N+1
SUM1=0.0
SUM2=0.0
SUM3=0.0
DO 30 K=1,N+2
SUM1=SUM1+BAX(J,K)*UA(K)
SUM2=SUM2+BAX(J,K)*UB(K)
30 SUM3=SUM3+BAX(J,K)*UC(K)
L=L+1
REAC1=F11*F11*UA(J)**CM*UB(J)**CN
REAC2=F12*F12*UA(J)**CF*UC(J)**CQ
F(L)=REAC1+REAC2-SUM1
L=L+1
F(L)=REAC1/DELB - SUM2
L=L+1
20 F(L)=(-REAC1+REAC2/RNUC)/DELC - SUM3
SUM4=0.0
DO 40 K=1,N+2
40 SUM4=SUM4+AAX(1,K)*UA(K)
L=L+1
F(L)=SUM4+QF*YAF-(QF-VF*UA(N+2))*UA(1)/(HEN*(UA(1)+UB(1)+UC(1)))
SUM5=0.0
DO 50 K=1,N+2
50 SUM5=SUM5+AAX(N+2,K)*UB(K)
L=L+1
REAC3=F11*F11*UA(N+2)**CM*UB(N+2)**CN
REAC4=F12*F12*UA(N+2)**CF*UC(N+2)**CQ
F(L)=(GB/GA)*(DELB*SUM5+BET*REAC3)-VF*(1.-UB(N+2))
SUM6=0.0
DO 60 K=1,N+2
60 SUM6=SUM6+AAX(N+2,K)*UC(K)
L=L+1
F(L)=(GC/GA)*(-DELC*SUM6+BET*(REAC3-REAC4/RNUC))
# - VF*(UC(N+2)-UCF)
SUM7=0.0
DO 70 K=1,N+2
70 SUM7=SUM7+AAX(1,K)*UB(K)
L=L+1
F(L)=SUM7
SUM8=0.0
DO 80 K=1,N+2
```

```

30      SUM8=SUM8+AAK (1, K) *UC (K)
      L=L+1
      F (L)=SUM8
      SUM9=0.0
      DO 90 K=1, N+2
90      SUM9=SUM9+AAK (N+2, K) *UA (K)
      L=L+1
      F (L)=SUM9+BET* (REAC3+REAC4) +VF*UA (N+2)
      RETURN
      END

```

C
C
C

```

SUBROUTINE DERIV (N, NEC, F1, F2, RJAC)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
  DIMENSION F1 (50), F2 (50), RJAC (50, 50)
  COMMON /TRES/ QF, VF, DELB, DELC, F11, F12, BET, RNUC, GA, GB, GC, YAF
  COMMON /CUATRO/ CM, CN, CP, CQ, HEN, UCF, UA (20), UB (20), UC (20)
  COMMON /CINCO/ BAX (20, 20), AAX (20, 20), ARA (20, 20), BRA (20, 20)
  COMMON /SEIS/ UAX (20), UBX (20), UCX (20)
  DU=1. D-05
  DO 10 I=1, N+2
  UAX (I)=UA (I)
  UA (I)=UA (I)+DU
  CALL FUNC1 (N, F2)
  DO 20 J=1, NEC
20  RJAC (J, 1)=(F2 (J)-F1 (J))/DU
10  UA (I)=UAX (I)
  DO 30 I=1, N+2
  UBX (I)=UB (I)
  UB (I)=UB (I)+DU
  CALL FUNC1 (N, F2)
  LI=N+2+1
  DO 40 J=1, NEC
40  RJAC (J, LI)=(F2 (J)-F1 (J))/DU
30  UB (I)=UBX (I)
  DO 50 I=1, N+2
  UCX (I)=UC (I)
  UC (I)=UC (I)+DU
  CALL FUNC1 (N, F2)
  LI=(N+2)*2+1
  DO 60 J=1, NEC
60  RJAC (J, LI)=(F2 (J)-F1 (J))/DU
50  UC (I)=UCX (I)
  RETURN
  END

```

C
C
C

```

SUBROUTINE DELTA (N, DELU)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
  DIMENSION DELU (50)

```


COMMON /CUATRO/ CM, CN, CP, CQ, HEN, UCF, UA(20), UB(20), UC(20)

FAM=0.5

DO 10 I=1, N+2

UA(I)=UA(I)+FAM*DELU(I)

UB(I)=UB(I)+FAM*DELU(I+N+2)

UC(I)=UC(I)+FAM*DELU(I+2*(N+2))

RETURN

END

10

APENDICE B

DEBUG

PROGRAMA PAKED

EL PROGRAMA SIMULA UNA TORRE DE ABSORCION CON REACCION QUIMICA. LAS ECUACIONES DIFERENCIALES QUE RESULTAN DEL BALANCE DE MATERIA SON DISCRETIZADAS POR LA TECNICA DE COLOCACION ORTOGONAL. EL SISTEMA DE ECUACIONES NO LINEALES ES RESUELTO POR EL METODO ITERATIVO DE NEWTON-RAPHSON.

EL ESQUEMA DE REACCION PROPUESTO ES



LAS VARIABLES UTILIZADAS SON:

- CIA(I)=CANTIDAD ADIMENSIONAL DE REACTIVO "A" EN EL GAS
- CIB(I)=CONVERSION FRACCIONAL DEL REACTIVO "B".
- CID(I)=CANTIDAD ADIMENSIONAL DE REACTIVO "A" DISUELTO
- XF(I)=CANTIDAD ADIMENSIONAL DE REACTIVO "A" EN LA PELICULA
- YF(I)=CANTIDAD ADIMENSIONAL DE REACTIVO "B" EN LA PELICULA
- RK(1)=NUMERO DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA
- RK(2)=VEL. DE REACCION / VEL. DE TRANSFERENCIA DE MASA
- RK(3)=RAZON DE ALIMENTACION
- RK(4)=COEFICIENTE ESTEQUIOMETRICO
- RK(5)=FACTOR DE ABSORCION
- RK(6)=RAZON DE COEFICIENTES DE DIFUSION
- RK(7)=RAZON DE RESISTENCIAS A LA TRANSFERENCIA DE MASA
- RK(8)=RAZON DE VOLUMENES (PELICULA A BULK)

EL PROGRAMA EVALUA LAS SIGUIENTES SUBROUTINAS.

- 1.- JCORI
- 2.- DFOPR
- 3.- RADAU
- 4.- GAUSL
- 5.- PROPS
- 6.- FUNCT
- 7.- DERIV

PROGRAMADO POR:

EDUARDO S. PEREZ CISNEROS
DPTO DE ING. QUIMICA
MAESTRIA ING. PROCESOS
FAC. QUIMICA UNAM.

C

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
CHARACTER*64 FNAME
CHARACTER CH
DIMENSION FUN(150),FUNV(150),A(150,150)
COMMON /FUND/ DIF1(10),DIF2(10),DIF3(10),ROOT(10),V1(10),V2(10)
COMMON /DOS/ XINTP(10),V3(10),V4(10),XF(10,10),YF(10,10),GA(10)
COMMON /TRES/ CIA(10),CIB(10),CIC(10),CIAN(10),CIBN(10),CICN(10)
COMMON /CUATRO/ BET(10),PSI(10),DELT(150),XFN(10,10),YFN(10,10)
COMMON /CINCO/ BMAT(150,150),AAX(10,10),ARA(10,10)
COMMON /SEIS/ BAX(10,10),BRA(10,10),RK(8),ETA,THETA
CH=CHAR(27)

```

```

WRITE (*, '(1X,2A)') CH, '[2J'
WRITE (*,*) ' P R O G R A M A P A C K E D '
WRITE (*,*)
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) ' <1> SALIDA A PANTALLA '
WRITE (*,*) ' <2> SALIDA A IMPRESORA '
WRITE (*,*) ' <3> SALIDA A DISCO '
WRITE (*,*)
WRITE (*, '(A)') ' DAR LA OPCION ----> '

```

```

READ (*,*)OP
IF (OP.EQ.1) GO TO 5
IF (OP.EQ.2) GO TO 6
WRITE (*, '(A)') ' NOMBRE DEL ARCHIVO DE SALIDA : '
READ (*, '(A)')FNAME
OPEN (UNIT=6,FILE=FNAME,STATUS='UNKNOWN',ACCESS='SEQUENTIAL',
# FORM='FORMATTED')
GO TO 5
6 OPEN (UNIT=6,FILE='PRN',STATUS='UNKNOWN',ACCESS='SEQUENTIAL',
# FORM='FORMATTED')

```

DATOS PARA COLOCACION ORTOGONAL

```

5 WRITE (*, '(1X,2A)') CH, '[2J'
WRITE(*,*) ' DATOS PARA COLOCACION ORTOGONAL '
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
WRITE (*,*) ' <1> POLINOMIOS EN (x) '
WRITE (*,*) ' <2> POLINOMIOS EN (x^2) '
WRITE (*,*)

```

```

WRITE (*, '(A)') ' DAR LA OPCION -----> '
READ (*,*)LO
DO 3 I=1,2
WRITE (*,*)
3 WRITE(*,*) ' <1> x=0 ;ES UN PUNTO DE COLOCACION '
WRITE(*,*) ' <2> x=0 ;NO ES UN PUNTO DE COLOCACION '
WRITE(*,*)
WRITE (*, '(A)') ' DAR LA OPCION -----> '
READ (*,*)NO
IF (NO.EQ.2) NO=0
DO 4 I=1,2

```

```

4      WRITE (*,*)
      WRITE (*,*) <1> * = 1 ; ES UN PUNTO DE COLOCACION
      WRITE (*,*) <2> * = 1 ; NO ES UN PUNTO DE COLOCACION
      WRITE (*,*)
      WRITE (*, '(A)\') '      DAR LA OPCION ----->
      READ (*,*) N1
      IF (NO.EQ.2) N1=0
      WRITE (*,*)
      WRITE (*, '(A)\') '      PUNTOS DE COLOCACION :
      READ (*, '(B4, I5,)\') N
      WRITE (*, '(A)\') '      VALOR DE ALFA :
      READ (*,*) ALFA
      WRITE (*, '(A)\') '      VALOR DE BETA :
      READ (*,*) BETA
      WRITE (6, 120) N, ALFA, BETA
      CALL JCOBI (30, N, NO, N1, ALFA, BETA, DIF1, DIF2, DIF3, ROOT, LD)
      NT=N+NO+N1
      WRITE (6, 130) (ROOT(I), I=1, NT)

```

CALCULA MATRIZ DE COEFICIENTES

```

C
C
C      DO 10 I=1, NT
      CALL DFOPR (30, N, NO, N1, I, 1, DIF1, DIF2, DIF3, ROOT, V1)
      CALL DFOPR (30, N, NO, N1, I, 2, DIF1, DIF2, DIF3, ROOT, V2)
      DO 10 J=1, NT
      AAX(I, J)=V1(J)
      BAX(I, J)=V2(J)
      ARA(I, J)=AAX(I, J)
10     BRA(I, J)=BAX(I, J)
      WRITE (*, 135)
      DO 20 I=1, NT
      DO 20 J=1, NT
20     WRITE (*, 140) I, J, AAX(I, J), 1, J, BAX(I, J)

```

PARAMETROS DE SIMULACION

```

C
C
C      WRITE (*, '(1X, 2A)\') CH, '[2J'
      WRITE (*,*) '      PARAMETROS DE SIMULACION
      WRITE (*,*)
      WRITE (*,*)
      WRITE (*, '(A)\') '      NUMERO DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA ? :
      READ (*,*) RK(1)
      WRITE (*, '(A)\') '      RAZON DE VELOCIDADES (REACC/TRANS MASA) ? :
      READ (*,*) RK(2)

```

CALCULA PROPIEDADES

```

C
C
C      CALL PROPS(RK, THETA, ETA)

```

INICIALIZA EL METODO DE NEWTON-RAPHSON

```

C
C
C      OPEN (UNIT=7, FILE='PERFIL.PFR', STATUS='UNKNOWN',

```

```

# ACCESS='SEQUENTIAL',FORM='FORMATTED')
ITER=0
DO 30 I=1,NT
READ (7,711)CIA(I),CIB(I),CIC(I)
DO 330 I=1,NT
DO 330 J=1,N+1
330 READ (7,811) XF(I,J),YF(I,J)
C
C -----
C CONDICIONES DE FRONTERA
C -----
115 CIA(1)=1.
CIB(NT)=0.
CIC(NT)=0.
DO 41 I=1,NT
41 YF(I,NT)=1.
C
C -----
C CALCULA VARIABLES DE LA PELICULA
C -----
DO 40 I=1,NT
GA(I)=CIC(I)/(1-CIB(I))
BET(I)=(RK(3)*RK(5)/RK(4))*(CIA(I)/(1-CIB(I)))
40 PSI(I)=RK(2)*(1-CIB(I))
KI=2*(N*NT)+(NT-1)*3+2*NT
C
C -----
C CALCULA FUNCIONES (BALANCE DE MATERIA)
C -----
ITER=ITER+1
CALL FUNB(N,NT,FUN)
C
C -----
C CALCULA LA MATRIZ JACOBIANA
C -----
CALL DERIV(KI,N,NT,FUN,FUNV)
C
C -----
C CALCULA LOS DELTAS
C -----
DO 50 I=1,KI
50 BMAT(I,KI+1)=-FUN(I)
CALL GAUSL(150,150,KI,1,BMAT)
DO 60 I=1,KI
60 DELT(I)=BMAT(I,KI+1)
C
C -----
C DECISION SOBRE LOS DELTAS
C -----
WRITE(*,145) (I,DELT(I), I=1,KI)
WRITE(*,72)
DO 70 I=1,NT
70 WRITE (*,160)ROOT(I),CIA(I),CIB(I),CIC(I)
WRITE (*,*) ITERACION = ',ITER
WRITE (*,72)
DO 68 I=1,KI
68 IF (DABS(DELT(I)).GE.1.D-04) GO TO 80
CONTINUE

```

```

WRITE (*, '(1X,2A)') CH, 'I2J'
REWIND (7)
WRITE (6,169)
WRITE (6,171)N,RK(1),RK(2)
WRITE (6,172)ITER
WRITE (6,180)
DO 71 I=1,NT
WRITE (6,160)ROOT(I),CIA(I),CIB(I),CIC(I)
WRITE (6,72)
WRITE (*,*)
WRITE (*,*)          DESEAS VER LOS PERFILES DE LA PELICULA ?
WRITE (*,*)          <1> SI
WRITE (*,*)          <2> NO
WRITE (*,*)
WRITE (*, '(A)')          DAR LA OPCION ----->
READ (*,*)NFIL
IF (NFIL.EQ. 2) GO TO 105
WRITE (*, '(1X,2A)')CH, 'I2J'
WRITE (6,202)
WRITE (6,217)
DO 213 I=1,NT
DO 213 J=1,NT
WRITE (6,204) I,J,XF(I,J),I,J,YF(I,J)
WRITE (6,72)
GO TO 105
213 CONTINUE
80
C -----
C          LLAMADO DE LA SUBROUTINA QUE CORRIGE VARIABLES
C -----
FAM=0.5
CALL DELTA (N,NT,FAM)
C          REGRESA A ITERAR -----
GO TO 115
C -----
C          ZONA          DE          FORMATOS
C -----
711  FORMAT (3F15.9)
811  FORMAT (2F15.9)
110  FORMAT (15)
111  FORMAT (F10.7)
120  FORMAT (10X, 'POLINOMIOS ORTOGONALES DE JACOBI Pn(X; ,a) ',//,
*10X, 'PUNTOS DE COLOCACION = ',15, '//, 10X, 'FACTOR ALFA ( ) = ',F10.4
*,5X, 'FACTOR BETA (a) = ',F10.4, '//, 10X, 'PUNTOS DE INTERPOLACION', //)
130  FORMAT (8F10.4)
135  FORMAT (/, 10X, 'COEFICIENTES A(I,J)', 10X, 'COEFICIENTES B(I,J)', //)
140  FORMAT (5X, 'A(',12, ', ', 12, ') = ',F15.9,5X, 'B(',12, ', ', 12, ') = ',
# F15.9)
C1145  FORMAT (1X, ' DELT(',12, ') = ',F15.8,2X, 'DELT(',12, ') = ',F15.8,2X, 'D
C          RELT(',12, ') = ',F15.8)
169  FORMAT (/,5X, 'PERFIL DE CONCENTRACIONES EN DIRECCION AXIAL', //)
171  FORMAT (5X, 'PUNTOS DE COLOCACION = ',12, ', 5X, 'No. DE UNIDADES DE TR

```

```

*ANSFERENCIA=,F10.7,/,5X, (VEL. REACCION /VEL. DE TRANS. DE MASA)=
*,F15.8,/)
172 FORMAT (5X, NUMERO DE ITERACIONES= ,15,/)
150 FORMAT(2X,60(' '),/,5X, 'Root',13X, 'Ca*',13X, 'Xb',12X, 'Cc*',/)
160 FORMAT(F15.9,F15.9,F15.9,F15.9,/)
202 FORMAT (/,10X, ' PERFIL DE CONCENTRACIONES EN LA PELICULA',/)
204 # FORMAT (9X, 'XF(',I2,',',',I2,')=',F15.9,5X, 'YF(',I2,',',',I2,')=',
F15.9)
217 FORMAT (2X,60(' '),/,10X, ' REACTIVO A',18X, ' REACTIVO B',/)
72 FORMAT (2X,60(' '))
C
C -----
C ESCRITURA HACIA EL PERFIL DE CONCENTRACIONES
C -----
105 DO 301 I=1,NT
301 WRITE (7,711)CIA(I),CIB(I),CIC(I)
DO 331 I=1,NT
DO 331 J=1,N+1
331 WRITE (7,811) XF(I,J),YF(I,J)
END
C
C ~~~~~
C ^ ^ ^
C ^ Z O N A D E S U B R U T I N A S ^ ^ ^
C ^ ~~~~~
C
SUBROUTINE PROPS(RK,THETA,ETA)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION RK(8)
RK(3)=1.
RK(4)=1.
RK(5)=0.1
RK(6)=1.0
RK(7)=0.01
RK(8)=0.01
THETA=1/RK(6)
ETA=RK(7)
RETURN
END
C
+++++
SUBROUTINE FUNB(N,NT,FUN)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION FUN(150)
COMMON /DOS/ XINTP(10),V3(10),V4(10),XF(10,10),YF(10,10),GA(10)
COMMON /TRES/ CIA(10),CIB(10),CIC(10),CIAN(10),CIBN(10),CICN(10)
COMMON /CUATRO/ BET(10),PSI(10),DELT(150),XFN(10,10),YFN(10,10)
COMMON /CINCO/ BJAC(150,150),AAX(10,10),ARA(10,10)
COMMON /SEIS/ BAX(10,10),BRA(10,10),RK(8),ETA,THETA
C
KCONT=0
DO 1 I=1,NT
SUM1=0.
SUM2=0.

```

```

XF(1,NT)=BA(1)
DO 2 L=1,NT
SUM1=SUM1+ARA(I,L)*XF(I,L)
SUM2=SUM2+ARA(I,L)*YF(I,L)
KCONT=KCONT+1
FUN(KCONT)=-ETA*SUM1+XF(I,1)-BET(1)
KCONT=KCONT+1
FUN(KCONT)=SUM2
IF (I.EQ.1) GO TO 10
SUM3=0.
DO 3 J=2,NT
SUM3=SUM3+AAX(I,J)*CIA(J)
KCONT=KCONT+1
FUN(KCONT)=AAX(I,1)+SUM3-(RK(1)*RK(4)/RK(3))*(1-CIB(I))*SUM1
IF (I.EQ.NT) GO TO 20
SUM4=0.
DO 4 J=1,N+1
SUM4=SUM4+AAX(I,J)*CIB(J)
SUM9=0.
DO 11 L=1,NT
SUM9=SUM9+ARA(NT,L)*YF(I,L)
KCONT=KCONT+1
FUN(KCONT)=SUM4+(RK(1)*RK(2)*RK(4)/RK(8))*(1-CIB(I))*CIC(I)+
* RK(1)*(1-CIB(I))*SUM9
SUM5=0.
DO 5 J=1,N+1
SUM5=SUM5+AAX(I,J)*CIC(J)
SUM10=0.
DO 12 L=1,NT
SUM10=SUM10+ARA(NT,L)*XF(I,L)
KCONT=KCONT+1
FUN(KCONT)=SUM5-(RK(1)*RK(2)/RK(8))*(1-CIB(I))*CIC(I)-RK(1)*(1-
* CIB(I))*SUM10
XF(I,NT)=BA(I)
DO 6 K=2,N+1
SUM6=0.
SUM7=0.
DO 7 L=1,NT
SUM6=SUM6+BRA(K,L)*XF(I,L)
SUM7=SUM7+BRA(K,L)*YF(I,L)
KCONT=KCONT+1
FUN(KCONT)=SUM6-PSI(I)*XF(I,K)*YF(I,K)
KCONT=KCONT+1
FUN(KCONT)=SUM7-THETA*PSI(I)*XF(I,K)*YF(I,K)
CONTINUE
RETURN
END

```

```

+++++
SUBROUTINE DERIV(K1,N,NT,FUN,FUNV)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION FUN(150),FUNV(150)
COMMON /DGS/ XINTP(10),V3(10),V4(10),XF(10,10),YF(10,10),BA(10)

```



```
COMMON /TRES/ CIA(10),CIB(10),CIC(10),CIAN(10),CIBN(10),CICN(10)
COMMON /CUATRO/ BET(10),FSI(10),DELT(150),XFN(10,10),YFN(10,10)
COMMON /CINCO/ BJAC(150,150),AAX(10,10),ARA(10,10)
COMMON /SEIS/ BAX(10,10),BRA(10,10),RK(8),ETA,THETA
```

```
C
DER=0.001
ICON=0
DO 1 I=1,NT
  ICON=ICON+1
  XFN(I,1)=XF(I,1)
  XF(I,1)=XF(I,1)+DER
  CALL FUNB(N,NT,FUNV)
  DO 16 J=1,KI
16  BJAC(J,ICON)=(FUNV(J)-FUN(J))/DER
  XF(I,1)=XFN(I,1)
  ICON=ICON+1
  YFN(I,1)=YF(I,1)
  YF(I,1)=YF(I,1)+DER
  CALL FUNB(N,NT,FUNV)
  DO 17 J=1,KI
17  BJAC(J,ICON)=(FUNV(J)-FUN(J))/DER
  YF(I,1)=YFN(I,1)
  IF(I.EQ.1) GO TO 10
  ICON=ICON+1
  CIAN(I)=CIA(I)
  CIA(I)=CIA(I)+DER
  CALL FUNB(N,NT,FUNV)
  DO 2 J=1,KI
2  BJAC(J,ICON)=(FUNV(J)-FUN(J))/DER
  CIA(I)=CIAN(I)
  IF(I.EQ.NT) GO TO 20
  ICON=ICON+1
10  CIBN(I)=CIB(I)
  CIB(I)=CIB(I)+DER
  CALL FUNB(N,NT,FUNV)
  DO 3 J=1,KI
3  BJAC(J,ICON)=(FUNV(J)-FUN(J))/DER
  CIB(I)=CIBN(I)
  ICON=ICON+1
  CICN(I)=CIC(I)
  CIC(I)=CIC(I)+DER
  CALL FUNB(N,NT,FUNV)
  DO 4 J=1,KI
4  BJAC(J,ICON)=(FUNV(J)-FUN(J))/DER
  CIC(I)=CICN(I)
20  CONTINUE
  DO 5 K=2,N+1
  ICON=ICON+1
  XFN(I,K)=XF(I,K)
  XF(I,K)=XF(I,K)+DER
  CALL FUNB(N,NT,FUNV)
  DO 6 J=1,KI
```

```

6      BJAC(J, ICON)=(FUNV(J)-FUN(J))/DER
      XF(I,K)=XF(I,K)
      ICON=ICON+1
      YF(I,K)=YF(I,K)
      YF(I,K)=YF(I,K)+DER
      CALL FUNB(N,NT,FUNV)
      DO 7 J=1,KI
7      BJAC(J, ICON)=(FUNV(J)-FUN(J))/DER
5      YF(I,K)=YF(I,K)
1      CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

C      ++++++ ++++++ ++++++ ++++++ ++++++ ++++++ ++++++ ++++++ ++++++ ++++++
C
C      SUBROUTINE DELTA(N,NT,FAM)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      COMMON /DOS/ XINTP(10),V3(10),V4(10),XF(10,10),YF(10,10),BA(10)
      COMMON /TRES/ CIA(10),CIB(10),CIC(10),CIAN(10),CIBN(10),CICN(10)
      COMMON /CUATRO/ BET(10),PSI(10),DELT(150),XFN(10,10),YFN(10,10)
C
      JCON=0
      DO 1 I=1,NT
      JCON=JCON+1
      XF(I,1)=XF(I,1)+DELT(JCON)*FAM
      JCON=JCON+1
      YF(I,1)=YF(I,1)+DELT(JCON)*FAM
      IF(I.EQ.1) GO TO 10
      JCON=JCON+1
      CIA(I)=CIA(I)+DELT(JCON)*FAM
      IF(I.EQ.NT) GO TO 20
      JCON=JCON+1
      CIB(I)=CIB(I)+DELT(JCON)*FAM
      JCON=JCON+1
      CIC(I)=CIC(I)+DELT(JCON)*FAM
10     CONTINUE
      DO 2 K=2,N+1
      JCON=JCON+1
      XF(I,K)=XF(I,K)+DELT(JCON)*FAM
      JCON=JCON+1
      YF(I,K)=YF(I,K)+DELT(JCON)*FAM
2     CONTINUE
1     RETURN
      END

```

APENDICE C

```
C
C *****
C *   PAQUETE DE SUBROUTINAS DE COLOCACION ORTOGONAL   *
C *
C *****
```

SUBROUTINA JACOBI

LA SUBROUTINA CALCULA LAS RAICES DE LOS POLINOMIOS ORTOGONALES DE JACOBI $P_n(x; \alpha, \beta)$, TAMBIEN CALCULA LAS MATRICES DE DISCRETIZACION DE LA PRIMERA DERIVADA $A(I,J)$ Y DE LA SEGUNDA DERIVADA $B(I,J)$, QUE SON UTILIZADAS EN EL METODO DE COLOCACION ORTOGONAL.

IDENTIFICACION DE VARIABLES:

N = No. DE PUNTOS DE COLOCACION INTERNOS
ROOT(J) = PUNTOS DE COLOCACION
A(I,J) = MATRIZ DE DISCRETIZACION (PRIMERA DERIVADA)
B(I,J) = MATRIZ DE DISCRETIZACION (SEGUNDA DERIVADA)
ALFA = PARAMETRO DE LOS POLINOMIOS DE JACOBI
BETA = PARAMETRO DE LOS POLINOMIOS DE JACOBI

```
C *****
C SUBROUTINE JACOBI (ND,N,NO,N1,AL,BE,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,LO)
C IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C DIMENSION DIF1(ND),DIF2(ND),DIF3(ND),ROOT(ND)
```

EVALUATION OF ROOTS AND DERIVATIVES OF JACOBI POLYNOMIALS

C P(N) (AL,BE): MACHINE ACCURACY 16 D;
C
C FIRST EVALUATION OF COEFFICIENTS IN RECURSION FORMULAS
C RECURSION COEFFICIENTS ARE STORE IN DIF1 AND DIF2
C

AB=AL+BE

AD=BE-AL

AF=AL*BE

DIF1(1)=(AD/(AB+2)+1)/2

DIF2(1)=0.

IF(N.LT.2) GO TO 15

DO 10 I=2,N

Z1=1-1

Z=AB+2*Z1

DIF1(I)=(AB*AD/Z/(Z+2)+1)/2

IF(I.NE.2) GO TO 11

DIF2(I)=(AB+AF+Z1)/Z/Z/(Z+1)

GO TO 10

11 Z=Z*Z

Y=Z1*(AB+Z1)

Y=Y*(AF+Y)

DIF2(I)=Y/Z/(Z-1)

10 CONTINUE

C
C ROOT DETERMINATION BY NEWTON METHOD WITH SUPPRESSION
C OF PREVIOUSLY DETERMINED ROOTS.
C

15 X=0.

DO 20 I=1,N

25 XD=0.

XN=1.

XD1=0.

XN1=0.

DO 30 J=1,N

XP=(DIF1(J)-X)*XN-DIF2(J)*XD

XF1=(DIF1(J)-X)*XN1-DIF2(J)*XD1-XN

XD=XN

XD1=XN1

XN=XF

30 XN1=XP1

ZC=1.

Z=XN/XN1

IF(I.EQ.1) GO TO 21

DO 22 J=2,I

22 ZC=ZC-Z/(X-ROOT(J-1))

21 Z=Z/ZC

X=X-Z

IF(DABS(Z).GT.1.D-09) GO TO 25

ROOT(I)=X

X=X+.0001

20 CONTINUE

C

C ADD EVENTUAL INTERPOLATION POINTS AT X=0 OR X=1

C

NT=N+NO+NI

IF(NO.EQ.0) GO TO 35

DO 31 I=1,N

J=N+1-I

31 ROOT(J+1)=ROOT(J)

ROOT(1)=0.

35 IF(N1.EQ.1) ROOT(NT)=1.

IF(LD.EQ.2) GO TO 120

DO 130 I=1,NT

130 ROOT(I)=SQRT(ROOT(I))

C

C NOW EVALUATE DERIVATIVES OF POLYNOMIAL

C

120 DO 40 I=1,NT

X=ROOT(I)

DIF1(I)=1.


```

21  Y=ROOT(I)-ROOT(J)
    VECT(J)=DIF1(I)/DIF1(J)/Y
    IF (ID.EQ.2) VECT(J)=VECT(J)*(DIF2(I)/DIF1(I)-2/Y)
20  CONTINUE
    GO TO 50
10  Y=0.
    DO 25 J=1,NT
    X=ROOT(J)
    AX=X*(1-X)
    IF (NO.EQ.0) AX=AX/X/X
    IF (N1.EQ.0) AX=AX/(1-X)/(1-X)
    VECT(J)=AX/DIF1(J)**2
25  Y=Y+VECT(J)
    DO 60 J=1,NT
60  VECT(J)=VECT(J)/Y
50  RETURN
    END

```

SUBROUTINA QUE CALCULA LOS PESOS DE CUADRATURAS

```

SUBROUTINE RADAU (ND,N,NO,N1, ID, AL, BE, ROOT, DIF1, VECT)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION ROOT (ND), DIF1 (ND), VECT (ND)

```

RADAU AND LOBATTO QUADRATURE WEIGHTS

ID=2 : RADAU QUADRATURE WITH X=0

ID=1 : RADAU QUADRATURE WITH X=1

ID=3 : LOBATTO QUADRATURE WITH BOTH END POINTS

G=0.

NT=N+NO+N1

DO 40 I=1,NT

X=ROOT(I)

IF (ID-2) 10, 20, 30

AX=X

```

IF (NO.EQ.0) AX=1/AX
GO TO 40
20 AX=1-X
IF (N1.EQ.0) AX=1/AX
GO TO 40
30 AX=1.
40 VECT(1)=AX/DIF1(1)**2
IF (ID.NE.2) VECT(NT)=VECT(NT)/(1+AL)
IF (ID.GT.1) VECT(1)=VECT(1)/(1+BE)
DO 50 I=1,NT
50 S=S+VECT(I)
DO 60 I=1,NT
60 VECT(I)=VECT(I)/S
RETURN
END

```

```

C -----
C SUBROUTINA DE INTERPOLACION
C -----

```

```

SUBROUTINE INTRP (ND,NT,X,ROOT,DIF1,XINTP)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION ROOT(ND),DIF1(ND),XINTP(ND)

```

```

C
C EVALUATION OF LAGRANGIAN INTERPOLATION COEFFICIENTS
C

```

```

POL=1.
DO 5 I=1,NT
Y=X-ROOT(I)
XINTP(I)=0.
IF (Y.EQ.0.DO) XINTP(I)=1.
5 POL=FOL*Y
IF (POL.EQ.0.DO) GO TO 10
DO 6 I=1,NT
6 XINTP(I)=POL/DIF1(I)/(X-ROOT(I))
10 RETURN
END

```

SUBROUTINA DE RESOLUCION DE SISTEMAS DE ECUACIONES

SUBROUTINE GAUSL(ND,NCOL,N,NS,A)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION A(ND,NCOL)

GAUSL SOLVES $A \cdot X = B$ WHERE A IS $N \cdot N$ AND B IS $N \cdot NS$, BY GAUSSIAN
ELIMINATION WITH PARTIAL PIVOTING. THE MATRIX (OR VECTRO) B
IS PLACED ADJACENT TO A IN COLUMNS $N+1$ TO $N+NS$.
A IS DESTROYED, AND THE RESULTING MATRIX X REPLACS B.

N1=N+1
NT=N+NS
IF(N.EQ.1) GO TO 50
START ELIMINATION
DO 10 I=2,N
 IP=I-1
 I1=IP
 X=DABS(A(I1,I1))
 DO 11 J=I,N
 IF (DABS (A(J,I1)) .LT.X) GO TO 11
 X=DABS(A(J,I1))
 IP=J
11 CONTINUE
 IF(IP.EQ.I1) GO TO 13
 C ROW INTERCHANGE
 DO 12 J=I1,NT
 X=A(I1,J)
 A(I1,J)=A(IP,J)
12 A(IP,J)=X
13 DO 10 J=I,N
 X=A(J,I1)/A(I1,I1)
 DO 10 K=I,NT
10 A(J,K)=A(J,K)-X*A(I1,K)

```
C      ELIMINATION FINISHED. NOW BACKSUBSTITUTION
50     DO 20 IP=1,N
       L=N1-IP
       DO 20 K=N1,NT
         A(I,K)=A(I,K)/A(I,I)
         IF (I.EQ.1) GO TO 20
         I1=I-1
         DO 25 J=1,I1
25      A(J,K)=A(J,K)-A(I,K)*A(J,I)
20     CONTINUE
       RETURN
     END
```