

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS



**RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE LAS ÁREAS DE OPERACIONES Y PROCESOS
UNITARIOS HACIENDO USO DE METODOLOGÍAS DE ANÁLISIS DE PROBLEMAS
Y HERRAMIENTAS DE COMPUTACIÓN CIENTÍFICA**

PRESENTADO POR:

OSCAR ALEXANDER CUESTAS CARPIO

RONY ALEXANDER VILLACORTA MARROQUÍN

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

CIUDAD UNIVERSITARIA, FEBRERO DE 2024

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR:

M. Sc. JUAN ROSA QUINTANILLA QUINTANILLA

SECRETARIO GENERAL:

LIC. PEDRO ROSALÍO ESCOBAR CASTANEDA

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ATQUITECTURA

DECANO:

ING. LUIS SALVADOR BARRERA MANCÍA

SECRETARIO:

ARQ. RAUL ALEXANDER FABIÁN ORELLANA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS

DIRECTORA INTERINA:

INGA. EUGENIA SALVADORA GAMERO DE AYALA

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS

TEMA:

**RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE LAS ÁREAS DE OPERACIONES Y PROCESOS
UNITARIOS HACIENDO USO DE METODOLOGÍAS DE ANÁLISIS DE PROBLEMAS
Y HERRAMIENTAS DE COMPUTACIÓN CIENTÍFICA**

Para optar al título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

OSCAR ALEXANDER CUESTAS CARPIO
RONY ALEXANDER VILLACORTA MARROQUÍN

Docente asesora:

PhD. TANIA TORRES RIVERA

CIUDAD UNIVERSITARIA, febrero de 2024

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Docente asesora:

PhD. TANIA TORRES RIVERA

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se muestra la importancia de la aplicación de metodologías para la resolución de problemas en las áreas de operaciones y procesos unitarios de la Ingeniería Química, así como la aplicación de herramientas de cálculo como métodos numéricos y herramientas computacionales, que combinadas ahorran tiempo en la resolución de problemas.

Para ello, se ha realizado un proceso investigativo para resaltar la importancia de la Ingeniería Química en la industria y como los estudiantes se afrontan a distintos problemas que simulan la realidad. Con este fin, se seleccionaron un conjunto de 16 problemas, repartidos de la siguiente forma: Termodinámica Química (4), Ingeniería de las Reacciones Químicas (3), Operaciones Unitarias I (3), Operaciones Unitarias II (1), Operaciones Unitarias III (2), Balance de Materia y Energía (2) y, Procesos de Separación y Manejo de Sólidos (1). Su selección ha sido basada en una matriz de cinco criterios ponderados, los cuales están relacionados con los objetivos de aprendizaje de las distintas asignaturas.

Para la resolución de los problemas, se ha desarrollado una metodología basada en una revisión bibliográfica, para la cual se ha tomado en cuenta el análisis general del problema, análisis específico a cada temática y un análisis para el desarrollo computacional. En total, se han obtenido 16 pasos, los primeros cuatro se centran en el análisis general del problema, del paso cinco al once se plantea el problema desde la perspectiva de la temática a cada asignatura, y el resto de los pasos abordan el desarrollo computacional, desde el diseño del algoritmo hasta la documentación de éste.

Las herramientas computacionales utilizadas han sido Scilab, calculadora programable TI Nspire CX CAS y la hoja de cálculo Excel. Para su implementación, se han desarrollado un conjunto de 53 funciones, 33 de las cuales son relacionadas a métodos numéricos, 14 son para Termodinámica Química y 6 relacionadas a Operaciones Unitarias. Para el resto de las asignaturas, la aplicación se basa en métodos numéricos y no en funciones específicas para el cálculo. Estas funciones se presentan como pseudocódigos para facilitar la comprensión de los mismos.

Los resultados obtenidos han satisfecho un error menor al 5% comparado con el de la referencia. Así mismo, la aplicación de la metodología y las herramientas computacionales redujo el tiempo para obtener la solución de los problemas seleccionados.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	3
1.1 Planteamiento del problema	3
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivo general	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Alcances y limitaciones.....	5
1.3.1 Alcances	5
1.3.2 Limitaciones	5
1.4 Justificación.....	6
1.5 Antecedentes.....	7
2. INGENIERÍA QUÍMICA Y COMPUTACIÓN CIENTÍFICA.....	9
2.1 Áreas de aplicación, especialización y tendencias	9
2.2 Ingeniería Química en la Universidad de El Salvador	11
2.3 Procesos y operaciones unitarias	13
2.3.1 Operaciones Unitarias	13
2.3.2 Procesos Unitarios.....	17
2.4 Problemas que afronta un estudiante de ingeniería química	20
2.5 Resolución integral de problemas	23
2.5.1 Definición y tipos de problema	23
2.5.2 Metodologías para la resolución de problemas	24
2.5.3 Modelamiento matemático	30
2.6 Métodos numéricos para la resolución de problemas.....	34
2.6.1 Raíces de ecuaciones	35

2.6.2	Sistemas de ecuaciones lineales	37
2.6.3	Sistemas de ecuaciones no lineales	40
2.6.4	Integración.....	41
2.6.5	Derivación	44
2.6.6	Regresiones	47
2.6.7	Interpolación.....	50
2.7	Planteamiento de algoritmos y diagramas de flujo.....	53
2.8	Computación científica.....	56
2.9	Herramientas de computación científica	60
2.9.1	Entorno de Scilab	61
2.9.2	Calculadora programable CAS.....	63
2.9.3	Hojas de cálculo. Excel	64
3.	METODOLOGÍA Y DESARROLLO DEL PROYECTO	66
3.1	Selección de metodología para análisis y resolución de problemas.....	66
3.2	Muestreo y selección de problemas.....	68
3.3	Criterios para la validación de resultados.....	70
3.3.1	Comparación con las respuestas analíticas.....	70
3.3.2	Convergencia.....	70
3.3.3	Validación cruzada.....	72
3.4	Resolución de problemas seleccionados	72
3.4.1	Termodinámica química.....	72
3.4.1.1	Problema 1: Propiedades energéticas de las sustancias puras	79
3.4.1.2	Problema 2: Coeficiente de fugacidad en mezclas	84
3.4.1.3	Problema 3: Cálculos del punto de rocío y burbuja.....	88
3.4.1.4	Problema 4: Equilibrio químico en reacciones múltiples	97

3.4.2 Ingeniería de la Reacciones Químicas.....	103
3.4.2.1 Problema 5: Análisis de datos cinéticos en reacciones químicas.	106
3.4.2.2 Problema 6: Diseño de reactores con flujo ideal	119
3.4.2.3 Problema 7: Distribución de tiempos de residencia.....	128
3.4.3 Operaciones Unitarias I.....	134
3.4.3.1 Problema 8: Comprobación de diseño en tuberías simples	135
3.4.3.2 Problema 9: Sistemas de tuberías en serie	140
3.4.3.3 Problema 10: Redes de tuberías.....	146
3.4.4 Operaciones Unitarias II.....	156
3.4.4.1 Problema 11: Evaporación.....	156
3.4.5 Operaciones Unitarias III	165
3.4.5.1 Problema 12: Destilación.....	168
3.4.5.2 Problema 13: Enfriamiento de agua.....	178
3.4.6 Balance de materia y energía.....	186
3.4.6.1 Problema 14: Balance de masa en sistemas reactivos. Grado de avance.....	186
3.4.6.2 Problema 15: Balance simultaneo de masa y energía en sistemas reactivos	189
3.4.7 Procesos de separación y manejo de solidos.....	195
3.4.7.1 Problema 16: Sedimentación	195
4 RESULTADOS.....	200
4.1 Análisis de la metodología propuesta.....	200
4.2 Validación de resultados.....	202
4.3 Descripción de funciones desarrolladas	208
4.4 Documentación de algoritmos y códigos elaborados	215
4.4.1 Diagramas de flujo	215
4.4.2 Algoritmos.....	221

4.4.3 Pseudocodigos	229
CONCLUSIONES	259
RECOMENDACIONES.....	262
Bibliografía	263
ANEXOS	267
Anexo I - Símbolos utilizados en el diseño de diagramas de flujo.....	267
Anexo II – Modelos cinéticos integrados para reacciones simples	268
Anexo III - Ecuaciones de diseño de reactores de flujo según cinética (orden n y $\epsilon A = 0$)..	270
Anexo IV - Ecuaciones de diseño de reactores de flujo según cinética (orden n y $\epsilon A \neq 0$) .	270

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 - Condensado de áreas de aplicación y especialización en ingeniería química.	10
Tabla 2.2 - Asignaturas en las que se imparten áreas de Procesos y Operaciones Unitarios.	11
Tabla 2.3 - Proceso y Operaciones Unitarias comunes.....	16
Tabla 2.4 - Clasificación de las reacciones en los procesos unitarios.	18
Tabla 2.5 - Áreas de conocimiento, asignaturas relacionadas y problemas comunes en Ingeniería	21
Tabla 2.6 - Campos de estudio y su aplicación en la Ingeniería Química.	22
Tabla 2.7 - Metodologías para la resolución de problemas	27
Tabla 2.8 - Relaciones constitutivas en los modelos para fenómenos de transporte	32
Tabla 2.9 - Métodos numéricos para la obtención de raíces de ecuaciones.	36
Tabla 2.10 - Métodos de integración basados en Newton-Cotes, donde el intervalo de segmento h debe ser constante.....	43
Tabla 2.11 - Factores de ponderación c y argumentos de la función f usando en la fórmula de Gauss-Legendre.....	44
Tabla 2.12 - Derivadas finitas hacia atrás.	46
Tabla 2.13 - Derivadas finitas hacia adelante.	46

Tabla 2.14 - Derivadas finitas centradas.....	47
Tabla 2.15 - Aplicaciones de la computación científica en Ingeniería Química.	58
Tabla 2.16 - Herramientas computacionales usadas en Ingeniería Química.	59
Tabla 3.1 - Criterios para la selección de problemas	68
Tabla 3.2 - Problemas seleccionados junto a su referencia según materia y área temática.	69
Tabla 3.3 - Parámetros para la ecuación cubica genérica	73
Tabla 3.4 - Comparativas de resultados obtenidos en la resolución del Problema 1	83
Tabla 3.5 - Error relativo porcentual respecto a los resultados obtenido en el Problema 2.....	87
Tabla 3.6 - Error relativo porcentual respecto a los resultados obtenido en el Problema 3.....	97
Tabla 3.7 - Error relativo porcentual respecto a los resultados obtenido en el Problema 4.....	101
Tabla 3.8 - Aplicación de la diferenciación numérica para obtener modelo cinético del Problema 5.....	108
Tabla 3.9 - Regresiones según grado de polinomio para concentración/tiempo del problema 5.....	110
Tabla 3.10 - Obtención del logaritmo natural para datos de concentración/tiempo del problema 5.....	111
Tabla 3.11 - Resumen de modelos cinéticos obtenidos en el Problema 5.	118
Tabla 3.12 - Análisis de mínimos cuadrados para los modelos cinéticos del Problema 5	118
Tabla 3.13 - Error relativo porcentual de los resultados del problema 7.....	133
Tabla 3.14 - Coeficientes de perdidas menores para Problema 9.....	142
Tabla 3.15 - Cálculos realizados en la primera iteración para Problema 10.....	151
Tabla 3.16 - Caudales calculados por iteración para Problema 10.....	152
Tabla 3.17 - Corrección de caudal realizada en cada iteración para Problema	153
Tabla 3.18 - Calculo de error (Excel)	155
Tabla 3.19 - Análisis con balance de materia.	156
Tabla 3.20 - Error relativo porcentual obtenido en la resolución del problema 11.	164
Tabla 3.21 - Comparación de resultados con referencia para Problema 12.....	177
Tabla 3.22 - Obtención de ΔA , ΔB , ΔC , ΔD para el polinomio de C_p del problema 15	193
Tabla 3.23 - Aplicacion de los distintos metodos de raices para obtener la temperatura adiabatica del problema 15.	194
Tabla 4.1 - Descripción de funciones para métodos numéricos	209

Tabla 4.2 - Descripción de funciones para Termodinámica Química.	211
Tabla 4.3 - Descripción de funciones para Operaciones Unitarias.....	213
Tabla 4.4 - Funciones propias de Scilab y TI Basic	214

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Información necesaria para el modelamiento de un proceso unitario.....	17
Figura 2.2 - Esquema general de un proceso en la industria química.....	18
Figura 2.3 - Esquema de proceso químico que involucra operaciones y procesos unitarios.....	19
Figura 2.4 - Orden de las diferencias finitas	52
Figura 2.5 - Requisitos para análisis, diseño de algoritmo y resolución de problemas.	54
Figura 2.6 - Diseño descendente y refinamiento de algoritmo.	55
Figura 2.7 - Símbolos comúnmente usados en el diseño de diagramas de flujo.	56
Figura 2.8 - Áreas en que se apoya la computación científica.....	57
Figura 2.9 – Ventana principal de Scilab.....	62
Figura 2.10 - Ejecución de una función elaborada en SciNotes	62
Figura 2.11 - Ejecución de una función en calculadora TI-Nspire CX CAS.....	63
Figura 2.12 - Definición de una función en la consola de la calculadora TI-Nspire CX CAS.....	64
Figura 2.13 - Asignación de valores en Solver de Excel	65
Figura 2.14 - Solución de ecuación para Z mediante Solver Excel.	65
Figura 3.1 – Gráfico de error relativo contra iteraciones mediante el método de la falsa posición.	71
Figura 3.2 - Camino termodinámico para resolución del Problema 2	79
Figura 3.3 - Resolución de BURBUJA P para Problema 4 en Scilab.....	90
Figura 3.4 - Resolución de ROCIO P para Problema 4 en Scilab	92
Figura 3.5 - Resolución de BURBUJA T para Problema 4 en Scilab	93
Figura 3.6 - Resolución de ROCIO T para Problema 4 en Scilab.	94
Figura 3.7 - Resolución de la fracción mol para x_1 en el azeótropo formado en el Problema 4 mediante Excel.....	96
Figura 3.8 - Resolución en Scilab para ε_I y ε_{II} del sistema no lineal del Problema 5.....	102

Figura 3.9 - Gráfico de convergencia para el sistema no lineal del Problema 5.....	102
Figura 3.10 - Regresiones para la obtención de polinomio para el cálculo del Problema 5.	110
Figura 3.11 - Obtención de los parámetros cinéticos mediante regresión no lineal en Solver (Excel)	114
Figura 3.12 - Asignación de funciones para obtener regresión no lineal del Problema 5 en Scilab.	116
Figura 3.13 – Gráfico de convergencia para regresión no lineal del Problema 5.....	117
Figura 3.14 - Asignación de funciones y gráfico de convergencia para regresión no lineal de k' del Problema 5.....	117
Figura 3.15 - Arreglo de reactores para Problema 6.....	120
Figura 3.16 - Aplicación de Solver para resolver el sistema no lineal del literal b del Problema 6.....	123
Figura 3.17 – a) Curva de Volumen contra Conversión de A para literal c); b) solución de volumen optimo mediante Solver.	125
Figura 3.18 - Grafica de concentración contra tiempo para Problema 7.	129
Figura 3.19 - Grafico de función de distribución contra tiempo para Problema 7.	131
Figura 3.20- Diagrama Problema 9.....	136
Figura 3.21 - Diagrama problema 10.....	141
Figura 3.22 - Diagrama para la red de tuberías del Problema 10	147
Figura 3.23 - Direcciones de flujo y mayas asumidas para Problema 10.....	148
Figura 3.24 - Esquema de destilación para Problema 12.....	170
Figura 3.25 - Diagrama de McCabe-Thiele para $q = 1$	174
Figura 3.26 - Diagrama de McCabe-Thiele para $q = 1.37$	175
Figura 3.27 - Diagrama de McCabe-Thiele para $q = 1/3$	176
Figura 3.28 - Diagrama para proceso de enfriamiento de agua para Problema 13.....	179
Figura 3.29 - Curva de equilibrio $H_i - T$ para Problema 13.....	180
Figura 3.30 - Uso de herramienta Vernier DataQuest de calculadora TI para integrar datos.....	182
Figura 3.31 - Aplicación del método de Mickley para determinar temperatura de salida del aire en enfriamiento de agua.	183
Figura 3.32 - Obtención del perfil de temperatura del gas (línea azul) del Problema 13	185
Figura 3.33 - Obtención en Scilab de la temperatura adiabática en combustión de metanol.	194

Figura 3.34 - Zonas de sedimentación en espesadores continuos.....	196
Figura 3.35 - Curva z/θ y ángulo de bisección (Excel).....	198
Figura 3.36 - Curva z/θ y altura Z_u (Excel).....	199

LISTA DE ALGORITMOS

1) Flujogramas

Flujograma 2.1 - Metodología general para la resolución de problemas.....	29
Flujograma 4.1 - Método de Newton/Raphson.....	215
Flujograma 4.2 - Método de la bisección.....	216
Flujograma 4.3 - Método de la falsa posición.....	217
Flujograma 4.4 - Método de la bisección.....	218
Flujograma 4.5 – Cálculo para BURBUJA P	219
Flujograma 4.6 – Cálculo para ROCIO P	219
Flujograma 4.7 - Cálculo para BURBUJA T	219
Flujograma 4.8 - Cálculo para ROCIO T.....	220
Flujograma 4.9 – Resolución de problema para comprobación de diseño de tuberías.....	220

2) Algoritmos

Algoritmo 4.1 – Pivoteo de Gauss	221
Algoritmo 4.2 – Newton/Raphson extendido	221
Algoritmo 4.3 – Regresión lineal.....	221
Algoritmo 4.4 – Regresión no lineal.....	222
Algoritmo 4.5 – Propiedades termodinámicas (modelo problema 1).....	222
Algoritmo 4.6 – Coeficiente de fugacidad.....	223
Algoritmo 4.7 – BURBUJA P	223
Algoritmo 4.8 – BURBUJA T	223
Algoritmo 4.9 – ROCIO T.....	224

Algoritmo 4.10 – ROCIO P	225
Algoritmo 4.11 – Concentraciones en equilibrio	226
Algoritmo 4.12 – Constante de equilibrio químico ($K_{EQ}()$)	226
Algoritmo 4.13 – Análisis de datos cinéticos	227
Algoritmo 4.14 – Método McCabe-Thiele	228

3) Pseudocódigo

Pseudocódigo 1 – BISEC()	229
Pseudocódigo 2 – FALSAPOS()	229
Pseudocódigo 3 – NEWGRAPH()	230
Pseudocódigo 4 – SECANTE()	231
Pseudocódigo 5 – NOLINEAL()	231
Pseudocódigo 6 – GAUSSLINE()	232
Pseudocódigo 7 – SIMPSOM13()	233
Pseudocódigo 8 – TRAPCOMP()	234
Pseudocódigo 9 – REGLINEAL()	234
Pseudocódigo 10- REG_NO_LINEAL()	235
Pseudocódigo 11 – INTER_LINEAL()	236
Pseudocódigo 12 – INTER_CUADRADA()	237
Pseudocódigo 13 – INTER_NEWTON()	238
Pseudocódigo 14 – INTER_LAGRANGE()	238
Pseudocódigo 15 – DER_CENTRADA()	239
Pseudocódigo 16 – DER_ADELANTE()	239
Pseudocódigo 17 – DER_ATRAS()	240
Pseudocódigo 18 – ZCAL()	240
Pseudocódigo 19 – HRZ()	240
Pseudocódigo 20 – SRZ()	241
Pseudocódigo 21 – PEOS()	242
Pseudocódigo 22 – HRB()	242
Pseudocódigo 23 – SRB()	242

Pseudocódigo 24 – BTR().....	242
Pseudocódigo 25 – HRG().....	243
Pseudocódigo 26 – SRG().....	243
Pseudocódigo 27 – ZGEN().....	243
Pseudocódigo 28 – HCPI()	243
Pseudocódigo 29 – SCPI().....	243
Pseudocódigo 30 – HEVAP()	244
Pseudocódigo 31 – PHIB()	244
Pseudocódigo 32 – ANTOINE().....	245
Pseudocódigo 33 – WILSON().....	245
Pseudocódigo 34 – VANLAAR().....	246
Pseudocódigo 35 – MARGULES()	246
Pseudocódigo 36 – BUEBUJAP()	246
Pseudocódigo 37 – ROCIOP().....	247
Pseudocódigo 38 – BURBUJAT().....	249
Pseudocódigo 39 – ROCIOT().....	251
Pseudocódigo 40 – DESTILACION_MT ().....	254
Pseudocódigo 41 – GRAF_EQUILIBRIO).....	255
Pseudocódigo 42 – MICKLEY()	255
Pseudocódigo 43 – Datos()	256
Pseudocódigo 44 – err()	257
Pseudocódigo 45 – graficoerror()	257
Pseudocódigo 46 – PASO()	257
Pseudocódigo 47 – VECTOR()	258

INTRODUCCIÓN

La Ingeniería Química es, según la Institución de Ingenieros Químicos (IChemE), una de las principales ramas de la ingeniería que se encarga de transformar las materias primas en productos útiles de manera segura y rentable. Para ello, la ingeniería se apoya en las áreas de operaciones y procesos unitarios, las cuales son abordadas a lo largo de las diferentes asignaturas en la carrera de Ingeniería Química. Dado que los procesos industriales son complejos, los estudiantes deben tratar con problemas que sean lo más cercano a la realidad, por lo que es necesario abordarlos de manera sistemática.

En este sentido, es necesario aplicar metodologías que permitan al estudiante afrontar el problema desde una visión general, hasta un planteamiento específico según cada temática. Así mismo, es necesario apoyarse de herramientas de cálculo como lo métodos numéricos para la resolución de los problemas. Ejemplos de aplicación se encuentran en la obtención de raíces para las ecuaciones cúbicas de estado, regresiones lineales y no lineales para el modelamiento cinético de reacciones químicas, sistemas de ecuaciones lineales y no lineales en balances de materia y energía, como en el equilibrio químico, entre otros. Son muchos los ejemplos de aplicación de los métodos numéricos en el campo de la Ingeniería Química.

Junto con la aplicación de los métodos numéricos, se han utilizado herramientas computacionales derivadas de la computación científica, las cuales simplifican los cálculos iterativos de los métodos numéricos, permitiendo extenderse a procesos de simulación que modelan a los sistemas desde una perspectiva más real. Algunas herramientas computacionales como Scilab, Matlab, Python, Octave, calculadoras programables o Excel, son herramientas básicas para el modelamiento de los problemas que resuelven los estudiantes de Ingeniería Química. Por otra parte, sistemas como ASPEN HYSYS, ASPEN PLUS y COCO SIMULATOR permiten simular el comportamiento de sistemas más complejos.

Con base en lo anterior, es evidente la necesidad que los estudiantes de Ingeniería Química amplíen sus conocimientos en métodos numéricos y herramientas computacionales, así como la aplicación de metodologías para la resolución de problemas. Por ello, el presente trabajo de grado pretende entregar un documento que sirva de apoyo al aprendizaje de los estudiantes de Ingeniería Química e Ingeniería de Alimentos de la FIA – UES, con aplicación de la computación científica y metodologías para la resolución de problemas.

El trabajo se ha estructurado en cuatro capítulos. El primero de estos, titulado Definición del problema, da una visión más amplia de la necesidad de la aplicación de metodologías de resolución de problemas, así como de la aplicación de herramientas de cálculo. Así mismo, presenta algunas referencias bibliográficas en las cuales se han realizado estudios similares que apoyan la implementación de herramientas computacionales.

En el Capítulo 2, titulado Ingeniería Química y Computación Científica, se trata de exponer la Ingeniería Química, las áreas de aplicación, especialización y futuras tendencias en el campo. Por otra parte, se exponen los procesos y operaciones unitarias, y como están interrelacionadas en los procesos industriales. Aunado a esto, se presentan algunos de los problemas que los estudiantes de Ingeniería Química deben afrontar y como se les puede dar solución aplicando metodologías de resolución, métodos numéricos y herramientas computacionales.

La metodología de trabajo es expuesta en el Capítulo 3, titulado Metodología y Desarrollo del Proyecto, aquí se exponen los criterios para la selección de problemas, criterios para la validación de resultados y se presenta los problemas tipo seleccionados para su resolución. Así mismo, se presenta la metodología para la resolución de los problemas que ha sido desarrollada. Los problemas resueltos son expuestos por asignatura y previo a cada asignatura se exponen los modelos matemáticos relevantes para la resolución.

Finalmente, el Capítulo 4 expone los resultados y el análisis de éstos. Así mismo, se presenta la documentación de los programas elaborados, en forma de algoritmos, flujogramas y Pseudocódigo, para facilitar el entendimiento de los lectores.

1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

1.1 Planteamiento del problema

La Ingeniería Química es la rama de la ingeniería encargada de transformar la materia en productos útiles que se usan todos los días de una manera segura y rentable (ICChemE). Muchos de los procesos de manufactura química se pueden resumir en una única regla: *las reacciones químicas transforman la materia prima (químicos) en productos deseados (otros químicos)* [Matsoukas, 2013]

Esta transformación se hace a través de procesos y operaciones unitarias. Los *Procesos Unitarios* son los encargados de las transformaciones químicas de la materia, por lo que es necesario adquirir conocimientos en las áreas de las reacciones químicas y, en el modelamiento y diseño de reactores. Por otra parte, las *Operaciones Unitarias* transforman físicamente a la materia, esta transformación puede incluir cambios en la temperatura, forma y tamaño, separación de fases, entre otros, siendo necesario los conocimientos en el modelamiento y diseño de intercambiadores de calor, calderas, sedimentadores, filtros, etc.

En base a ello, los estudiantes de ingeniería química son formados en múltiples áreas para satisfacer la creciente demanda en la industria química. En muchos casos, esta formación requiere la resolución de problemas con una gran cantidad de información, lo que implica la realización de cálculos que pueden ser largos y tediosos de realizar manualmente. Por lo cual, es necesario acudir a metodologías para resolver sistemáticamente estos problemas, simplificando los esfuerzos manuales y aumentando la eficiencia en la solución de los mismos.

De la mano de las metodologías de resolución de problemas va acompañada la computación científica, simplificando aún más los cálculos manuales y permitiendo extender a cálculos más complejos. La computación científica proporciona un conjunto de herramientas, técnicas y teorías para la resolución de problemas ingenieriles aplicando modelos matemáticos (Golub & Ortega, 1992). Estos modelos matemáticos son de gran utilidad en Ingeniería Química pues proporcionan una aproximación a los valores reales. Herramientas de computación científica como Scilab y las calculadoras programables permiten resolver cálculos complejos mediante el uso de metodologías de resolución de problemas. Así mismo, otras herramientas como Excel permiten tratar grandes cantidades de datos y analizarlos mediante diferentes funciones incorporadas.

Dado lo anterior, el presente trabajo de investigación proporciona una base metodológica para la resolución integral de problemas en las áreas de operaciones y procesos unitarios de Ingeniería Química en la Universidad de El Salvador. Estos problemas son tratados mediante algoritmos que luego son utilizados en conjunto con herramientas de computación científica como Scilab, TI – Basic y Excel, para mostrar su aplicación a la ingeniería química y como los cálculos pueden ser simplificados mediante su uso.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Desarrollar la solución de problemas de Ingeniería Química relativos a las áreas de operaciones y procesos unitarios haciendo uso de metodologías de análisis que conlleven a convertir dichos problemas en enunciados matemáticos y a partir de los mismos, ejecutar las soluciones y obtener información útil haciendo uso de herramientas de computación científica.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Aplicar el proceso investigativo para plantear estructurada y coherentemente un problema de las áreas de procesos y operaciones unitarias, facilitando su modelaje matemático.
2. Desarrollar algoritmos que estructuren el proceso de solución de los problemas y que permitan facilitar la búsqueda de soluciones eficientes y eficaces de los mismos.
3. Desarrollar programas, mediante el uso de lenguajes de programación “Open Access” y hojas de cálculo, que permitan desarrollar los cálculos correspondientes, en función del algoritmo de solución planteado.
4. Aplicar procedimientos de verificación de los programas desarrollados y probar la fiabilidad de funcionamiento de los mismos.

1.3 Alcances y limitaciones

1.3.1 Alcances

1. Se planteará de forma estructurada y coherentemente un problema de las áreas de procesos y operaciones unitarias, facilitando su modelaje matemático mediante la aplicación de metodologías de análisis de problemas.
2. Se estructurará un proceso de solución eficiente y eficaz de problemas mediante la aplicación sistemática de algoritmos en base a los problemas tipo seleccionados.
3. Se elaborará un conjunto de diagramas de flujo que muestren la resolución sistemática a los problemas basado en los algoritmos planteados.
4. Mediante la aplicación de Scilab, TI – Basic y Excel, se desarrollarán un conjunto de rutinas basados en los algoritmos planteados que dan solución a los problemas tipo seleccionados.
5. Se elaborarán procesos para la determinación de errores sintácticos en los programas desarrollados.
6. Utilizando los problemas tipo seleccionados, se compararán las respuestas obtenidas por los programas, estableciendo un error mínimo aceptable.

1.3.2 Limitaciones

1. Para la elaboración de programas que faciliten los cálculos requeridos para el desarrollo de los problemas se usará software de programación de acceso libre como Scilab. Así también se usarán hojas de cálculo como Excel o libre office y calculadoras programables.
2. Se usarán metodologías de solución de problemas desarrolladas específicamente para el análisis de problemas de Ingeniería.
3. Los problemas a resolver serán seleccionados de acuerdo al cumplimiento criterios basados en los objetivos de aprendizaje de las diferentes áreas dentro del pensum de Ingeniería Química.

1.4 Justificación

El planteamiento estructurado y coherente de problemas en las áreas de procesos y operaciones unitarias facilitan el entendimiento, modelaje matemático y la resolución eficiente de los mismos. Esto se logra mediante metodologías para la resolución de problemas y herramientas de computación científica.

Es por esto que el Ingeniero Químico debe contar con las herramientas adecuadas que faciliten los cálculos a la hora de resolver problemas, principalmente en las áreas de la carrera que requieren de cálculos complejos como son Balance de Materia y Energía (BME-115), Operaciones Unitaria I (OPU-115), Operaciones Unitarias II (OPU-215), Operaciones Unitarias III (OPU-315), Termodinámica Química I (TQI-115), Termodinámica Química II (TQI-215), Procesos de Separación y de Manejo de Sólidos (PSM-115) e Ingeniería de las Reacciones Químicas (IRQ-115). La elección de éstas es debido a que en ellas es donde la aplicación de metodologías de resolución de problemas y la aplicación de herramientas computacionales toma mayor relevancia.

En este mismo sentido, los programas a utilizar para el desarrollo y solución de problemas son Scilab 6.1.0, TI-Basic y Excel. Este conjunto ha sido seleccionado debido a experiencias personales de los autores, su facilidad y conocimientos adquiridos por la mayoría de los estudiantes en materias como Balance de Materia y Energía (BME-115), Termodinámica Química I (TQI-115) y Termodinámica Química II (TQI-215).

La combinación de metodologías de resolución de problemas y herramientas de computación científica permitirán entregar un documento que sirva de apoyo al aprendizaje de los estudiantes de Ingeniería Química e Ingeniería de Alimentos de la FIA – UES.

1.5 Antecedentes

Los estudiantes de ingeniería química deben enfrentarse a cálculos en las áreas de operaciones y procesos unitarios, dichos cálculos pueden llegar a ser complejos sino se les trata de forma sistemática. El uso de metodologías para la resolución de problemas y la aplicación de herramientas computacionales permiten resolver los problemas de manera más eficiente y eficaz.

En vista a esta necesidad, se han realizado estudios a nivel de la Universidad de El Salvador con énfasis en la aplicación de herramientas de computación científica.

Avelar (2005) desarrolla un conjunto de módulos de simulación de procesos en Ingeniería Química, integrando procesos como plantas de potencia, refrigeración por absorción de amoníaco, procesos de equilibrio de fase y módulos para la simulación de Ingeniería de las Reacciones Químicas, aplicando una metodología de Aprendizaje Basado en Problemas (APB).

Zura (2017) presenta el desarrollo de rutinas escritas en herramientas de computación científica como Scilab 5.5.2 y Python 3.5.2, con el fin de resolver un conjunto de problemas relacionados a las asignaturas de Termodinámica Química I y II (TQI – 115, TQI – 215) y Operaciones Unitarias I y III (OPU – 115, OPU – 315) de la carrera de Ingeniería Química (Plan de Estudios 1998). Castillo, Ramírez, y Sigüenza (2019) presentan el modelamiento y simulación de procesos de transferencia de masa en ingeniería química utilizando la herramienta de Scilab.

Por último, Peraza y Rodríguez (2022) realizan un condensado de la teoría básica para la materia de Termodinámica Química II (TQI – 215) para desarrollar una herramienta computacional denominada “TQI215”, escrita en el entorno de desarrollo de Netbeans para Java. En esta herramienta, se plasman todos los conceptos de la materia TQI – 215, estableciendo un conjunto de métodos numéricos hasta el equilibrio de las reacciones químicas.

Ya se han mencionado algunas herramientas computacionales que permiten desarrollar rutinas para resolver problemas de operaciones y procesos unitarios. Tales herramientas son Scilab 6.1.0, Python 3.19 y Java. Estas herramientas presentan la ventaja de ser de software libre, lo que presenta una ventaja ante otros. Matlab® es una excelente herramienta para la computación científica, pero para ella se requiere una inversión que dificulta su adquisición.

Otro entorno computacional es el lenguaje de TI – Basic de Texas Instrument. Este lenguaje de programación se obtiene al comprar la licencia para el uso de la calculadora programable TI Nspire

CAS en sus diferentes versiones. Esta calculadora empieza a utilizarse desde la materia de Balance de Materia y Energía (BME – 115) y muchos estudiantes la adquieren para este propósito. El uso de esta toma relevancia a partir de Termodinámica Química I (TQI – 115) donde mediante el lenguaje de programación TI – Basic, se desarrollan los programas para caracterizar el comportamiento $PVTn$ de las sustancias puras (líquido comprimido, líquido y vapor saturado, y vapor sobrecalentado). Así mismo, en Termodinámica Química II (TQI – 215) se utiliza principalmente para el área de métodos numéricos en la solución de derivadas e integrales numéricas.

Excel presenta un entorno amigable para manejar cantidades grandes de datos, el conjunto de funciones que contiene permite realizar análisis estadísticos y representar datos gráficamente. También, Excel cuenta con el lenguaje de Microsoft, Visual Basic for Applications (VBA) que es de gran utilidad para realizar consultas a bases de datos hechas en Excel. Así mismo es posible resolver sistemas de ecuaciones no lineales mediante la función Solver o Buscar Objetivo.

2. INGENIERÍA QUÍMICA Y COMPUTACIÓN CIENTÍFICA

El presente capítulo expone un condensado de la información relevante para el entendimiento del proceso de trabajo. Inicialmente se da una perspectiva de la ingeniería química y sus áreas de aplicación, así como la ingeniería química en la Universidad del Salvador. Se describen las operaciones y procesos unitarios, así como su aplicación conjunta en los procesos industriales. Posteriormente se definen y clasifican los problemas, a qué tipo de problemas se afronta un estudiante de ingeniería química y que herramientas y metodologías puede utilizar para darles solución.

2.1 Áreas de aplicación, especialización y tendencias

Aunque el Ingeniero Químico debe poseer un conocimiento casi perfecto de la química aplicada, no se debe olvidar que su misión fundamental es la de adecuar, construir y mantener una serie de equipos para la realización de ciertas operaciones industriales. Esta frase la dijo George Edward Davis (1850-1907) quien es considerado el padre de la Ingeniería Química, reflejando la esencia de la Ingeniería Química y su importancia en la industria. La Ingeniería Química nace por la necesidad de contar con personas especializadas en el diseño y operación de plantas en las que se aplicaran procesos de transformación física y química de materias primas (Picado y Espinosa, 2021).

Actualmente, la Institución de Ingenieros Químicos (IChemE por sus siglas en inglés, Institution of Chemical Engineers) define a la Ingeniería Química como la *rama de la ingeniería encargada de transformar la materia en productos útiles que se usan todos los días de una manera segura y rentable*. Los ingenieros químicos son formados en distintas áreas para satisfacer la creciente demanda de la industria química. Ramírez, Zartha, Arango, y Orozco (2016) presentan un condensado de las áreas de aplicación en Ingeniería Química, este condensado es presentado en la Tabla 2.1.

Los mismos autores presentan un conjunto de áreas de aplicación necesarias que se deben tomar en cuenta para ingeniería química en 2025, entre estas están: materiales nanoestructurados, simulación molecular, materiales metálicos, ciencias de las superficies, modelación, simulación y optimización de procesos. Así mismo, resaltan que el ingeniero químico debe tomar decisiones y dar respuesta a desafíos en tiempo real con ayuda de herramientas computacionales. Otros estudios muestran que los perfiles de los ingenieros químicos no se bastan únicamente con sus habilidades

teóricas/prácticas, Bienzobas & Barderas (2010) señalan que un ingeniero químico debe tener: 1) competencias instrumentales: habilidades cognitivas, metodológicas, tecnológicas y lingüísticas; 2) competencias interpersonales: capacidades individuales y destrezas sociales y 3) competencias sistemáticas: destrezas y habilidades del individuo relativas al manejo de sistemas complejos.

Tabla 2.1 - Condensado de áreas de aplicación y especialización en ingeniería química.

Área	Subáreas	Aplicación
Tecnologías	Computación científica y métodos numéricos	<ul style="list-style-type: none"> • Simulación computacional de fluido • Dimensionamiento de plantas • Realización de planos
	Diseño de plantas química mediante CAD	
	Simulación computacional	
Líneas de formación	Ciencia de los materiales	<ul style="list-style-type: none"> • Elección de materiales para diseño de reactores • Producción de plásticos biodegradables • Tratamiento de aguas residuales
	Materiales de la industria Forestal	
	Química Ambiental	
	Biotecnología	
	Química de alimentos	
Ingeniería de sistemas de procesos	Diseño y control de procesos	<ul style="list-style-type: none"> • Simulación de procesos • Control estadístico de procesos
	Estadística y diseño Experimental	
	Balances de procesos	
	Simulación de procesos	
Fenómenos de transporte y operaciones unitarias	Mecánica de fluidos	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos de destilación, fermentación, mezclado, sedimentación, filtración. • Diseño de intercambiadores de calor, intercambiadores iónicos, etc.
	Tecnología de partículas	
	Transferencia de calor	
	Transferencia de masa	
Fisicoquímica y termodinámica	Fisicoquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Caracterización termodinámica de sustancias.
	Termodinámica clásica	
	Termodinámica química	
Química e ingeniería de las reacciones	Química orgánica e inorgánica	<ul style="list-style-type: none"> • Caracterización de reacciones química. • Modelamiento de reactores y sistemas reaccionantes.
	Bioquímica	
	Química analítica	
	Ingeniería de las reacciones químicas	

Adaptado de Ramírez, Zartha, Arango, y Orozco (2016)

2.2 Ingeniería Química en la Universidad de El Salvador

La carrera de Ingeniería Química nace en la Universidad de El Salvador a partir de la carrera de Química Industrial. La oficialización del programa de Ingeniería Química tuvo lugar en 1970, introduciendo asignaturas como Cinética Química Aplicada y Transferencia de Masa, formándose la Escuela de Ingeniería Química. (www.fia.ues.edu.sv)

En la malla curricular de 1998 se cuentan con un conjunto de asignaturas en cuyo contenido temático se tratan temas de las áreas de procesos y operaciones unitarios. La Tabla 2.2 muestra una clasificación según las materias en las que se imparten áreas de proceso y operaciones unitarias. Este conjunto de materias pertenece a las ciencias propias de la Ingeniería Química, por lo que los problemas de cálculos en estas materias son más complejos.

Tabla 2.2 - Asignaturas en las que se imparten áreas de Procesos y Operaciones Unitarios.

Asignatura	Operación Unitaria	Proceso Unitarios
Balance de Materia y Energía	✓	✓
Operaciones Unitarias I	✓	
Operaciones Unitarias II	✓	
Operaciones Unitarias III	✓	
Termodinámica Química I	✓	✓
Termodinámica Química II	✓	✓
Ingeniería de las Reacciones Químicas		✓
Proceso de Separación y Manejo de Sólidos	✓	

Una descripción general de las asignaturas planteadas en la Tabla 2.2 se muestra a continuación.

a) Balance de Materia y Energía

Se muestra el papel del ingeniero químico en los procesos de balance de materia y energía. Estos balances pueden ser combinados, en presencia o no de reacciones químicas, así como en estado estable o inestable. Una dificultad en esta asignatura se presenta cuando se tiene un balance combinado en presencia de reacciones químicas, cuyos problemas deben ser analizados mediante integrales y, comúnmente, una de las variables de integración es la incógnita del problema.

b) Operaciones Unitarias I

Básicamente esta materia trata sobre la transferencia de momento y mecánica de fluidos. Se dan los principios básicos para el cálculo y diseño de equipo y sistemas de tuberías. Para el cálculo y diseño es necesario aplicar procesos iterativos para obtener pérdidas y caudales. Lo mismo sucede en el diseño de sistemas de tuberías, especialmente para sistemas múltiples.

c) Operaciones Unitarias II

Imparte los fundamentos de la transferencia de calor, aplicando la conducción, convección y radiaciones. Trata la transferencia de calor en fluidos con y sin cambio de fase.

d) Operaciones Unitarias III

Aplica los conocimientos de la transferencia de masa. Amplia algunos de las operaciones vistas en materias como balance de materia y energía, siendo estos: humidificación, secado, absorción, entre otros. Estos temas son tratados desde un punto de vista molecular. Muchos de los procesos utilizan gráficos que pueden ser generados mediante herramientas computacionales, simplificando el cálculo manual y errores de lectura.

e) Termodinámica Química I

Introducción a la termodinámica con aplicaciones a la ingeniería química. Uso de ecuaciones de estado para el cálculo del comportamiento PVT de sustancias puras. Aplicaciones de ciclos de potencias para la obtención de energía, análisis de eficiencia sistemas con bombas, turbinas, compresores, calderas y condensadores, así como ciclos de refrigeración. La computación científica juega un papel importante al momento de utilizar las ecuaciones de estado, dado que estas requieren procesos iterativos.

f) Termodinámica Química II

Amplia los conocimientos para el cálculo de propiedades volumétricas y energéticas para sustancias puras y mezclas. Así mismo, trata sobre el equilibrio químico de las reacciones. La aplicación de métodos iterativos para el cálculo de propiedades, como la aplicación de computación científica para generar bases de datos, son útiles en esta materia.

g) Ingeniería de las Reacciones Químicas

Esta asignatura permite al estudiante diseñar reactores químicos según las necesidades que se tengan. Para ello, es necesario conocer el orden de reacción y demás características de

la reacción. La aplicación de métodos estadísticos es de gran importancia para determinar el orden de reacción.

h) Procesos de Separación y Manejo de Sólidos

Procesos para reducir partículas, procesos de tamizados, sedimentación, cristalización, mezclado, entre otros son los temas tratados en esta asignatura.

2.3 Procesos y operaciones unitarias

Una forma de representar a la Ingeniería Química es mediante la siguiente expresión:

$$\text{Ingeniería Química} = \text{Proceso Unitarios} + \text{Operaciones Unitarias}$$

De manera general, los procesos unitarios son procesos en los que intervienen reacciones químicas. Por otra parte, las operaciones unitarias están basadas en leyes físicas y sus cambios radican en propiedades físicas. En todos los procesos químicos se ven involucrados procesos y operaciones unitarias, ya sea como sistemas independientes o simultáneos. Un claro ejemplo es el enfriamiento de un reactor en el que se lleva una reacción exotérmica (proceso unitario), el calor fluye del reactor a un conducto que transporta fluido. Tanto el intercambio de calor como el transporte de fluido son considerados operaciones unitarias (Shreve, 1856).

Las operaciones unitarias tienen una mayor cantidad de formulaciones en comparación con los procesos unitarios. Esta diferencia se debe a que las operaciones unitarias están bien definidas y estudiadas por las leyes de la física, en cambio, los procesos unitarios son más complejos debido al control de las reacciones químicas. Las siguientes secciones dan una idea más amplia de las operaciones y procesos unitarios.

2.3.1 Operaciones Unitarias

En el pasado solía estudiarse a los procesos industriales por separado, esto implicaba que se debía estudiar a los procesos dependiendo de la industria de aplicación. Sin embargo, en el pasar de los años, se logró identificar que muchos de estos procesos tienen operaciones y técnicas comunes, basados en los mismos principios fundamentales. La identificación de estos factores comunes ha permitido descomponer los procesos complejos en etapas físicas llamadas *operaciones unitarias*. [Geankoplis (1998), Badger y Banchero (1970)]

Lo anterior implica que las operaciones unitarias son independientes de la industria en que se utilizan. Las operaciones unitarias estudian principalmente la transferencia y los cambios de energía,

la transferencia y los cambios de materiales que se llevan a cabo por medios físicos, pero también por medios fisicoquímicos. (Geankoplis, 1998)

Como ya se mencionó, las operaciones unitarias están basadas en leyes de la física, por lo que su estudio se centra en los cambios físicos. Estas operaciones son estudiadas bajo dos modelos físicos, el primero se conoce como *etapa de equilibrio* y el segundo como *velocidad de transferencia*.

Según Geankoplis (1998), la etapa de equilibrio se ve involucrada en procesos por etapas y se basa en el equilibrio termodinámico. Cuando dos fases distintas se ponen en contacto íntimo, varios componentes de la mezcla se distribuyen entre las fases para alcanzar el equilibrio termodinámico a la salida, lo que requiere de suficiente tiempo de contacto. Es importante mencionar que no siempre se alcanza un equilibrio en el equipo real, pero los cálculos proporcionan una idea para el diseño de los equipos.

Por otro lado, Geankoplis (1998) también expone que la velocidad de transferencia toma relevancia en aquellas operaciones unitarias que involucran contacto continuo. La velocidad de transferencia es un parámetro importante para los cálculos y diseño de equipos. Matemáticamente este modelo se puede representar como

$$\frac{d\Gamma/dt}{A} = K \frac{d\Gamma/dv}{ds} \quad (2.1)$$

donde

$\frac{d\Gamma/dt}{A}$	Velocidad de transferencia por unidad de tiempo de la cantidad Γ (masa, calor momento) por unidad de área normal a la dirección de transferencia.
$\frac{d\Gamma/dv}{ds}$	Gradiente de Γ por unidad de volumen de fluido en la dirección de transferencia.
K	Constante de difusividad

Según Foust et al. (2006) los procesos fundamentales de transporte son:

1. Transferencia de momento lineal. Se presenta en los materiales en movimiento, como en operaciones unitarias de flujo de fluidos, sedimentación y mezclado.

2. Transferencia de calor. Es la transferencia de calor que pasa de un lugar a otro, se presenta en operaciones unitarias de transferencia de calor, secado, evaporación, destilación, entre otras.
3. Transferencia de masa. Se transfiere masa de una fase a otra fase diferente. El mecanismo básico es el mismo, ya sea en fase gaseosa, sólida o líquida, presente en procesos de destilación, absorción, extracción líquido-líquido, separación por membranas, adsorción y lixiviación.

La ecuación 2.1 se expresa para cada una de estas formas de transporte según las ecuaciones 2.2

Transferencia de momento lineal:

$$\tau = -\mu \left(\frac{dv}{dy} \right)$$

Transferencia de calor:

$$q = -k \left(\frac{dT}{dy} \right) \quad (2.2)$$

Transferencia de masa:

$$j = -D_{ab} \left(\frac{dC}{dy} \right)$$

Shreve (1956) lista un conjunto de operaciones unitarias mostradas en la Tabla 2.3. Es claro que en algunas de estas operaciones intervienen una o tres de las operaciones de transferencia. Así, la transferencia de masa se presenta en el secado, absorción, destilación y cristalización. La transferencia de calor es común al secado, la destilación, la evaporación, entre otros. Las Tablas 2 y 3 de la referencia Shreve (1956) establecen la aplicación industrial y el equipo empleado para la realización de estas operaciones unitarias.

Para concluir, es importante mencionar que el manejo y transporte de sólidos forma parte de una operación unitaria, sin embargo, estas se estudian dentro del área conocida como Procesos de Separación y Manejo de Sólidos.

Tabla 2.3 - Proceso y Operaciones Unitarias comunes.

Operaciones unitarias	Procesos unitarios
1. Dinámica de fluidos	1. Combustión
2. Transferencia de calor	2. Oxidación
3. Evaporación	3. Neutralización
4. Humidificación	4. Formación de silicatos
5. Absorción de gas	5. Cuantización
6. Extracción por solvente	6. Electrolisis
7. Adsorción	7. Doble descomposición
8. Destilación y sublimación	8. Calcinación, deshidratación
9. Secado	9. Nitración
10. Mezclado	10. Esterificación
11. Sedimentación, fluidificación	11. Reducción
12. Filtración	12. Amonólisis
13. Cribado	13. Halogenación
14. Cristalización, extracción	14. Sulfonación
15. Centrifugación	15. Hidrolisis, hidratación
16. Reducción/aumento de tamaño	16. Hidrogenación
17. Manipulación de materiales	17. Alquilación
	18. Condensación
	19. Polimerización
	20. Diasotización y acoplamiento
	21. Fermentación
	22. Pirolisis, cracking
	23. Aromatización
	24. Isomerización
	25. Hidroformilación
	26. Intercambio iónico

Adaptado de Shreve (1956)

2.3.2 Procesos Unitarios

Como ya se mencionó, los procesos unitarios son procesos en los que intervienen reacciones químicas, por lo que las transformaciones son basadas en esta naturaleza. Se han clasificado un conjunto de procesos unitarios basados en el tipo de reacción, esto se muestra en la Tabla 2.3.

Los procesos unitarios se estudian bajo la Ingeniería de las Reacciones Químicas. La aplicación de los procesos unitarios en las industrias que conllevan transformaciones químicas es de gran importancia en la economía, se deben diseñar sistemas que permitan tener conversiones o rendimientos altos o moderados (Levenspiel, 2004)

Los procesos unitarios se pueden entender como se muestra en la Figura 2.1, se puede apreciar que el proceso unitario se rige por el modelo de contacto y la cinética. En el modelo de contacto pueden intervenir operaciones unitarias, por otra parte, la cinética representa la velocidad a la que ocurren las transformaciones, y depende de la clasificación de reacción y las condiciones en que se dan (Levenspiel, 2004). La Tabla 2.4 muestra la clasificación de reacciones y sus aplicaciones en los procesos unitarios.

En el diseño de equipos para procesos unitarios, se utiliza una expresión que relaciona las etapas que rigen el sistema, esta expresión se conoce como *ecuación de diseño* y se representa como:

$$\text{Salida} = f(\text{entrada}, \text{cinética}, \text{modelo de contacto}) \quad (2.3)$$

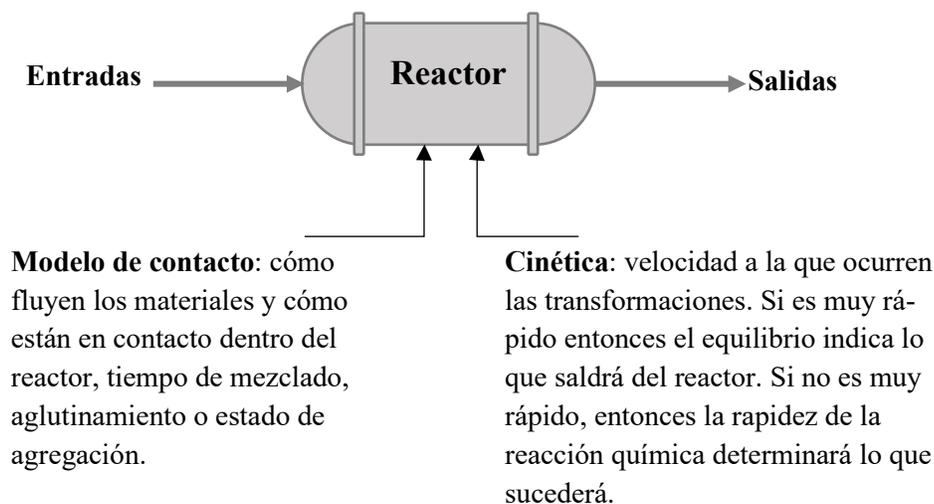


Figura 2.1 - Información necesaria para el modelamiento de un proceso unitario. Adaptado de Levenspiel (2004)

Tabla 2.4 - Clasificación de las reacciones en los procesos unitarios.

	No catalíticas	Catalíticas
Homogéneas (una sola fase)	Mayoría de reacciones en fase gaseosa	Mayoría de reacciones en fase líquida
<i>Sin distinción</i>	Reacciones rápidas como la combustión de una llama	Reacciones en sistemas coloidales Reacciones enzimáticas y microbiana
Heterogéneas (más de dos fases)	Quemado de carbón Tostación de menas Ataque de sólidos por ácidos Absorción gas-líquido con reacción Reducción de mena de hierro a hierro y acero	Síntesis de amoníaco Oxidación de amoníaco a ácido nítrico Craqueo de petróleo crudo Oxidación de SO ₂ a SO ₃ .

Adaptado de Levenspiel (2004)

La Figura 2.2 y Figura 2.3 muestran un ejemplo de la combinación de operaciones y procesos unitarios en la industria. La Figura 2.2 muestra el procesamiento de las materias primas A y B en un reactor para producir un producto de interés P. Dentro de este reactor se produce un subproducto U de no interés que debe ser separado de la corriente del producto P. El proceso de separación puede ser un proceso pequeño con tecnología básica, o de gran tamaño y tecnología más avanzada como la Figura 2.3.

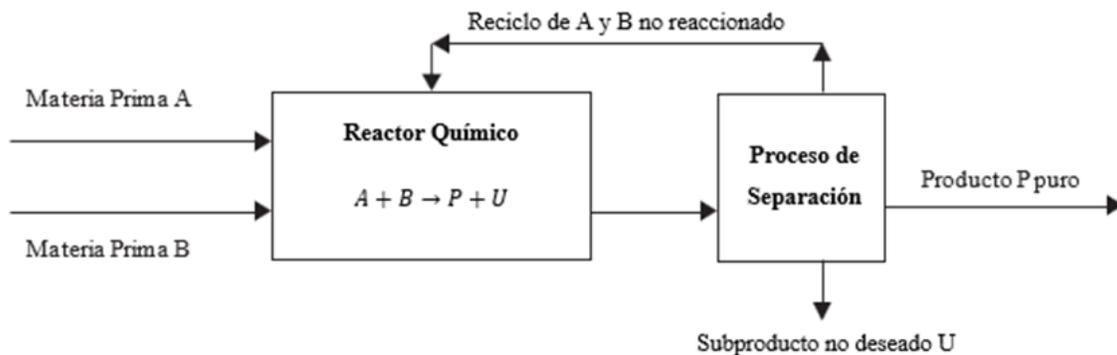


Figura 2.2 - Esquema general de un proceso en la industria química. Adaptado de Matsoukas (2013).

La corriente del efluente, que puede ser un líquido, contiene a los productos de la reacción como cualquier residuo de materia prima no reaccionado, combinado con otros subproductos de no interés. Esta corriente se bombea fuera del reactor a un intercambiador de calor, donde es llevada a ebullición (Figura 2.3). La mezcla vapor/líquido se introduce en un tanque que recoge el vapor en la parte superior y el líquido en la parte inferior. Las corrientes que salen de este tanque finalmente se enfrían y son enviados a una siguiente etapa del proceso (Matsoukas, 2013)

Este ejemplo muestra la aplicación principal de alguna de las operaciones unitarias mostradas en la Tabla 2.3. Así mismo, la reacción que procede dentro del reactor puede ser representada por alguna de las reacciones mostradas en la misma tabla. Es aquí donde radica la importancia de la Ingeniería Química, el poder combinar óptima y económicamente las operaciones y procesos unitarios en la industria química.

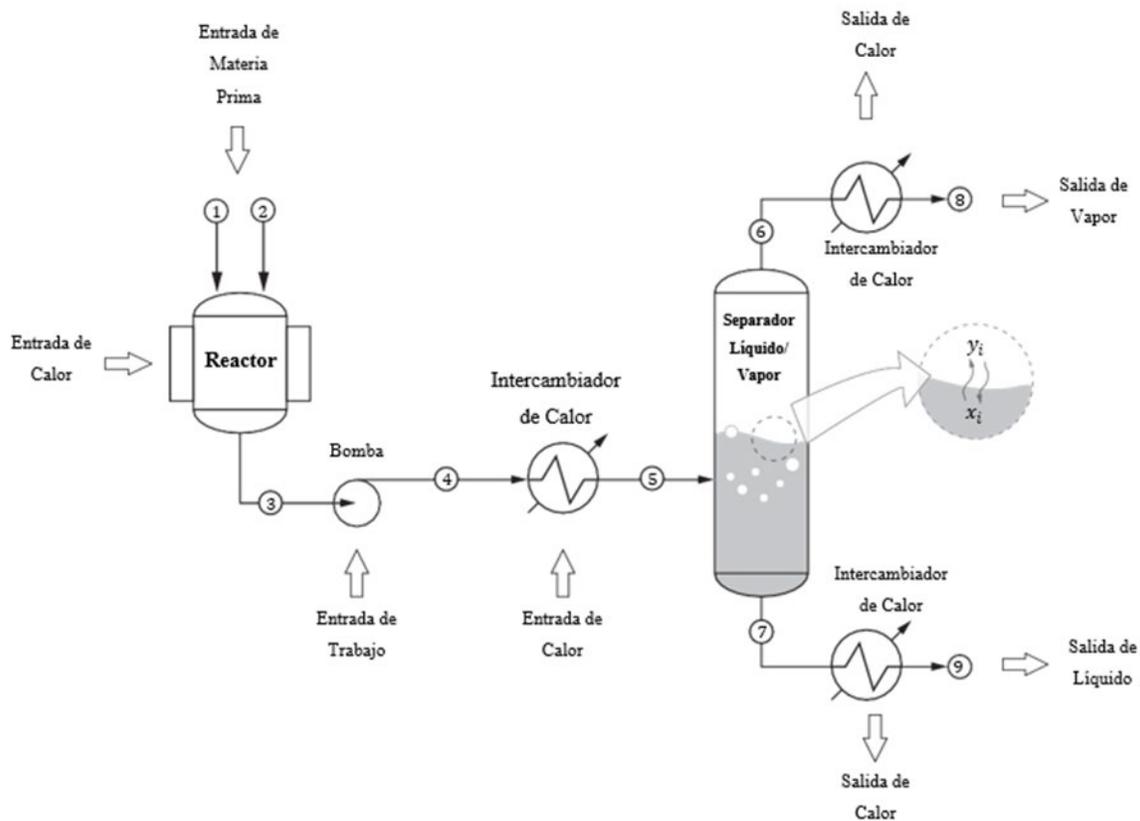


Figura 2.3 - Esquema de proceso químico que involucra operaciones y procesos unitarios. Adaptado de Matsoukas (2013)

2.4 Problemas que afronta un estudiante de ingeniería química

Los estudiantes de ingeniería química, como en otras ingenierías, son preparados para enfrentar los retos en la industria de procesos, estos retos incluyen: identificación y corrección de fallas en los procesos, diseño de mejores programas y procedimientos de operación, búsqueda de sistemas para mejorar la seguridad o confiabilidad de la planta, y selección de nuevas condiciones de operación que se adapten a cambios en las condiciones de alimentación, necesidades del producto o características de funcionamiento del equipo, además del diseño e implementación de los sistemas de operación. (Etter, 1997)

Para esto, es necesario que el estudiante de ingeniería química se forme en capacidades y habilidades de conocimiento sobre operaciones químicas y físicas de los procesos, interpretación de datos de operación, selección adecuada de variables que deberán medirse, así como de habilidad para hacer los cálculos de ingeniería que permitan deducir los valores de las variables de proceso no accesibles, o predecir el diseño y funcionamiento de la planta. (Badger y Banchemo, 1970)

La formación de estas habilidades requiere el estudio de teoría y la practica mediante la resolución de problemas en las aulas de clases. Los estudiantes de ingeniería química son formados en áreas diferenciadas de la ingeniería química que engloban lo mencionado en párrafos anteriores. Estas áreas son mostradas en la Tabla 2.5, donde se muestran las áreas de conocimiento, asignaturas relacionadas y problemas de cálculos comunes.

Comúnmente a estos problemas de cálculos se asocian técnicas que requieren la solución de sistemas de ecuaciones grandes, no linealidades y geometrías que de forma analítica resultan complejas. La Tabla 2.6 muestra los principales campos de estudio requeridos para la resolución de problemas en ingeniería química, dichos campos son parte de las ciencias básicas de la ingeniería, como la Matemática y la Física.

Tabla 2.5 - Áreas de conocimiento, asignaturas relacionadas y problemas comunes en Ingeniería Química a nivel de pregrado.

Área de conocimiento	Asignatura	Problemas de cálculo
Fisicoquímica	Fisicoquímica I	Propiedades críticas de las sustancias Calorimetría Entalpia normal de reacción y formación
	Fisicoquímica II	Soluciones y propiedades coligativas Equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido
Balance de Materia y Energía	Balance de Materia y Energía	Reactivo exceso, limitante; rendimiento y selectividad de reacciones químicas Balance de materia y energía con y sin reacciones químicas
Operaciones Unitarias	Operaciones Unitarias de Transporte y Manejo de Fluidos	Cálculo de pérdidas de flujo en tuberías Flujo en sistemas simples y múltiples de tuberías Sistemas de bombeo
	Operaciones Unitarias de Transporte de Calor	Coefficientes de transferencia de calor Diseño de intercambiadores de calor Evaporadores de simple y múltiple efecto
	Operaciones Unitarias de Transporte de Masa	Difusión de gases, líquidos y sólidos Psicrometría Absorción de gases, secado y destilación
Termodinámica	Termodinámica Química I	Volumen a partir de ecuaciones de estado para sustancias puras Eficiencia en sistemas de potencia y refrigeración
	Termodinámica Química II	Cálculos de propiedades energéticas Cálculos de fugacidad y actividad Equilibrio líquido-vapor
Manejo y Separación de Sólidos	Procesos de Separación y Manejo de Sólidos	Velocidad de sedimentación Sistemas de transporte de partículas sólidas
Fenómenos de Corrosión	Principios de Electroquímica y Corrosión	Solubilidad y Producto iónico Conductividad Velocidad de corrosión
Ingeniería de las Reacciones Químicas	Ingeniería de las Reacciones Químicas	Orden de reacción Diseño de reactores ideales
Análisis Químico	Química Analítica	Análisis volumétricos y gravimétricos Neutralización ácido-base
	Análisis Instrumental	Uso de instrumentos de análisis químico

Continua...

Tabla 2.5 - Áreas de conocimiento, asignaturas relacionadas y problemas comunes en Ingeniería Química. (Continuación)

Área de conocimiento	Asignatura	Problemas de calculo
Ciencias Químicas Básicas	Química General	Concentraciones Equilibrio químico Cálculos estequiométricos
	Química Orgánica	Mecanismos de reacción; Nomenclatura
	Química Inorgánica	Mecánica ondulatoria y teoría cuántica Energía de ionización y electronegatividad Celdas unitarias

Tabla 2.6 - Campos de estudio y su aplicación en la Ingeniería Química.

Campo de estudio	Aplicación
Raíces de ecuaciones	<ul style="list-style-type: none"> • Volumen a partir de ecuaciones cubicas de estado • Factor de fricción de Darcy • Concentraciones en el equilibrio químico
Sistemas de ecuaciones Lineales	<ul style="list-style-type: none"> • Balance de masa en estado estable por método de grado de avance • Sistema de reactores en estado estacionario • Balance de ecuaciones químicas
Sistema de ecuaciones no Lineales	<ul style="list-style-type: none"> • Concentraciones en el equilibrio para n reacciones químicas • Circulación de fluido en red de tuberías • Temperatura de llama (calderas)
Optimización	<ul style="list-style-type: none"> • Diseño de tanques al menor costo • Diámetro óptimo-económico en tuberías
Ajuste de curvas	<ul style="list-style-type: none"> • Orden de reacción y constante cinética por métodos estadísticos • Correlación de los coeficientes de actividad de una mezcla binaria utilizando la ecuación de Margules • Parametrización para correlación de la capacidad calorífica
Integración	<ul style="list-style-type: none"> • Cálculo de propiedades energéticas • Orden de reacción y constante cinética • Volumen de reactor a partir de datos tabulados

Continúa...

Tabla 2.6 - Campos de estudio y su aplicación en la Ingeniería Química. (Continuación)

Campo de estudio	Aplicación
Derivación	<ul style="list-style-type: none">• Relaciones termodinámicas• Velocidades de reacción• Establecer concentración de reactantes y productos
Ecuaciones diferenciales Ordinarias	<ul style="list-style-type: none">• Ecuaciones cinéticas de reacción• Perfil de conversión y temperatura en un Reactor de Flujo Pistón• Flujo de fluidos No-Newtonianos• Tiempo de vaciado de tanques
Ecuaciones diferenciales Parciales	<ul style="list-style-type: none">• Solución de las ecuaciones de Navier-Stokes• Perfil de temperatura en la pared de un horno• Enfriamiento de una esfera

2.5 Resolución integral de problemas

2.5.1 Definición y tipos de problema

La resolución de problemas es parte fundamental de los cursos de ingeniería, así como de otras áreas. Por tanto, es importante tener una estrategia consistente para resolver problemas. Esta estrategia debe ser general para funcionar en todas las áreas distintas, evitando aprender una técnica para dar solución a los problemas de cada área. (Etter, 1997)

Un problema se puede considerar como una brecha entre cierta información inicial (estado inicial) y la información deseada (estado deseado). La resolución de problemas es la actividad de cerrar la brecha entre estos dos estados (Himmelblau, 1997). De manera general, un problema se puede clasificar como (1) abiertos o (2) cerrados. Los problemas abiertos son aquellos que no están bien planteados o tienen múltiples soluciones, por otra parte, los problemas cerrados están bien planteados y tienen una única solución.

Chidambaram (2018) clasifica en tres tipos a los problemas para cualquier tipo de sistema, estos son:

- 1) Problemas de síntesis o de diseño. En estos problemas se conocen las entradas y salidas del sistema y se requiere diseñar el sistema.
- 2) Problemas de análisis o de predicción. Se requiere determinar la salida conocidos el sistema y la entrada.

- 3) Compensación o problemas de control. Encontrar la entrada conocidos el sistema y la salida.

La habilidad de resolver problemas de análisis permite resolver los otros dos tipos de problemas (diseño y control) mediante una reformulación de los problemas de análisis.

2.5.2 Metodologías para la resolución de problemas

Himmelblau (1997) menciona que, para resolver un problema, se requiere habilidades en:

- 1) Formular preguntas específicas a partir de problemas especificados vagamente
- 2) Seleccionar estrategias de resolución de problemas efectivas
- 3) Decidir cuándo bastará una estimación en lugar de una respuesta exacta
- 4) Usar tablas, gráficos, hojas de cálculo, calculadoras y computadoras para organizar, obtener e interpretar los resultados de la resolución de problemas
- 5) Estimar ordenes de magnitud para evaluar respuestas

Para desarrollar estas habilidades es necesario contar con: (1) metodologías para la resolución de problemas, (2) herramientas computacionales y (3) fuentes de información para recolección de datos.

La resolución de problemas implica poder aplicar los principios teóricos, fórmulas y leyes efectivamente, y no solo la sustitución rutinaria de datos en la fórmula apropiada. Una metodología adecuada para resolver problemas será aquella que implique el razonamiento lógico y permita inspeccionar las alternativas para obtener una solución (Himmelblau, 1997). En este sentido, algunos autores han propuesto algunas formas sistemáticas para resolver problemas manualmente, algunas de estas son mostradas en la Tabla 2.7.

Si bien todas las metodologías propuestas tienen mayor o menor cantidad de fases, las que tienen en común se centran en el mismo fin. La fase de análisis se puede desarrollar mediante las fases de definir y generar alternativas, siendo necesario hacerse preguntas sobre el problema tales como quién, qué, donde, cuando, por qué y cómo, para cada pregunta se debe determinar cuál es la situación, cual no es la situación, cual es la diferencia entre las situaciones y cuáles son las posibles causas de la diferencia.

Así mismo, en la fase de decisión se debe seleccionar la mejor alternativa para la solución del problema. Se debe tomar en cuenta el objetivo final del problema y las restricciones asociadas a la resolución. Himmelblau (1997) recomienda hacer una matriz donde en las cabeceras de las columnas se coloquen las opciones de resolución y en las filas las restricciones del problema. Cada opción se pondera arbitrariamente basado en las restricciones, seleccionando la opción con mayor puntuación.

Cuando se trata de problemas nuevos o abiertos, se puede utilizar una metodología de cinco pasos, estos son:

- 1) Entender el problema
- 2) Formular las opciones de solución
- 3) Considerar las restricciones
- 4) Ejecutar la estrategia de resolución de problemas
- 5) Evaluar el procedimiento y los resultados

Se debe de identificar los resultados que se desean obtener, esto es, identificar en que consiste el problema. Luego hay que definir el sistema, esto se puede realizar mediante un diagrama. Los resultados obtenidos deben ser presentados debidamente para que los interesados puedan entenderlos. En el caso de problemas largos, estos deben ser divididos en partes y atacar sistemáticamente parte por parte.

Previo a los avances de la computación, los problemas eran resueltos manualmente, lo que implicaba, según Chapra & Canale (2007):

- 1) Resolver problemas mediante métodos exactos o analíticos. Entre esto se encontraban aquellos que solo pueden aproximarse mediante modelos lineales, geometría simple de baja dimensión.
- 2) Utilizar soluciones gráficas. Representados como gráficos o nomogramas, aunque resultan útiles para problemas complejos, su aplicación resulta tediosa y sus resultados son imprecisos.
- 3) Aplicación de métodos numéricos. Estos resultaron ser buenas aproximaciones para la solución, sin embargo, muchos métodos requieren cálculos manuales lentos y tediosos, siendo en muchos casos inconsistentes sus resultados.

Con los avances en la computación, muchos problemas son resueltos mediante herramientas computacionales, autores como Gómez (2012), Martínez (2012) y Etter (1997) proponen una serie de pasos para resolver problemas aplicando herramientas computacionales, la Tabla 2.7 muestra las fases para estas propuestas. Es claro que, aunque un problema vaya a ser resuelto mediante una herramienta computacional, es necesario analizar el problema mediante una metodología general.

Independientemente de si el problema se va a resolver o no mediante herramientas computacionales, se deben plantear algoritmos que permitan el entendimiento y la resolución sistemática para el problema. Un *algoritmo* se puede definir como un procedimiento que describe, sin ambigüedad, una sucesión finita de pasos que hay que realizar en un orden preciso, desde la introducción de datos hasta la obtención de resultados.

La resolución de problemas planteados en forma de algoritmos se apoya de herramientas como diagramas de flujo, métodos numéricos, simuladores y fuentes de datos. Los diagramas de flujo son una herramienta muy útil para representar los algoritmos de manera visual. Así mismo, los métodos numéricos y simuladores permiten obtener respuestas cuando los problemas no se pueden resolver analítica o gráficamente. Finalmente, las fuentes de datos son importantes para la recolección de información adicional necesaria. El Flujograma 2.1 muestra una metodología sistemática para la resolución de problemas.

Tabla 2.7 - Metodologías para la resolución de problemas

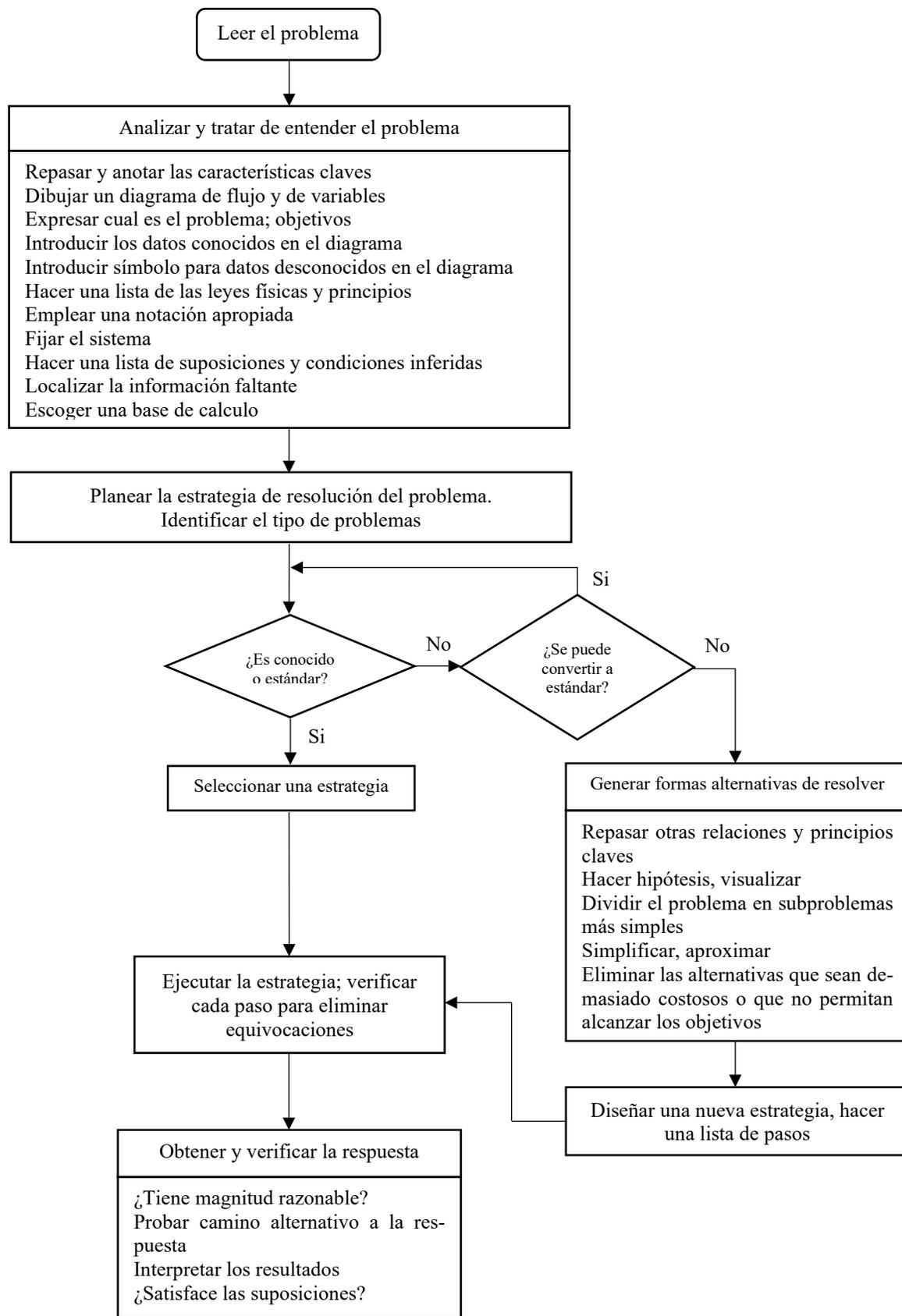
Tipo	Autor	Fases	Descripción
Manual ¹	<i>Kepner-Tregoe</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Analizar 2. Procedimiento de decisión 3. Identificar posibles trampas 	Se deben hacer preguntas acerca del problema, quién, qué, dónde, cuándo, por qué y cómo, que definan el problema, y proponer alternativas de resolución. Posteriormente se debe seleccionar la alternativa más conveniente y, a su vez, identificar posibles cálculos erróneos que interfieran en la solución.
	<i>Fogler y LeBlanc</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Definir 2. Generar alternativas 3. Elegir alternativa 4. Ejecutar 5. Evaluar 	Similar al anterior, en la fase definir y generar alternativas, se debe entender el problema y proponer formas para su resolución. Así mismo, se debe elegir la mejor alternativa y llevarla a cabo. Finalmente evaluar el resultado.
	<i>Polya</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Definir 2. Planear 3. Ejecutar 4. Retroalimentar 	Igual a las anteriores, pero incluye una fase de retroalimentación. Aquí se debe mirar el procedimiento, identificar fallos o establecer el desarrollo del problema como un prototipo para otros problemas similares.
	<i>McMaster y Woods</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Definir 2. Explorar 3. Planear 4. Actuar 5. Reflexionar 	
Computacional	<i>Etter (1997)</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Plantear el problema 2. Describir la información de entrada y salida 3. Resolver el problema a mano 4. Crear una solución computacional 5. Probar la solución 	Se debe preparar un enunciado claro y conciso del problema con el fin de evitar malentendidos. Así mismo, se debe describir la información que se da para resolver el problema y luego identificar los valores que se deben calcular, se pueden utilizar diagramas para tener una idea clara de la situación. En la solución manual se debe detallar el procedimiento de cálculo para facilitar su posterior resolución mediante una herramienta computacional.

Continúa...

Tabla 2.7 - Metodologías para la resolución de problemas (Continuación)

Tipo	Autor	Fases	Descripción
Computacional	<i>Martínez (2012)</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Definición 2. Análisis 3. Diseño 4. Codificación 5. Depuración 6. Documentación 	Definir en que consiste el problema: explicación, datos de entrada, salidas y formulas. Posteriormente plantearse que se debe hacer, planeando realizar la resolución en subtarear. Desarrollar el algoritmo y utilizar herramientas como diagramas de flujo, pseudocódigo, entre otros. Luego elaborar el programa, ejecutar y depurar, para finalmente documentar.
	<i>Gómez (2012)</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Análisis del problema 2. Diseño del algoritmo 3. Codificación 4. Compilación y ejecución 5. Verificación 6. Depuración 7. Mantenimiento 8. Documentación 	Se deben tomar en cuenta los requisitos especificados en el enunciado con el fin de poder diseñar adecuadamente el algoritmo. Teniendo el algoritmo, se procede a la elaboración del código que posteriormente se compilara, ejecutara y depurara. Finalmente se debe documentar para su posterior utilización.

¹*Adaptado de Himmelblau (1997)*



Flujograma 2.1 - Metodología general para la resolución de problemas. Adaptado de Himmelblau (1997)

2.5.3 Modelamiento matemático

Dentro de la elección de leyes y principios a utilizar en la resolución de un problema, es necesario establecer el o los modelos matemáticos a utilizar. Un *modelo matemático* es la representación de un sistema físico o de un proceso mediante ecuaciones matemáticas. Este es útil para diseñar, controlar, asegurar, modelar y evaluar un sistema o proceso. [Chidambaram (2012), Chapra y Canale (2007)]

El desarrollo de un modelo matemático requiere leyes generales y relaciones constitutivas (relación entre las variables termodinámicas y físicas de un sistema). Las leyes generales son las ecuaciones de conservación o balance de masa, momento y energía. Algunos de los términos o variables en la ecuación general de conservación se obtienen mediante una o varias ecuaciones constitutivas. Las ecuaciones matemáticas en este sentido son: ecuaciones algebraicas, ecuaciones diferenciales, ecuaciones diferenciales parciales, etc.

De manera general, un modelo se representa mediante una relación funcional de la forma

$$\text{Variable dependiente} = f(\text{variables independientes}, \text{parametros}, \text{funciones de fuerza})$$

donde la *variable dependiente* es una característica que refleja el comportamiento o estado del sistema; las *variables independientes* son dimensiones tales como tiempo y espacio, por la cuales se determina el comportamiento del sistema; los *parámetros* son el reflejo de las propiedades o la composición del sistema; y las *funciones de fuerza* son influencias externas que actúan sobre el sistema. Estas expresiones pueden ser simples relaciones algebraicas hasta un enorme y complicado grupo de ecuaciones diferenciales. (Chapra y Canale, 2007)

Algunos de los modelos conocidos en el campo de la ingeniería química son de naturaleza experimental y dependen en gran medida del fenómeno en consideración. Algunos ejemplos incluyen las leyes de Fourier de la conducción del calor, la ley de difusión de Fick para la difusión de una sustancia, las velocidades de reacción, las relaciones de equilibrio y la ecuación de estado, la ley de viscosidad de Newton, entre otros. (Chidambaram, 2012)

Antes de formular el modelo matemático, es importante seleccionar el límite del sistema, el cual define al sistema en relación con su entorno. Todos los fenómenos significativos contenidos dentro

de este límite deben incluirse en el modelo. Según Chidambaram (2012), los modelos derivados a partir de principios fisicoquímicos usualmente se basan en el concepto general de balance:

$$\begin{bmatrix} \text{acumulacion} \\ \text{dentro del} \\ \text{sistema} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{transporte neto} \\ \text{a traves los limites} \\ \text{del sistema} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{generacion neta} \\ \text{dentro del} \\ \text{sistema} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

A partir de este modelo general, se puede balancear la masa, la energía y el momento, así como la entropía y otras cantidades. Algunos ejemplos de balances son:

- 1) Balance de masa total: describe la masa total en un sistema, solo puede haber una ecuación de balance de masa total y el termino de generación neta es cero, lo que significa que la masa es una cantidad conservada.
- 2) Balance por especies (componentes o material): la mayoría de los sistemas de ingeniería química contienen más de un componente. A diferencia de la masa total, los componentes o especies no siempre se conservan; pueden generarse o consumirse debido a reacciones químicas. Un sistema de N componentes tendrá N ecuaciones de balance. Como las ecuaciones de balance de especies y el balance total están relacionados, las $N - 1$ ecuaciones de balance de especies y el balance de masa global son suficientes para describir completamente el flujo de masa en el sistema.
- 3) Balance de energía total (ET): aquí se incluyen los tipos de energía cinética (K), potencial (P), térmica (U), de presión (Pe). Se puede describir mediante la ecuación 2.4 como:

$$\begin{bmatrix} \text{acumulacion} \\ \text{de ET dentro} \\ \text{del sistema} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{flujo neto de } U, K, \\ P \text{ y } Pe \text{ a traves de} \\ \text{los limites del sistema} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{generacion neta} \\ \text{dentro del} \\ \text{sistema} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

En algunos casos, suele obviarse algunas formas de energía debido a las condiciones del sistema. En condiciones isoterma, únicamente interesan las formas K , P y Pe , obteniéndose la ecuación de Bernoulli para el flujo de fluidos. Por otra parte, cuando los flujos de calor tienen mayor relevancia, las formas K , P y Pe pueden ser obviadas.

- 4) Balance de momento: el momento y la fuerza son cantidades vectoriales, y el número de ecuaciones es igual al número de dimensiones espaciales en el modelo. Por ejemplo, un modelo en 2D debe contener balances de momento en las direcciones x e y . En ingeniería química, típicamente se consideran tres tipos de fuerzas: fuerza de presión, fuerza de corte

y fuerza gravitacional. Una fuerza está asociada con la producción de momento (segunda ley de Newton) y, por lo tanto, ingresa a través del último término en el balance general.

Otros modelos importantes y bien estudiados son los modelos para fenómenos de transporte, estos están relacionados con el transporte de masa, calor y momento. Además de la ecuación de balance, se necesita una ecuación constitutiva que relacione el flujo de interés con la variable dependiente (por ejemplo, el flujo de masa con la concentración). Estas relaciones (en forma simple unidimensional) para el nivel microscópico y para el flujo en medios porosos se presentan en la Tabla 2.8. Rasmuson et al. (2014) expone que el modelo general para estos es

$$\text{flujo} = (\text{coeficiente de transporte}) \times (\text{gradiente}) \quad (2.6)$$

que es la base de las operaciones unitarias estudiadas en ingeniería química.

Tabla 2.8 - Relaciones constitutivas en los modelos para fenómenos de transporte

Mecanismo	Dimensión	Flujo	Nombre
Momentum	$N m^{-2}$	$\tau_{yx} = -\mu \frac{\partial v_x}{\partial y}$	Newton
Calor	$J m^{-2} s^{-1}$	$q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x}$	Fourier
Masa	$mol m^{-2} s^{-1}$	$J_{A,x} = -D_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial x}$	Fick
Flujo (poroso)	$m^{-3} m^{-2} s^{-1}$	$q_x = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x}$	Darcy

Adaptado de Rasmuson et al. (2014)

En cuanto a los sistemas reactantes, en específico para la cinética de las reacciones químicas, es difícil plantear un modelo matemático que englobe todos los sistemas. En este sentido, el planteamiento del modelo se ve afectado por el tipo de reacción (homogénea, heterogénea, reversible, irreversible) y por la forma en que se lleva a cabo (elemental o no elemental), así como por otros factores. Debido a esto, la cinética química ha estudiado por separado a los sistemas reactantes, estableciendo diferentes modelos que en su mayoría han sido obtenidos por observaciones experimentales.

Para reacciones homogéneas, se ha planteado un modelo basado en los efectos de la composición y la temperatura, este modelo se conoce como *modelo de efectos separados*, donde la velocidad de reacción se expresa como una función de la composición y temperatura, esto es:

$$r = f(\text{composicion}) \times f(\text{temperatura}) \quad (2.7)$$

Generalmente, el efecto de la temperatura se engloba dentro de lo que se conoce como constante cinética de reacción k , y el efecto de la concentración se expresa como una función del tipo $\prod_i C_i^{\beta_i}$, donde el producto se realiza para todos los componentes del sistema que intervienen en la velocidad de reacción y β_i se conoce como orden de reacción de la especie i , entonces:

$$r = k \prod_i C_i^{\beta_i} \quad (2.8)$$

Cuando se trata de una reacción elemental, el exponente β_i toma el valor del coeficiente estequiométrico de la especie i en la ecuación balanceada. Cuando se trata de una reacción no elemental, resulta que el modelo presenta funciones complejas de $f(\text{composicion})$ y $f(\text{temperatura})$.

En las reacciones heterogéneas, el modelamiento matemático es complicado debido a que las especies están en fases distintas y deben moverse hacia la interfase para poder reaccionar. Por lo tanto, la velocidad de la reacción depende de la afinidad química y de factores que influyen en la velocidad de transporte de materia entre fases. Algunos factores son:

- 1) Área superficial de la interfase, siendo la velocidad de reacción proporcional a esta en ciertas condiciones.
- 2) Velocidad de difusión de los fluidos hasta la interfase y a través de ella.
- 3) Velocidad de difusión de los productos al alejarse de la zona de reacción.
- 4) Turbulencia generada por agitación u otros mecanismos.

Por otra parte, el modelo que define el efecto de la temperatura está basado en la ecuación de Arrhenius, cuya forma es

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (2.9)$$

Siendo k la constante cinética de reacción, k_0 el factor de frecuencia o pre-exponencial y E la energía de activación. Los valores de E y k_0 se pueden obtener mediante tabulaciones de k contra T y linealizando la ecuación 8 mediante logaritmo natural.

$$\ln k = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln k_0 \quad (2.10)$$

2.6 Métodos numéricos para la resolución de problemas

[Basado en Chapra y Canale (2007) y, Constantinides y Mostoufi (1999)]

Los métodos numéricos son técnicas mediante las cuales es posible formular problemas matemáticos, de tal forma que puedan resolver utilizando operaciones aritméticas. Estos ayudan a simplificar cálculos complejos, pero no significa que las operaciones a realizar sean fáciles, muchas requieren cálculos iterativos. A pesar de ello, los métodos numéricos deben ser estudiados por las siguientes razones:

1. Son capaces de manejar sistemas de ecuaciones grandes, manejar no linealidades y resolver geometrías complicadas, que son imposibles de resolver analíticamente.
2. Ayudan al desarrollo y ejecución eficiente de programas computacionales para simulaciones y cálculos complejos. Así como al entendimiento de programas disponibles comercialmente o los denominados “programas enlatados”.
3. Permiten reforzar la comprensión de las matemáticas ya que una de sus funciones es convertir las matemáticas superiores en operaciones aritméticas básicas, de esta manera se puede profundizar en los temas que de otro modo resultarían oscuros.

La aplicación de los métodos numéricos se da, entre otros, en los campos mostrados en la Tabla 2.6. En el presente trabajo, se aplicará únicamente a:

- 1) Raíces de ecuaciones
- 2) Sistemas de ecuaciones lineales y no lineales
- 3) Ajuste de curvas e interpolación
- 4) Integración y derivación

Estos campos son lo que más se tratan en el transcurso de la carrera de ingeniería química. Los siguientes apartados están dedicados a exponer cada una de estas aplicaciones, mostrando aquellos métodos más relevantes para su aplicación en ingeniería química.

2.6.1 Raíces de ecuaciones

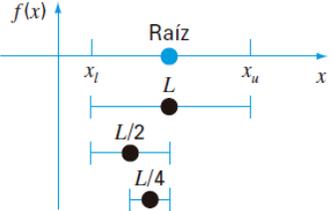
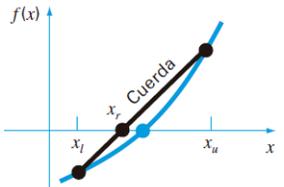
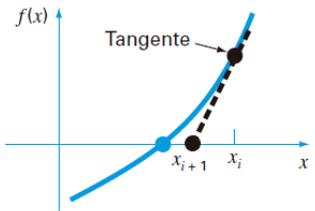
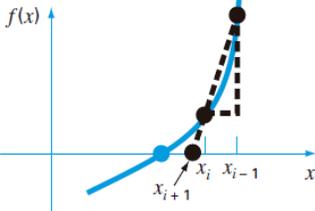
Se define la raíz de una ecuación como el valor de x que satisface la expresión $f(x) = 0$, siendo $f(x)$ un polinomio en x o una función trascendente. En muchos casos las raíces pueden ser obtenidas por métodos directos, como la ecuación cuadrática. Sin embargo, existen ecuaciones que no se pueden resolver directamente. En estos casos, se pueden utilizar dos métodos generales pero pocos precisos para la obtención de las raíces, esto son el método gráfico y el método de prueba y error. El método gráfico da una estimación de la raíz y ayuda a brindar un valor inicial para otros métodos. Por otra parte, la prueba y error puede ser muy tedioso y complicado para realizar.

Es importante mencionar que la mayoría de las ecuaciones donde la raíz no se puede obtener directamente, son implícitas en la variable a resolver. Por ejemplo, la ecuación de Van der Waals se puede despejar para la presión, resolviendo fácilmente conociendo las demás variables y parámetros. Por lo contrario, esta ecuación no se puede despejar para el volumen, y se dice que el volumen es implícito en la ecuación, contrario a la presión que es explícita. Los métodos para la obtención de raíces se pueden clasificar como (1) cerrados y (2) abiertos. Los métodos cerrados aprovechan el hecho de que una función cambia de signo en la vecindad de una raíz. Por otra parte, los métodos abiertos se basan en fórmulas que requieren únicamente de un solo valor de inicio x o un par de ellos.

Los métodos para la obtener raíces de ecuaciones son mostradas en la Tabla 2.9. Los métodos de la bisección y falsa posición son considerados como cerrados. En cuanto los métodos de Newton-Raphson y la secante son considerados abiertos. Así mismo, se muestra una representación gráfica y el criterio de terminación para su aceptación. El criterio ϵ_s es el error relativo porcentual deseado, cuyo valor puede ser establecido por conveniencia. Para el caso de raíces múltiples se debe usar la ecuación 2.11, que es una modificación de la ecuación de Newton-Raphson.

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)f'(x_i)}{[f'(x_i)]^2 - f(x_i)f''(x_i)} \quad (2.11)$$

Tabla 2.9 - Métodos numéricos para la obtención de raíces de ecuaciones.

Método	Formulación	Interpretación gráfica	Criterio de terminación
Bisección	$x_r = \frac{x_l + x_u}{2}$ $\text{Si } \begin{cases} f(x_l)f(x_r) < 0, x_u = x_r \\ f(x_l)f(x_r) > 0, x_l = x_r \end{cases}$		$\left \frac{x_r^{\text{nuevo}} - x_r^{\text{anterior}}}{x_r^{\text{nuevo}}} \right 100\% < \epsilon_s$
Falsa posición	$x_r = x_u - \frac{f(x_u)(x_l - x_u)}{f(x_l) - f(x_u)}$ $\text{Si } \begin{cases} f(x_l)f(x_r) < 0, x_u = x_r \\ f(x_l)f(x_r) > 0, x_l = x_r \end{cases}$		$\left \frac{x_r^{\text{nuevo}} - x_r^{\text{anterior}}}{x_r^{\text{nuevo}}} \right 100\% < \epsilon_s$
Newton-Raphson	$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}$		$\left \frac{x_r^{\text{nuevo}} - x_r^{\text{anterior}}}{x_r^{\text{nuevo}}} \right 100\% < \epsilon_s$
Secante	$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)(x_{i-1} - x_i)}{f'(x_{i-1}) - f(x_i)}$		$\left \frac{x_r^{\text{nuevo}} - x_r^{\text{anterior}}}{x_r^{\text{nuevo}}} \right 100\% < \epsilon_s$

Adaptado de Chapra & Canale (2007)

2.6.2 Sistemas de ecuaciones lineales

Las formas más comunes de resolver sistemas de ecuaciones lineales son: método gráfico, método de eliminación de incógnitas, eliminación de Gauss con pivote y método iterativo de Gauss-Seidel. Los primeros dos métodos se restringen a sistema pequeños, principalmente a sistemas de tres ecuaciones. Los métodos de Gauss y Gauss-Seidel permiten trabajar con sistemas mayores. En este apartado se explicarán únicamente los métodos de Gauss y Gauss-Seidel debido a que los procedimientos son más largos y complejos.

Un sistema de ecuaciones lineales se puede representar como

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= b_n \end{aligned} \tag{2.12}$$

Este sistema se expresa en forma matricial aumentada como

$$\left(\begin{array}{ccc|c} a_{11} & a_{12} & a_{13} & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & b_2 \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{nn} & b_n \end{array} \right) \tag{2.13}$$

Para un sistema de tres ecuaciones y tres incógnitas, el sistema se expresa por la matriz

$$\left(\begin{array}{ccc|c} a_{11} & a_{12} & a_{13} & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & b_2 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & b_3 \end{array} \right) \tag{2.14}$$

a) Eliminación de Gauss con pivoteo parcial

Este método se basa en la selección de un valor pivote en cada una de las columnas de la matriz (en el orden de x_1, x_2, \dots, x_{n-1}). Esta técnica evita que se seleccionen valores pivotes de cero, lo que presenta la ventaja sobre el método de eliminación simple, mediante la selección como pivote el coeficiente de máximo valor absoluto en la columna relevante de la matriz reducida.

Este procedimiento consta de dos pasos:

1. Eliminación hacia delante de incógnitas: consiste en ir eliminando incógnitas mediante la selección del pivote en la columna de interés. Esto se hace hasta las $n - 1$ columnas de la matriz.

Primero se elimina la incógnita x_1 de la matriz 2.14. Suponiendo que el elemento a_{21} de la columna 1 es el mayor en valor absoluto, se multiplica la fila 2 por a_{11}/a_{21} y se resta a la fila 1, dando como resultado

$$\begin{pmatrix} 0 & a'_{12} & a'_{13} & b'_1 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & b_2 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & b_3 \end{pmatrix}$$

De igual forma, se multiplica la fila 2 por a_{31}/a_{21} y se resta a la fila 3, esto es

$$\begin{pmatrix} 0 & a'_{12} & a'_{13} & b'_1 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & b_2 \\ 0 & a'_{32} & a'_{33} & b'_3 \end{pmatrix}$$

El superíndice prima indica que los coeficientes han sido modificados una vez. Ahora solo resta eliminar la incógnita x_2 . Para ello, se ubica en la columna 2 y se elige como pivote al mayor valor absoluto entre la primera y tercera fila. Suponiendo a a'_{32} como mayor valor, se multiplica la fila 3 por a'_{12}/a'_{32} y se resta a la fila 1, como resultado final se obtiene

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & a''_{13} & b''_1 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & b_2 \\ 0 & a'_{32} & a'_{33} & b'_3 \end{pmatrix}$$

De nuevo, el superíndice doble prima indica que los coeficientes han sido modificados dos veces. Este sistema se expresa como ecuaciones,

$$\begin{aligned} a''_{13}x_3 &= b''_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 &= b_2 \\ a'_{32}x_2 + a'_{33}x_3 &= b'_3 \end{aligned}$$

2. Sustitución hacia atrás

Con el sistema de ecuaciones obtenido, se puede empezar a sustituir los valores. De la primera fila se despeja x_3 , de esta forma

$$x_3 = \frac{b''_1}{a''_{13}}$$

De la tercera fila se despeja x_2 y se sustituye x_3

$$x_2 = \frac{b'_3 - a'_{33}x_3}{a'_{32}}$$

De la segunda fila se despeja x_1 y se sustituyen los valores anteriores

$$x_1 = \frac{b_2 - a_{22}x_2 - a_{23}x_3}{a_{21}}$$

Otra alternativa de este método es intercambiar filas con el fin de que se obtenga una matriz triangular. Para el caso anterior, la fila del primer pivote (a_{21}) que está en la fila 2 debe ser llevada a la primera fila; en cuanto al segundo pivote (a'_{32}) ubicado en la fila 3, debe cambiarse con la segunda fila, dando como resultado

$$\begin{pmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} & b_2 \\ 0 & a'_{32} & a'_{33} & b'_3 \\ 0 & 0 & a''_{13} & b''_1 \end{pmatrix}$$

Y la sustitución regresiva para este caso se puede generalizar como

$$x_i = \frac{1}{a_{ii}^{(i-1)}} \left[b_i^{(i-1)} - \sum_{j=i+1}^n a_{ij}^{(i-1)} x_j \right] \quad (2.15)$$

$$\text{Para } i = n - 1, n - 2, \dots, 1$$

b) Método iterativo de Gauss-Seidel

Las ecuaciones que conforman la matriz 2.14 puede ser expresadas como

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{b_1 - a_{12}x_2 - a_{13}x_3}{a_{11}} \\ x_2 &= \frac{b_2 - a_{21}x_1 - a_{23}x_3}{a_{22}} \\ x_3 &= \frac{b_3 - a_{31}x_1 - a_{32}x_2}{a_{33}} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Este método consiste en suponer valores iniciales para las x . Se puede comenzar suponiendo valores cero, esto se sustituyen en la ecuación para x_1 , dado como resultado b_1/a_{11} . Después se sustituye este valor junto con el valor previo de x_3 igual a cero en la ecuación para x_2 . Este proceso se repite con la ecuación para x_3 . Los nuevos valores de las x se sustituyen en la ecuación para x_1 y las demás hasta alcanzar convergencia. Una desventaja de este método es que solo se aplica a sistemas

diagonalmente dominantes ya que esto garantiza la convergencia. Sin embargo, este método es más preciso que el de eliminación.

2.6.3 Sistemas de ecuaciones no lineales

Uno de los métodos generales usados para resolver sistemas de ecuaciones no lineales es el método de Newton-Raphson extendido. Para explicar este método se pone como ejemplo un sistema de dos ecuaciones, así

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2) &= 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Siendo f_1 y f_2 funciones no lineales de las variables x_1 y x_2 . Las funciones pueden ser expandidas en dos dimensiones mediante las series Taylor en los valores iniciales $x_1^{(0)}$ y $x_2^{(0)}$ (consultar la página 45 de la referencia Constantinides y Mostoufi (1999) para ver deducción). Esto conduce al siguiente conjunto de ecuaciones lineales

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right|_{x^{(0)}} \delta_1^{(0)} + \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right|_{x^{(0)}} \delta_2^{(0)} &= -f_1(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}) \\ \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right|_{x^{(0)}} \delta_1^{(0)} + \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right|_{x^{(0)}} \delta_2^{(0)} &= -f_2(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Siendo δ una variable de corrección y se define como $\delta_1^{(0)} = x_1 - x_1^{(0)}$ y $\delta_2^{(0)} = x_2 - x_2^{(0)}$. Las ecuaciones (2.18) son un conjunto de ecuaciones lineales cuya incógnita son $\delta_1^{(0)}$ y $\delta_2^{(0)}$, estas se representan en forma matricial como

$$\begin{bmatrix} \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right|_{x^{(0)}} & \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right|_{x^{(0)}} \\ \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right|_{x^{(0)}} & \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right|_{x^{(0)}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta_1^{(0)} \\ \delta_2^{(0)} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} f_1^{(0)} \\ f_2^{(0)} \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

Al ser un sistema lineal, puede ser resuelto con cualquier método definido para sistemas lineales.

La regla de Cramer da como resultado

$$\delta_1^{(0)} = - \frac{\begin{bmatrix} f_1 & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} - f_2 & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} - \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \end{bmatrix}} \quad \delta_2^{(0)} = - \frac{\begin{bmatrix} f_2 & \frac{\partial f_1}{\partial x_1} - f_1 & \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} - \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \end{bmatrix}} \quad (2.20)$$

El superíndice indica el número de iteración de la estimación. La nueva estimación de la solución puede ser obtenida de la estimación anterior mediante la siguiente ecuación

$$x_i^{(n+1)} = x_i^{(n)} + \delta_i^{(n)} \quad (2.21)$$

Este método puede ser expandido para k ecuaciones simultáneas no lineales, esto es

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_k}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_k}{\partial x_k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \vdots \\ \delta_k \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_k \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

En forma notación condensada esto se expresa como

$$J\delta = -f \quad (2.23)$$

Siendo J la matriz Jacobiana que contienen las derivadas parciales, δ es el vector corrector y f el vector de funciones. La solución de este sistema lineal se hace por los métodos mostrados en la sección 2.6.2.

Cuando se trabaja con ecuaciones fuertemente no lineales estas tienden a divergir rápidamente. Para prevenir esta situación, se usa un método llamado relajación, el cual estabiliza el proceso de iteración. Se introduce un factor ρ de relajación en la ecuación 2.21, esto es

$$x^{(n+1)} = x^{(n)} + \rho\delta \quad (2.24)$$

Un valor típico para ρ es de 0.5. La relajación reduce la corrección de la variable de una iteración para la siguiente y puede eliminar la tendencia de la divergencia.

2.6.4 Integración

Los métodos por tratar en esta sección son los basados en Newton-Cotes y cuadratura de Gauss. Estos métodos se diferencian en el espaciamiento del segmento que separa los puntos a integrar.

a) Ecuaciones de Integración de Newton-Cotes

Estos métodos se rigen bajo intervalos de segmentos de longitud constante ($x_1 - x_0 = x_2 - x_1 = \dots = x_n - x_{n-1} = h$). Estas son las integraciones numéricas más comunes. Se basan en la estrategia de reemplazar una función complicada o datos tabulados por un polinomio de aproximación que es fácil de integrar. Sea la integral I

$$I = \int_a^b f(x)dx \cong \int_a^b f_n(x)dx \quad (2.25)$$

donde $f_n(x)$ es un polinomio de la forma

$$f_n(x) = a_0 + a_1x + \dots + a_n^n$$

La sustitución de grados de polinomio 1, 2 y 3 llevan a los resultados de las integrales numéricas mostradas en la Tabla 2.10. En esta tabla se muestra el nombre, grado del polinomio usado para integrar, la formula y observaciones de su aplicación. Bajo el nombre se muestra el numero n de segmentos que utiliza, así como el número de puntos.

La regla del trapecio simple y múltiple usan n segmentos y $(n + 1)$ puntos, a diferencia que el trapecio simple se puede aplicar únicamente cuando se tiene solo un segmento. La regla de Simpson 1/3, usa dos segmentos y tres puntos, comparado con la regla Simpson 1/3 compuesta que obligatoriamente requiere que el número de segmentos sea par. Por último, la regla de Simpson 3/8 requiere tres segmentos y cuatro puntos.

b) Cuadraturas de Gauss

La aplicación de la cuadratura de Gauss permite trabajar con puntos que no estén igualmente espaciados y se utiliza para integrar funciones analíticas. La integral para múltiples puntos se define mediante la ecuación de Gauss-Legendre

$$I \cong c_0f(x_0) + c_1f(x_1) + \dots + c_{n-1}f(x_{n-1}) \quad (2.26)$$

Para emplear este método, se deben convertir los límites de integración a 1 y -1, y la variable de integración mediante la ecuación

$$x = \frac{(b + a) + (b - a)x_d}{2} \quad dx = \frac{b - a}{2} dx_d \quad (2.27)$$

Siendo a y b los límites de integración originales. Una vez hecha la transformación, se sustituyen los valores de x_d (argumentos de la función) en la función sustituida, estos valores son mostrados en la Tabla 2.11 dependiendo de la cantidad de puntos seleccionados. Finalmente, los valores de las funciones deben evaluarse en la ecuación 2.26 y multiplicar por el factor de ponderación c_i .

Tabla 2.10 - Métodos de integración basados en Newton-Cotes, donde el intervalo de segmento h debe ser constante.

Nombre	Grado del polinomio a integrar	Fórmula	Observaciones
Trapezio simple ($n = 1, 2$ puntos)	1	$I \cong (b - a) \frac{f(a) + f(b)}{2}$	Siendo a y b los límites inferior y superior, respectivamente.
Trapezio múltiple ($n, n + 1$ puntos)	1	$I \cong \frac{h}{2} \left[f(x_0) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f(x_i) + f(x_n) \right]$	El valor de h se determina por: $h = \frac{b - a}{n}$ Siendo a y b los límites inferior y superior, respectivamente, y n el número de segmentos.
Regla de Simpson 1/3 ($n = 2, 3$ puntos)	2	$I \cong \frac{h}{3} [f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2)]$	El valor de h se determina por: $h = \frac{b - a}{2}$ Siendo a y b los límites inferior y superior, respectivamente.
Regla de Simpson 1/3 compuestas ($n = \text{par}, n + 1$ puntos)	2	$I \cong \frac{h}{3} \left[f(x_0) + 4 \sum_{i=1,3,5}^{n-1} f(x_i) + 2 \sum_{j=2,4,6}^{n-2} f(x_j) + f(x_n) \right]$	El valor de h se determina por: $h = \frac{b - a}{n}$ Siendo a y b los límites inferior y superior, respectivamente. El número de segmentos n debe ser par.
Regla de Simpson 3/8 ($n = 3, 4$ puntos)	3	$I \cong \frac{3h}{8} [f(x_0) + 3f(x_1) + 3f(x_2) + f(x_3)]$	El valor de h se determina por: $h = \frac{b - a}{3}$ Siendo a y b los límites inferior y superior, respectivamente.

Adaptado de Chapra & Canale (2007)

Tabla 2.11 - Factores de ponderación c y argumentos de la función f usando en la fórmula de Gauss-Legendre

Puntos	Factor de ponderación	Argumentos de la función
2	$c_0 = 1.0000000$ $c_1 = 1.0000000$	$x_0 = -0.577350269$ $x_1 = 0.577350269$
3	$c_0 = 0.5555556$ $c_1 = 0.8888889$ $c_2 = 0.5555556$	$x_0 = -0.774596669$ $x_1 = 0.0$ $x_2 = 0.774596669$
4	$c_0 = 0.3478548$ $c_1 = 0.6521452$ $c_2 = 0.6521452$ $c_3 = 0.3478548$	$x_0 = -0.861136312$ $x_1 = -0.339981044$ $x_2 = 0.339981044$ $x_3 = 0.861136312$
5	$c_0 = 0.2369269$ $c_1 = 0.4786287$ $c_2 = 0.5688889$ $c_3 = 0.4786287$ $c_4 = 0.2369269$	$x_0 = -0.906179846$ $x_1 = -0.538469310$ $x_2 = 0.0$ $x_3 = 0.538469310$ $x_4 = 0.906179846$
6	$c_0 = 0.1713245$ $c_1 = 0.3607616$ $c_2 = 0.4679139$ $c_3 = 0.4679139$ $c_4 = 0.3607616$ $c_5 = 0.1713245$	$x_0 = -0.932469514$ $x_1 = -0.661209386$ $x_2 = -0.238619186$ $x_3 = 0.238619186$ $x_4 = 0.661209386$ $x_5 = 0.932469514$

Adaptado de Chapra & Canale (2007)

2.6.5 Derivación

La derivada de una función matemática se define como la razón o velocidad de cambio de una función en un determinado punto. Es decir, qué tan rápido se está produciendo una variación. Existen diferentes técnicas para determinar la derivada de una función matemática las cuales se abordan en los cursos de matemática I Y matemática II. Dichas técnicas se pueden revisar en textos sobre calculo diferencial.

La derivada numérica es una aproximación a la derivada de una función. La forma más habitual de la derivación numérica se conoce como las diferencias finitas divididas. Y se representa como se muestra en las ecuaciones 2.28 y 2.29.

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{x_{i+1} - x_i} + O(x_{i+1} - x_i) \quad (2.28)$$

o

$$f'(x_i) = \frac{\Delta f_i}{h} + O(h) \quad (2.29)$$

Para la ecuación 2.29 Δf_i se conoce como la primera diferencia hacia delante, h como tamaño de paso (intervalo sobre el cual se calcula la aproximación), $\Delta f_i/h$ como primera diferencia finita dividida y $O(h)$ es el error existente en la aproximación esto indica que el error de la aproximación es proporcional al tamaño de paso. Generalmente este último término no se suele colocar en los cálculos, pero si se puede calcular para algunos análisis.

Aplicando series de Taylor se pueden desarrollar expresiones con diferencias divididas hacia delante, hacia atrás o centradas con respecto al punto donde se pretende estimar la derivada. Las segundas usan valores en x_{i+1} y x_i ; mientras que las terceras utilizan valores igualmente espaciados alrededor del punto donde la derivada está estimada. Según Champra & Canales (2007) la diferencia centrada es una representación más exacta de la derivada, además si se disminuye el tamaño del paso a la mitad, usando diferencias hacia atrás o hacia adelante, el error de truncamiento se reducirá aproximadamente a la mitad; mientras que con diferencias centradas el error se reduciría a la cuarta parte. Es posible desarrollar aproximaciones más exactas de la primera derivada incluyendo términos de orden más alto como derivadas de segundo orden, de tercer orden y de órdenes superior.

Utilizando más términos de la serie de Taylor se puede dar forma a las llamadas aproximaciones a la derivada de alta exactitud, las cuales se pueden desarrollar para las derivadas divididas hacia delante, atrás y centradas, además, para las derivadas de orden superior la ecuación (2.30) muestra la aproximación de alta exactitud para la primera derivada finita dividida hacia delante donde se muestra que la exactitud mejora a $O(h^2)$. La forma de obtener la ecuación (2.31) se encuentra en el capítulo 23 de Champra & Canales (2007).

$$f'(x_i) = \frac{-f(x_{i+2}) + 4f(x_{i+1}) - 3f(x_i)}{2h} + O(h^2) \quad (2.30)$$

La Tabla 2.12, Tabla 2.13 y Tabla 2.14 muestran las ecuaciones para diferencias finitas hacia atrás, adelante y centradas, respectivamente.

Tabla 2.12 - Derivadas finitas hacia atrás.

Derivada	Error
Primera derivada	
$f'(x_i) = \frac{f(x_i) - f(x_{i-1})}{h}$	$O(h)$
$f'(x_i) = \frac{3f(x_i) - 4f(x_{i-1}) + f(x_{i-2})}{2h}$	$O(h^2)$
Segunda derivada	
$f''(x_i) = \frac{f(x_i) - 2f(x_{i-1}) + f(x_{i-2}))}{h^2}$	$O(h)$
$f''(x_i) = \frac{2f(x_i) - 5f(x_{i-1}) + 4f(x_{i-2}) - f(x_{i-3}))}{h^2}$	$O(h^2)$
Tercera derivada	
$f'''(x_i) = \frac{f(x_i) - 3f(x_{i-1}) + 3f(x_{i-2}) - f(x_{i-3}))}{h^3}$	$O(h)$
$f'''(x_i) = \frac{5f(x_i) - 18f(x_{i-1}) + 24f(x_{i-2}) - 14f(x_{i-3}) + 3f(x_{i-4}))}{2h^3}$	$O(h^2)$
Cuarta derivada	
$f''''(x_i) = \frac{f(x_i) - 4f(x_{i-1}) + 6f(x_{i-2}) - 4f(x_{i-3}) + f(x_{i-4}))}{h^4}$	$O(h)$
$f''''(x_i) = \frac{3f(x_i) - 14f(x_{i-1}) + 26f(x_{i-2}) - 24f(x_{i-3}) + 11f(x_{i-4}) - 2f(x_{i-5}))}{h^4}$	$O(h^2)$

Adaptado de Chapra & Canale (2007)

Tabla 2.13 - Derivadas finitas hacia adelante.

Primera derivada	
$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{h}$	$O(h)$
$f'(x_i) = \frac{-f(x_{i+2}) + 4f(x_{i+1}) - 3f(x_i)}{2h}$	$O(h^2)$
Segunda derivada	
$f''(x_i) = \frac{f(x_{i+2}) - 2f(x_{i+1}) + f(x_i)}{h^2}$	$O(h)$
$f''(x_i) = \frac{-f(x_{i+3}) + 4f(x_{i+2}) - 5f(x_{i+1}) + 2f(x_i)}{h^2}$	$O(h^2)$
Tercera derivada	
$f'''(x_i) = \frac{f(x_{i+3}) - 3f(x_{i+2}) + 3f(x_{i+1}) - f(x_i)}{h^3}$	$O(h)$
$f'''(x_i) = \frac{-3f(x_{i+4}) + 14f(x_{i+3}) - 24f(x_{i+2}) + 18f(x_{i+1}) - 5f(x_i)}{2h^3}$	$O(h^2)$
Cuarta derivada	
$f''''(x_i) = \frac{f(x_{i+4}) - 4f(x_{i+3}) + 6f(x_{i+2}) - 4f(x_{i+1}) + f(x_i)}{h^4}$	$O(h)$
$f''''(x_i) = \frac{-2f(x_{i+5}) + 11f(x_{i+4}) - 24f(x_{i+3}) + 26f(x_{i+2}) - 14f(x_{i+1}) + 3f(x_i)}{h^4}$	$O(h^2)$

Adaptado de Chapra & Canale (2007)

Tabla 2.14 - Derivadas finitas centradas.

Primera derivada	
$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1}))}{2h}$	$O(h^2)$
$f''(x_i) = \frac{-f(x_{i+2}) + 8f(x_{i+1}) - 8f(x_{i-1}) + f(x_{i-2}))}{12h}$	$O(h^4)$
Segunda derivada	
$f''(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - 2f(x_i) + f(x_{i-1}))}{h^2}$	$O(h^2)$
$f'''(x_i) = \frac{-f(x_{i+2}) + 16f(x_{i+1}) - 30f(x_i) + 16f(x_{i-1}) - f(x_{i-2}))}{12h^2}$	$O(h^4)$
Tercera derivada	
$f'''(x_i) = \frac{f(x_{i+2}) - 2f(x_{i+1}) + 2f(x_{i-1}) - f(x_{i-2}))}{2h^3}$	$O(h^2)$
$f''''(x_i) = \frac{-f(x_{i+3}) + 8f(x_{i+2}) - 13f(x_{i+1}) + 13f(x_{i-1}) - 8f(x_{i-2}) + f(x_{i-3}))}{8h^3}$	$O(h^4)$
Cuarta derivada	
$f''''(x_i) = \frac{f(x_{i+2}) - 4f(x_{i+1}) + 6f(x_i) - 4f(x_{i-1}) + f(x_{i-2}))}{h^4}$	$O(h^2)$
$f''''(x_i) = \frac{-f(x_{i+3}) + 12f(x_{i+2}) + 39f(x_{i+1}) + 56f(x_i) - 39f(x_{i-1}) + 12f(x_{i-2}) + f(x_{i-3}))}{6h^4}$	$O(h^4)$
<i>Adaptado de Chapra & Canale (2007)</i>	

2.6.6 Regresiones

a) Regresión lineal por mínimos cuadrados

Dentro de este modelo, se pueden tener tres tipos de regresiones: regresión simple, múltiple y polinomial. Los tres tipos se pueden presentar mediante el siguiente modelo:

$$y = a_0z_0 + a_1z_1 + a_2z_2 + \dots + a_mz_m + e \quad (2.31)$$

En esta expresión, los valores de z representan funciones diferentes. Para el caso de regresión lineal simple, z puede tomar valores de $z_0 = 1$ y $z_1 = x$, el resto como cero. En el caso de regresión múltiple, $z_0 = 1, z_1 = x_1, z_2 = x_2, \dots, z_m = x_m$. En cuanto a la regresión polinomial, z debe tomar valores de polinomios simples, esto es, $z_0 = x^0 = 1, z_1 = x, z_2 = x^2, \dots, z_m = x^m$. Los valores de a representan los coeficientes desconocidos y e es el error o residuo.

Le ecuación 2.31 se puede representar en formato matricial como

$$\{Y\} = [Z]\{A\} + \{E\} \quad (2.32)$$

Donde cada termino se expresa por

$$[Z] = \begin{bmatrix} z_{01} & \cdots & z_{m1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ z_{0n} & \cdots & z_{mn} \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

siendo m el número de variables en el modelo y n el número de datos. Por otra parte, $[Y]$ es el vector columna que contiene los valores observados de la variable dependiente,

$$\{Y\} = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

y $\{A\}$ es el vector columna de los coeficientes desconocidos.

$$\{A\} = \begin{bmatrix} a_0 \\ \vdots \\ a_m \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Finalmente, $\{E\}$ es el vector columna de los residuos

$$\{E\} = \begin{bmatrix} e_1 \\ \vdots \\ e_n \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

La ecuación 2.32 es un sistema de ecuaciones lineales que puede ser resuelto por los métodos propuestos por Chapra & Canale (2007). Entre estos métodos están: método de eliminación de Gauss, método Cholesky y método de la matriz inversa. Este último método es simple y fácil de resolver mediante computadora. Para resolver el sistema 2.32, es necesario obtener ecuaciones normales (consultar capítulo 17 de Chapra & Canale (2007) para deducción), que en forma matricial se obtiene:

$$[[Z]^T [Z]]\{A\} = \{[Z]^T \{Y\}\} \quad (2.37)$$

Al aplicar matriz inversa,

$$\{A\} = ([Z]^T [Z])^{-1}([Z]^T \{Y\}) \quad (2.38)$$

Siendo $[Z]^T$ la transpuesta de la matriz $[Z]$. El error estándar estimado $S_{y/x}$ y el coeficiente de correlación r se determinan por:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{S_r}{n - (m + 1)}} \quad (2.39)$$

$$r = \sqrt{\frac{S_t - S_r}{S_t}} \quad (2.40)$$

Donde n es el número de datos y m el número de variables del modelo. S_r es la suma de los cuadrados de los residuos entre la y medida y la y calculada con el modelo lineal, y S_t es la suma total de los cuadrados de las diferencias entre los datos y la media. Estas se calculan con

$$S_t = \sum (y_i - \bar{y})^2$$

$$S_r = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \sum_{j=0}^m a_j z_{ji} \right)^2 \quad (2.41)$$

b) Regresiones no lineales

Algunas ecuaciones no lineales están relacionadas con funciones exponenciales y trigonométricas, las cuales no pueden ser tratadas directamente por los modelos de la sección anterior. Sin embargo, algunas ecuaciones pueden ser linealizadas con el fin de obtener un modelo lineal y operarlo mediante la ecuación 2.32. Un ejemplo claro de esto es la linealización logarítmica de la expresión de velocidad de primer orden para una reacción, como muestra la expresión 2.42.

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \rightarrow \quad \ln[A] = (\ln[A]_0) + (-k)t \quad (2.42)$$

Esta expresión se puede comparar con la ecuación 2.31 con una forma lineal simple, siendo $a_0 = \ln[A]_0$, $a_1 = -k$ y $z_1 = t$.

Como ya se mencionó, no todas las ecuaciones pueden ser tratadas de esta manera, debido a la compleja relación entre los parámetros. Para este tipo de sistema, se puede aplicar el método de Gauss-Newton. Este método convierte un problema no lineal a uno lineal por aproximación de la función y a una expansión de la serie de Taylor alrededor del valor estimado del parámetro a . En forma matricial,

$$\left[[Z_j]^T [Z_j] \right] \{\Delta A\} = \{ [Z_j] \{D\} \} \quad (2.43)$$

siendo j el número de iteración. Las matrices $[Z]$ es la matriz de derivadas parciales de la función evaluadas en el valor de j , se define por

$$[Z_j] = \begin{bmatrix} \partial f_1 / \partial a_0 & \cdots & \partial f_1 / \partial a_m \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \partial f_n / \partial a_0 & \cdots & \partial f_n / \partial a_m \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

El vector $\{D\}$ contiene las diferencias entre las mediciones y los valores de la función

$$\{D\} = \begin{pmatrix} y_1 - f(x_1) \\ \vdots \\ y_n - f(x_n) \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

El vector $\{\Delta A\}$ contiene los cambios en los valores de los parámetros,

$$\{\Delta A\} = \begin{pmatrix} \Delta a_0 \\ \vdots \\ \Delta a_m \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

El proceso inicia evaluando valores iniciales de a en la ecuación no lineal y se determina la suma del cuadrado de los residuos. Posteriormente se deben evaluar las derivadas parciales mediante la sustitución de los valores de x , con esto se genera la primera matriz $[Z_0]$ según ecuación 2.44. La obtención del vector $\{D\}$ se hace mediante a resta del valor y observado y el valor y obtenido por el modelo.

Una vez se tenga estas matrices, se procede a resolver el sistema para $\{\Delta A\}$ y los nuevos valores para a se obtienen por

$$a_{m,j+1} = a_{m,j} + \Delta A \quad (2.47)$$

y el proceso se repite hasta lograr convergencia.

2.6.7 Interpolación

Estos métodos son utilizados cuando se requiere encontrar valores intermedios entre datos definidos por puntos. Según Champra & Canales (2007) el método más empelado para tal fin es la interpolación polinómica la cual consiste en determinar un polinomio único de n -ésimo grado que se ajuste a $n + 1$ puntos este aporta una fórmula para calcular valores intermedios. Para la determinación del polinomio se utilizará el polinomio de Newton y de Lagranje ya que son adecuados

para la implementación computacional y se pueden utilizar para datos igualmente espaciados y dispersos.

a) Interpolación lineal

Consiste en unir dos puntos con una línea recta. Utilizando triángulos semejantes en la línea trazada y despegando se obtiene un polinomio de interpolación de primer grado mostrado en la ecuación 2.48. El resultado es más preciso mientras más cercanos son los dos puntos de la recta.

$$f_1(x) = f(x_0) + \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}(x - x_0) \tag{2.48}$$

b) Interpolación cuadrada

Se utiliza para interpolaciones utilizando tres puntos en donde se conoce que la tendencia de estos tiene una pequeña curvatura. Su expresión polinómica se observa en la ecuación 2.49, donde b_1 representa la pendiente de la línea que une los puntos x_0 y x_1 , El término $b_2(x - x_0)(x - x_1)$, determina la curvatura de segundo grado en la fórmula. Los valores de b_0 , b_1 y b_2 se calculan según el conjunto de ecuaciones 2.50.

$$f_2(x) = b_0 + b_1(x - x_0) + b_2(x - x_0)(x - x_1) \tag{2.49}$$

donde:

$$b_0 = f(x_0) \quad b_1 = \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0} \tag{2.50}$$

$$b_2 = \frac{\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} - \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}}{x_2 - x_0}$$

c) Polinomio de interpolación de Newton

Es un polinomio de n -ésimo grado aplicado a $n+ 1$ datos, su forma general se muestra en la ecuación 2.51. Para el cálculo de $b_1, b_2 \dots b_n$ se recurre a la utilización de diferencias divididas finitas consecutivas según ecuaciones 2.52 y 2.53, una ilustración de estas se observa en la Figura 2.4.

$$f_n(x) = b_0 + b_1(x - x_0) + \dots + b_n(x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_{n-1}) \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} b_0 &= f(x_0) \\ b_1 &= f[x_1, x_0] \\ &\vdots \\ b_n &= f[x_n, x_{n-1} \dots x_2, x_1, x_0] \end{aligned} \quad (2.52)$$

donde:

$$\begin{aligned} f[x_i, x_j] &= \frac{f(x_i) - f(x_j)}{x_i - x_j} \\ f[x_i, x_j, x_k] &= \frac{f[x_i, x_j] - f[x_j, x_k]}{x_i - x_k} \\ &\vdots \\ f[x_n, x_{n-1} \dots x_0] &= \frac{f[x_n, x_{n-1} \dots x_1] - f[x_{n-1}, x_{n-2} \dots x_0]}{x_n - x_0} \end{aligned} \quad (2.53)$$

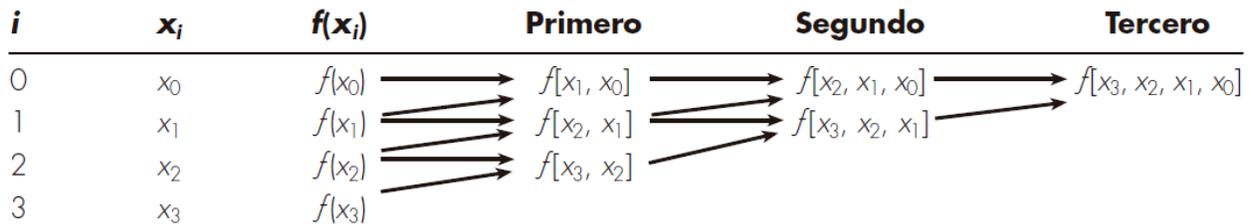


Figura 2.4 - Orden de las diferencias finitas. (Chapra & Canale, 2007)

d) Polinomios de interpolación de Lagrange

Es una reformulación del polinomio de Newton, evitando las diferencias divididas, obteniendo directamente el polinomio de Newton. se expresa como se muestra en la ecuación 2.54.

$$f_n(x) = \sum_{i=0}^n L_i(x) f(x_i) \quad (2.54)$$

donde

$$L_i(x) = \prod_{j=0}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \quad (2.55)$$

Donde \prod es un producto. Por ejemplo, para $n=1$ y $n=2$ el polinomio de Lagrange se expresa según ecuaciones 2.56 y 2.57 respectivamente.

$$f_1(x) = \frac{x - x_1}{x_0 - x_1} f(x_0) + \frac{x - x_0}{x_1 - x_0} f(x_1) \quad (2.56)$$

$$f_2(x) = \frac{(x - x_1)(x - x_2)}{(x_0 - x_1)(x_0 - x_2)} f(x_0) + \frac{(x - x_0)(x - x_2)}{(x_1 - x_0)(x_1 - x_2)} f(x_1) + \frac{(x - x_0)(x - x_1)}{(x_2 - x_0)(x_2 - x_1)} f(x_2) \quad (2.57)$$

2.7 Planteamiento de algoritmos y diagramas de flujo

[Basado en Aguilar (2008)]

Previamente se ha mencionado la importancia de los algoritmos en la resolución de problemas, ya que estos permiten resolverlos de manera sistemática. Un algoritmo se puede definir como un procedimiento que describe, sin ambigüedad, una sucesión finita de pasos que hay que realizar en un orden preciso, desde la introducción de datos hasta la obtención de resultados. Un algoritmo debe tener las siguientes características:

- a) Preciso: indica el orden en el cual debe realizarse cada uno de los pasos que conducen a la solución del problema.
- b) Definido: el resultado nunca debe cambiar bajo las mismas condiciones del problema, este siempre de ser el mismo.
- c) Finito: no se debe caer en repeticiones de procesos de manera innecesaria; debe terminar en algún momento.

Dado que el fin de un algoritmo es dar solución a un problema, se deben definir correctamente las entradas y salidas requeridas, esto se logra mediante la fase de análisis del problema. La Figura 2.5 muestra los requisitos de que deben definir en el análisis. En la fase de análisis del proceso se determina *qué* hace el programa, en la etapa de diseño de determina *cómo* hace el programa la resolución del problema. La información proporcionada al algoritmo constituye su *entrada* y la

información producida por el algoritmo constituye su *salida*. Los métodos más eficaces para el proceso de diseño se basan en el conocido *divide y vencerás*.

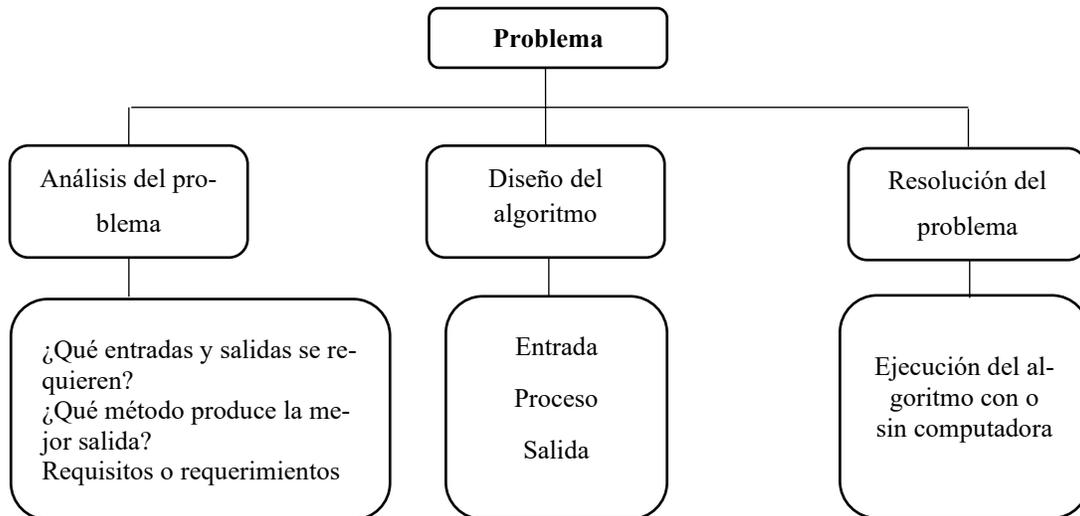


Figura 2.5 - Requisitos para análisis, diseño de algoritmo y resolución de problemas.

Esto significa resolver un problema complejo mediante la división en subproblemas y este subproblema se divide en niveles más bajos. Esta técnica es conocida como *diseño descendente o modular*, y es muy útil cuando un problema va a ser resuelto mediante computadora.

Un algoritmo debe ser diseñado con cuidado y se deben tomar en cuenta todos los pasos para resolver correctamente el problema. El primer esbozo del algoritmo da una idea general de los pasos a utilizar, con esta primera descripción, se realizan los pasos más detallados, lo que genera el *refinamiento del algoritmo*. En el caso de problemas complejos, se necesitan más niveles de refinamiento, como muestra la Figura 2.6.

Una vez se ha diseñado el algoritmo, aplicando el diseño descendente y el refinamiento, se debe utilizar una herramienta que permita visualizar y entender cada paso de este. Las herramientas de preferencia para la presentación de un algoritmo son los diagramas de flujo y los pseudocódigos. Ambas herramientas permiten generalizar un algoritmo, sin embargo, el pseudocódigo permite el entendimiento rápido para ser desarrollado en un lenguaje de programación.

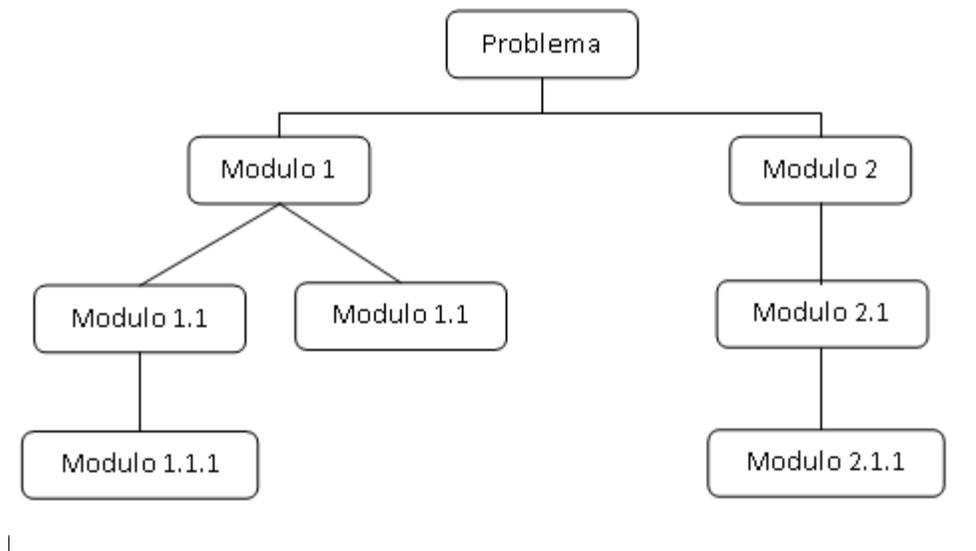


Figura 2.6 - Diseño descendente y refinamiento de algoritmo.

1. Seudocódigo

El pseudocódigo es un lenguaje de especificación (descripción) de algoritmo. Este permite el paso de codificación final en una computadora relativamente fácil, presenta la ventaja de ser modificado fácilmente si se descubren errores o anomalías en la lógica del programa.

El pseudocódigo comienza con las palabras *inicio* y termina con *fin*. Así mismo, en la escritura del pseudocódigo se usan palabras que se asemejan a las utilizadas en muchos lenguajes de programación. Entre estas están: *parada*, *leer*, *escribir*, *si-entonces-si_no mientras*, *fin_mientras*, *repetir*, *hasta_que*, etc. Una herramienta muy útil es PSeInt, un pseudocódigo en español que utiliza este conjunto de palabras para desarrollar programas para principiantes (sitio web: <https://pseint.sourceforge.net>)

2. Diagramas de flujo

Un diagrama de flujo es un diagrama que utiliza símbolos (cajas) estándar que tiene los pasos de algoritmo escritos en cajas unidas por flechas, denominadas *líneas de flujo*, que indican la secuencia en que se debe ejecutar. Los diferentes símbolos usados comúnmente son presentados en el Anexo I. Los símbolos más utilizados presentan proceso, decisión, conectores, fin, entrada/salida y dirección de flujo, estos son mostrados en la Figura 2.7.

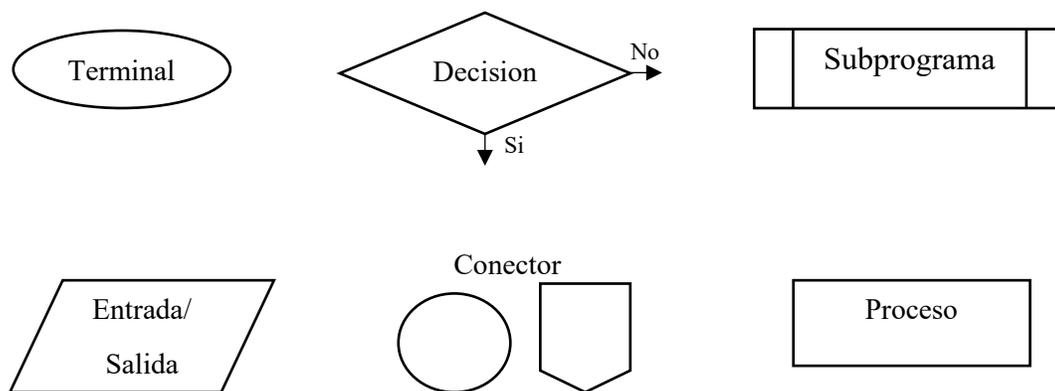


Figura 2.7 - Símbolos comúnmente usados en el diseño de diagramas de flujo.

2.8 Computación científica

Uno de los principales usos a lo largo de la historia de la computación, ha sido resolver problemas en ciencia e ingeniería, específicamente en la obtención de soluciones de modelos matemáticos que representen una situación física. Las técnicas utilizadas para obtener tales soluciones forman parte del área general llamada *computación científica*, a la cual Golub & Ortega (1992) definen como la colección de herramientas, técnicas y teorías necesarias para resolver en una computadora, modelos matemáticos de problemas de ciencia e ingeniería.

La colección de herramientas, técnicas y teorías han sido desarrolladas originalmente en las matemáticas, muchas de las cuales han estado antes de la aparición de las computadoras. Así mismo, a esta colección se les llama *análisis numérico* y constituyen una parte importante del cómputo científico. Las matemáticas siguen siendo desempeñando un papel importante en la computación científica, éstas proporcionan los modelos matemáticos que deben resolverse y la información sobre la idoneidad de un modelo y proporciona la base teórica de los métodos numéricos (Golub & Ortega, 1992).

Los avances de la computación han permitido una resolución más eficiente de los problemas y métodos del análisis numérico. De igual forma, los avances computacionales has traído consigo lenguajes de programación, sistemas operativos, gestión de grandes volúmenes de datos, entre otros, que facilitan el cálculo y desarrollo de modelos matemáticos. Por lo tanto, la computación científica se apoya en diversas áreas como muestra la Figura 2.8. (Golub & Ortega, 1992)

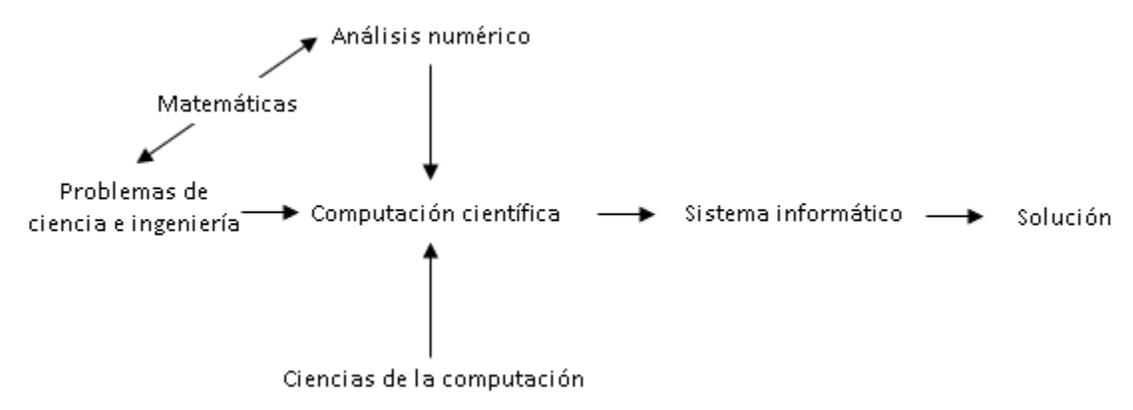


Figura 2.8 - Áreas en que se apoya la computación científica.

La Ingeniería Química se apoya de la computación científica para poder abordar problemas complejos de modelización, diseño, simulación y optimización de procesos. El objetivo principal de ésta es utilizar herramientas computacionales avanzadas para resolver estos desafíos. La Tabla 2.15 muestra una lista de aspectos importantes que se apoyan de la computación científica.

Algunas de las herramientas computacionales utilizadas en el ámbito de la ingeniería química son mostradas en la Tabla 2.16. Entre las que más se utilizan se encuentran Aspen Plus, Aspen HYSYS, Excel, MATLAB y SIMULINK. Sin embargo, para fines académicos, es común utilizar lenguajes de acceso libre, como Scilab y Octave, hojas de cálculo como Excel y, en algunos casos, las calculadoras programables.

Tabla 2.15 - Aplicaciones de la computación científica en Ingeniería Química.

Aplicación	Descripción
Modelización y simulación de procesos	Desarrollo de modelos matemáticos y simulaciones para describir el comportamiento de sistemas químicos y físicos. Estos modelos predicen el rendimiento y comportamiento de sistemas complejos antes de su implementación.
Dinámica molecular	Simulación molecular para estudiar la estructura y comportamiento de moléculas individuales y su interacción a nivel atómico. Esto permite el diseño de nuevos materiales y la comprensión de las reacciones químicas.
Optimización de procesos	Permite encontrar condiciones óptimas para la operación de sistemas químicos. Esto implica la maximización del rendimiento, reducción de costos y emisiones de contaminantes.
Simulación de reacciones químicas y diseño de Reactores	Permite evaluar diferentes escenarios y condiciones, lo que ayuda en la búsqueda de nuevos productos y procesos más eficientes y seguros. Además, ayuda a optimizar el diseño de reactores y seleccionar las condiciones de operación más adecuadas para obtener productos químicos deseados.
Cálculos de termodinámica	Ayuda al entendimiento del equilibrio de fases y el comportamiento de sustancias químicas en diferentes condiciones de temperatura y presión.
Análisis de datos y Big Data	El análisis de grandes cantidades de datos (Big Data) es útil en la identificación de patrones y tendencias en experimentos químicos y para mejorar la toma de decisiones.
Inteligencia artificial y aprendizaje automático	La aplicación de técnicas de inteligencia artificial y aprendizaje automático en la computación científica permite desarrollar modelos predictivos más precisos y automatizar procesos complejos.

Tabla 2.16 - Herramientas computacionales usadas en Ingeniería Química.

Herramienta	Descripción
Aspen Plus y Aspen HYSYS	Son dos herramientas líderes para la simulación y optimización de procesos químicos y petroquímicos. Permiten modelar unidades de procesamiento, incluyendo reactores, columnas de destilación, intercambiadores de calor y más, y optimizar el rendimiento de los procesos.
Calculadoras programables	Son dispositivos electrónicos que permiten a los usuarios escribir y almacenar programas personalizados para realizar cálculos complejos y repetitivos. Tal es el caso de las calculadoras TI Nspire CX CAS de Texas Instrument.
Cantera	Es una biblioteca de código abierto para el modelado y simulación de cinética química y equilibrio termodinámico. Es útil para el estudio de reacciones químicas y sistemas complejos.
ChemCad	Paquete de simulación de procesos químicos que permite simular y diseñar procesos industriales complejos. Incluye una base de datos termodinámicos con más de 2000 componentes.
ChemDraw	Es una herramienta de dibujo molecular que permite representar estructuras químicas y reacciones. Es útil para crear diagramas y presentaciones relacionadas con la química y la ingeniería química.
COMSOL Multiphysics	Es una plataforma de simulación multipropósito que permite modelar fenómenos físicos y químicos acoplados. Es útil para el análisis de transferencia de calor, flujo de fluidos, reacciones químicas y acoplamiento electromagnético.
Enciclopedia Virtual de Equipos de Ingeniería Química (MEL)	Enciclopedia de equipos de interés en Ingeniería Química realizada por la Universidad de Michigan. Sitio web: https://encyclopedia.che.engin.umich.edu
Excel	Es ampliamente utilizado para análisis de datos y cálculos numéricos en ingeniería química. Puede ser una opción accesible para tareas sencillas de simulación y análisis.
GROMACS	Es un software de simulación de dinámica molecular utilizado principalmente para estudiar sistemas biomoleculares y materiales relacionados. Es ampliamente utilizado en investigaciones de ingeniería química relacionadas con el diseño de materiales y la bioingeniería.

Continúa...

Tabla 2.13 - Herramientas computacionales usadas en Ingeniería Química. (Continuación)

Herramienta	Descripción
MATLAB y SIMULINK	Es un entorno de programación y desarrollo ampliamente utilizado para cálculos numéricos y análisis de datos en la ingeniería química. Es especialmente útil para la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales y optimización de procesos.
Octave	Lenguaje de programación de código abierto y alto nivel orientado al cálculo numérico, apropiado para ser utilizado en cálculo científico. Está disponible para múltiples plataformas y es altamente compatible con MATLAB, programa de uso generalizado en matemáticas e ingeniería.
OpenFOAM	Es una biblioteca de código abierto para la simulación numérica de dinámica de fluidos computacional (CFD). Se aplica ampliamente en la ingeniería química para el estudio de flujos en reactores y unidades de procesamiento.
Python	Es un lenguaje de programación de código abierto ampliamente utilizado en la computación científica. Tiene numerosas bibliotecas especializadas para la resolución de problemas de ingeniería química, como NumPy, SciPy y Pandas.
Scilab	Es un software de código abierto para cálculos numéricos y científicos, y es similar a MATLAB en muchos aspectos. Es una excelente alternativa de código abierto para realizar análisis y simulaciones en ingeniería química.

2.9 Herramientas de computación científica

Las herramientas de computación científica son conjuntos de software, bibliotecas y programas diseñados para facilitar y agilizar la realización de tareas relacionadas con la investigación y el análisis en campos científicos y de ingeniería. Estas herramientas proporcionan funciones y algoritmos especializados que permiten a los científicos, ingenieros e investigadores llevar a cabo cálculos numéricos, simulaciones, análisis de datos, modelado matemático y más, de una manera eficiente y precisa. Algunas de estas herramientas son mostradas en la Tabla 2.16.

Para los fines del trabajo de investigación, se utilizarán las herramientas de Scilab, calculadora programable TI-NSpire CX CAS y Excel. Estas resultan ser de mucha utilidad para los estudiantes de Ingeniería Química de la Universidad de El Salvador. Los siguientes apartados describen de manera general cada una de estas herramientas.

2.9.1 Entorno de Scilab

Scilab es un entorno de programación iterativo que facilita enormemente la tarea de cálculo numérico y análisis de datos. Scilab tiene una sintaxis fácil de usar y tiene elementos como asignación, operadores, funciones, condicionales y bucles, lo que hace que Scilab sea de alto nivel. Es una extensión de MATLAB®, desarrollado por INRIA (Unité de recherche de Rocquencourt) en el año 1990, se elaboró para la solución de sistemas de control, procesamiento de señales y otras aplicaciones matemáticas con la filosofía de software libre y amparado por la licencia GPL (General Public License). La sintaxis de Scilab habilita el manejo de matrices y todo tipo de operaciones con ellas, números complejos, polinomios y muchas otras funciones matemáticas.

Gracias a que contiene su propio lenguaje de programación, el usuario puede crear sus propios *scripts* para resolver un problema concreto y también escribir *funciones* con sus propios algoritmos.

Scilab dispone de un manual de usuario que se puede consultar en la ventana de ayuda (?), aquí se tiene acceso a todas las funciones y una descripción de estas. Se puede descargar desde el sitio web <https://www.scilab.org> y la instalación es bastante intuitiva.

Al abrir la aplicación, la pantalla principal muestra los siguientes elementos (ver Figura 2.9):

- 1) Consola (Console)
- 2) Navegador de ficheros (File Browser)
- 3) Navegador de variables (Variable Browser)
- 4) Historial de órdenes (Command History)
- 5) Editor de archivos (SciNotes)
- 6) Navegador del sistema de ayuda (Help Browser)

Esta configuración viene predefinida, si se quiere cambiar, se debe hacer desde ajustes. El componente principal es la consola, a veces llamado “interprete de órdenes” porque el núcleo de Scilab es un intérprete de funciones matemáticas básicas y de algebra lineal. Otro componente principal es SciNotes que permite redactar programas, guardarlos y ejecutarlos cuando sea necesario (Mantilla, 2014). La Figura 2.10 muestra un programa generado con SciNotes y ejecutado en la consola mediante el llamamiento de una función. Esta función sirve para evaluar la presión de vapor basado en la ecuación de Antoine. La función tiene como argumentos los valores de A, B, C y la temperatura según la Tabla B.2 de Smith, Van Ness, & Abbott (2005).

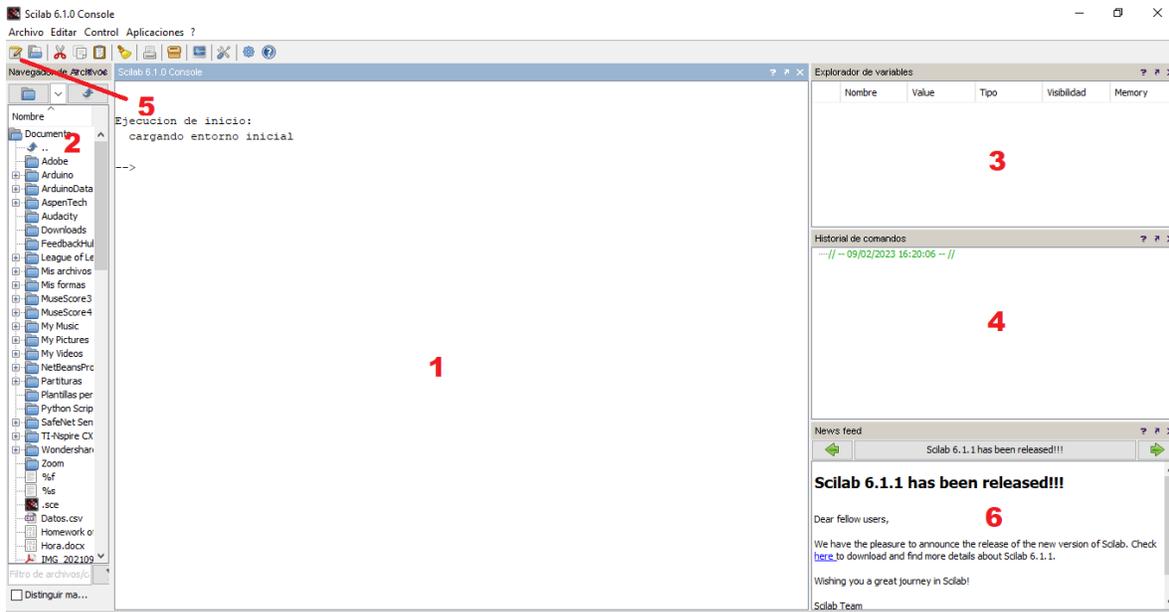


Figura 2.9 – Ventana principal de Scilab

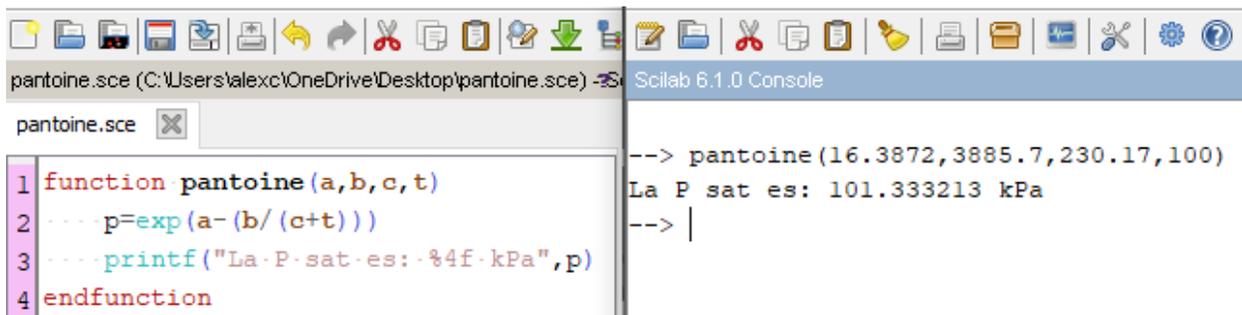


Figura 2.10 - Ejecución de una función elaborada en SciNotes. La función está basada en la presión de vapor de Antoine

Como se puede notar, Scilab espera a que el usuario escriba las ordenes dentro de la consola en la parte de la pantalla que sigue al -->, llamado *prompt*. Cuando se introduce una orden, se puede completar mediante la tecla Tab.

El resultado de las órdenes se muestra en la pantalla, esto es llamado el “eco” de la orden. Además, queda registrado en una variable llamada *ans*, por *answer* –es decir, “respuesta” en inglés–. Por ejemplo, la función *rand()* produce un número pseudoaleatorio con un valor entre 0 y 1 como se muestra a continuación.

```
--> rand()
ans =

0.2113249
```

Si se desea suprimir el eco, se agrega “;” al final de la orden, el resultado es siempre asignado a la variable *ans*. Para limpiar la consola se utiliza la orden *clc*, todas las ordenes escritas en la consola se limpian, pero no han sido borradas de la memoria. Para utilizar una orden ya escrita en el *prompt*, se usan las teclas de flecha arriba y flecha abajo del teclado.

Las ordenes que se han guardado, se pueden utilizar después de haber cerrado el programa, esto mediante la pestaña de *Historial de comandos*.

2.9.2 Calculadora programable CAS

El sistema CAS hace referencia a Sistemas de Algebra Computacional (Computer Algebraic System en inglés). Este sistema presenta una gran ventaja ya que permite manipular ecuaciones matemáticas en una forma simbólica. Una herramienta que utiliza este sistema son las calculadoras de Texas Instruments, como las TI-Nspire CX, que permiten realizar cálculos matemáticos, estadísticos, integrales, derivaciones y puede actuar como una hoja de cálculo.

Así mismo, estas calculadoras presentan un lenguaje de programación entendible por el usuario, pudiendo diseñar diferentes funciones para la resolución de problemas. TI-Nspire cuenta con el lenguaje TI-Basic. Una analogía de la función de Antoine de la Figura 2.10 se muestra en la Figura 2.11, desarrollada y ejecutada en la calculadora TI-Nspire CX CAS. Otra forma de definir una función se muestra en la Figura 2.12, donde la definición se hace directamente en la consola de la calculadora, si definirla en el programa.

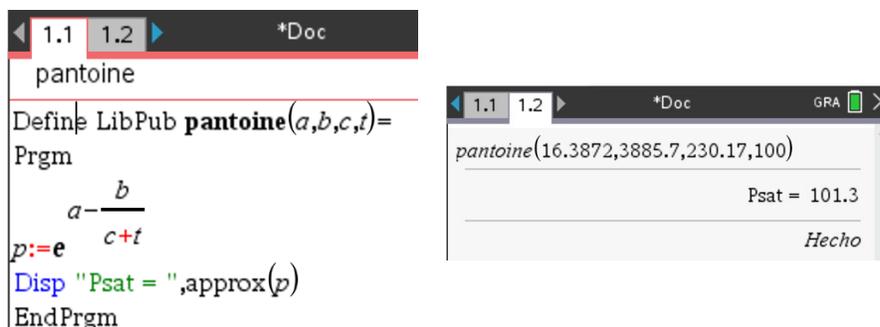


Figura 2.11 - Ejecución de una función en calculadora TI-Nspire CX CAS

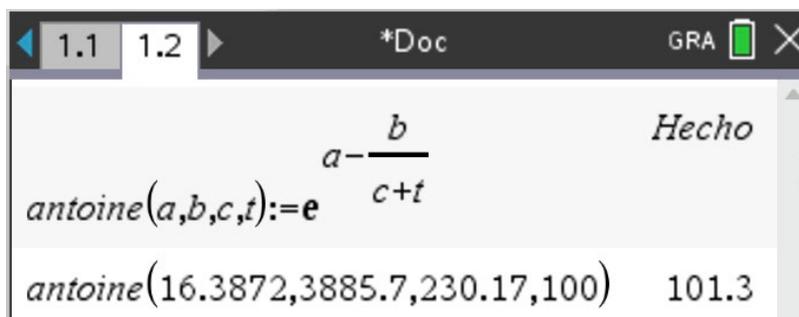


Figura 2.12 - Definición de una función en la consola de la calculadora TI-Nspire CX CAS

2.9.3 Hojas de cálculo. Excel

Las hojas de cálculo son una herramienta muy útil para manejar, revisar y visualizar datos. Muchas hojas de cálculo tienen funciones y formulas integradas que facilitan el manejo de las aplicaciones. Excel es una de las hojas de cálculo más utilizadas, principalmente por su relación costo/beneficio baja.

En Excel se puede encontrar dos herramientas útiles en la resolución de ecuaciones y sistemas de optimización: Buscar Objetivo y Solver. Buscar Objetivo es útil cuando se conoce el resultado de una formula, pero no se está seguro del valor de entrada que necesita la fórmula para obtener el resultado. Por otra parte, Solver es un complemento de Excel con el cual se puede encontrar un valor óptimo para una formula (celda objetivo) que está sujeta a restricciones o limitaciones.

Excel también cuenta con un lenguaje de programación propio de Microsoft, este está basada en Basic y se conoce como Visual Basic for Applications (VBA). Este resulta ser muy útil para automatizar procesos de cálculo y análisis de datos.

Baker & Sugden (2003) presentan la importancia de las hojas de cálculo en la educación. Ferreira, Lima, & Salcedo (2004) utilizan la herramienta Solver para resolver sistemas de ecuaciones aplicados al balance de materia en la producción de Cloruro de Vinilo, así como la desfenolización de desechos acuosos. Por último, Hernández & Bastidas (2011) utilizan VBA para desarrollar algoritmos que permiten resolver diferentes problemas de Ingeniería Química.

Para ejemplificar el uso de Excel y sus herramientas, se muestra en la Figura 2.13 y Figura 2.14 la solución del Ejemplo 3.9 de Smith et. al (2005) para determinar el valor del factor de compresibilidad Z para *n-Butano* a 350 K y 9.4573 bar, utilizando la ecuación cubica genérica y los parámetros de Redlich/Kwong. Así mismo, se muestra una representación gráfica de la solución para Z .

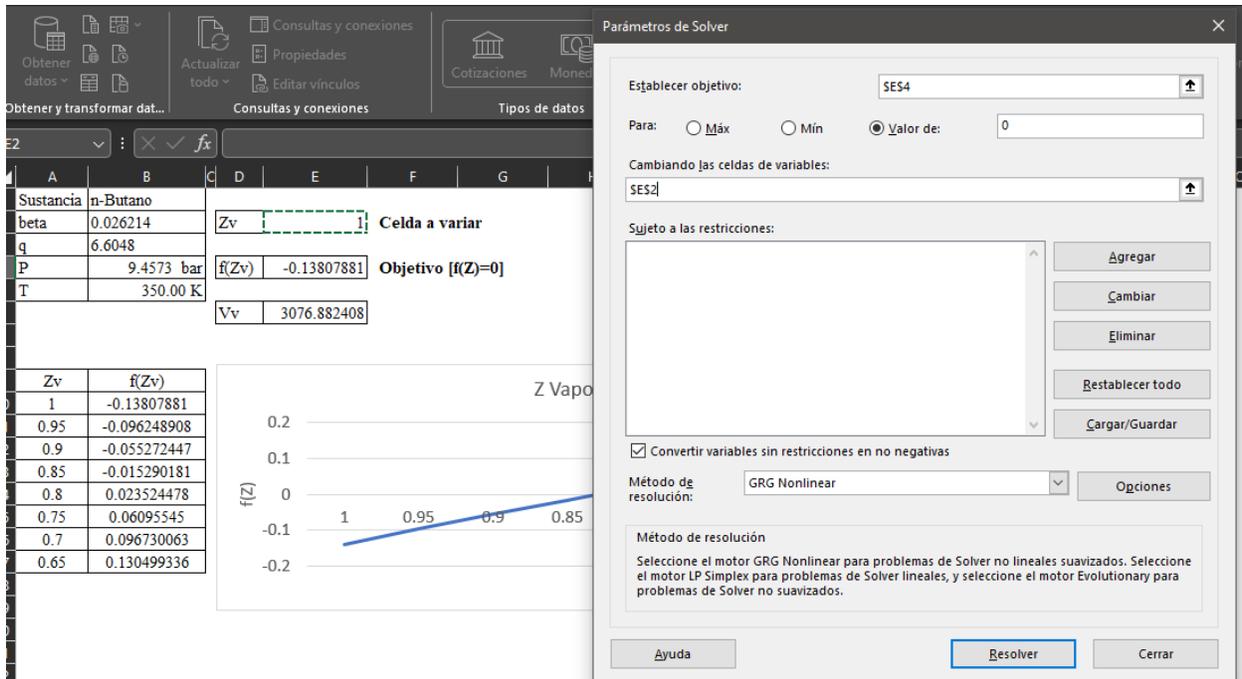


Figura 2.13 - Asignación de valores en Solver de Excel. La función objetivo se asigna en la celda E4, la celda de la variable en E2.

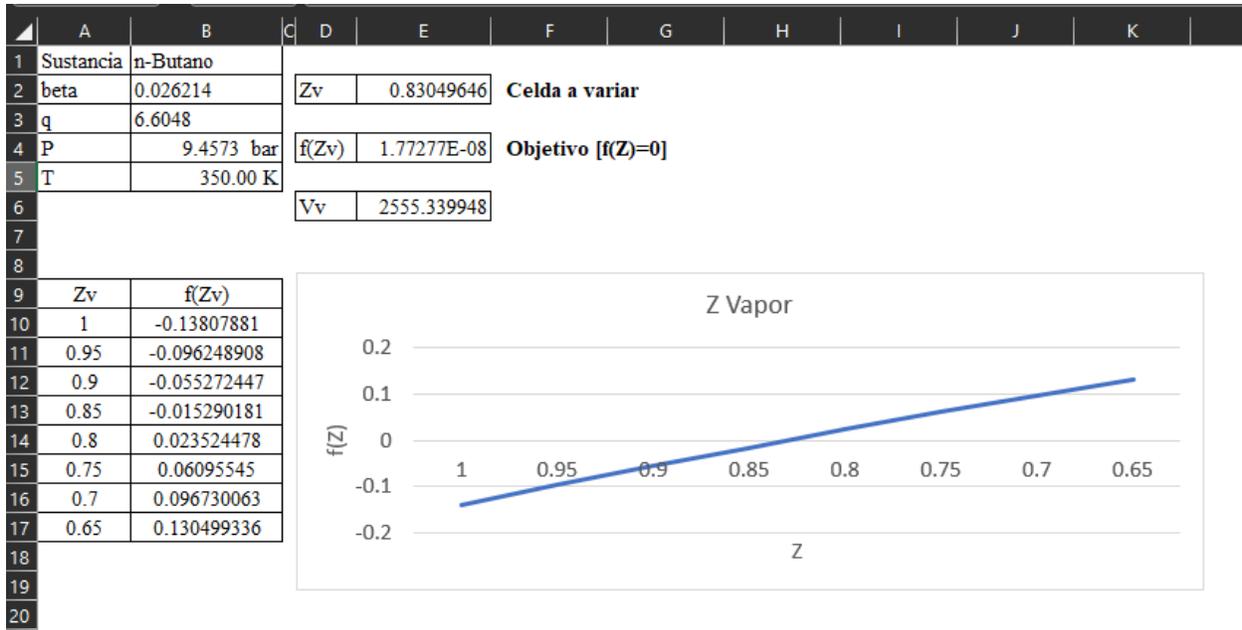


Figura 2.14 - Solución de ecuación para Z mediante Solver Excel.

3. METODOLOGÍA Y DESARROLLO DEL PROYECTO

3.1 Selección de metodología para análisis y resolución de problemas

La metodología que ha sido seleccionada para la resolución de problemas compila puntos de las metodologías presentadas en la Tabla 2.7. A su vez, ésta se ha dividido en tres partes: 1) Planteamiento general del problema, 2) Planteamiento específico de cada temática y 3) Desarrollo computacional. La metodología se muestra en los siguientes pasos:

Planteamiento general

- 1) **Analizar y entender el problema.** Se debe comprender el problema, esto implica identificar los datos de entrada, salidas, posibles fórmulas, requisitos y restricciones. En la medida de lo posible, intentar reformular el enunciado del problema para que sea más claro y conciso y no conduzca a ambigüedades.
- 2) **Diagramar el proceso y colocar la información conocida y desconocida** (entradas y salidas). Un diagrama de procesos que contenga a los equipos que operan ayuda a comprender y visualizar cada uno de los requerimientos del problema. Ya sea mediante diagramas de bloques o de instrumentos, colocar las entradas y salidas, así como las variables desconocidas da una idea general de lo que se necesita y tiene.
- 3) **Definir el objetivo del problema.** Mediante los pasos anteriores, se plantea el objetivo del problema, se debe tomar en cuenta qué se requiere y con qué información se cuenta.
- 4) **Identificar el tipo de problema**, es cerrado o abierto; si es cerrado identificar si es de diseño, predicción o control. Esto permitirá dar un tratamiento adecuado a cada problema.

Planteamiento específico de cada temática

- 5) **Proponer leyes y principios físicos y químicos que rigen el comportamiento del sistema.** Identificar el modelo matemático y las posibles asunciones para la resolución de éste.
- 6) **Utilizar fuentes de información** para obtener propiedades físicas y químicas de las especies en estudio.
- 7) **Establecer bases de cálculo.** En caso de que sea necesario, como en los balances de masa, se debe establecer una base de cálculo para obtener una relación entrada/salida.

- 8) **Seleccionar una metodología específica de la temática** para la resolución del problema, de acuerdo con los principios físicos y químicos establecidos.
- 9) **Ejecutar la metodología específica y aplicar las herramientas numéricas** adecuadas para resolver el modelo matemático.
- 10) **Obtención y verificación de resultados.** Se debe verificar si los resultados son consistentes con la teoría o con algún problema similar que haya sido resuelto anteriormente.
- 11) **Retroalimentación o reflexión.** Se debe revisar el procedimiento, identificar fallos, alternativas de resolución, así como establecer el desarrollo del problema como un prototipo para otros problemas similares.

Desarrollo computacional

- 12) **Diseño del algoritmo.** Con el desarrollo manual del problema, se debe plantear el algoritmo adecuado a éste. Si el problema es demasiado largo, se deben de realizar subprocesos para facilitar el cálculo.
- 13) **Codificar.** Mediante una herramienta de programación, digitar las rutinas basadas en el algoritmo específico del problema. Se debe tomar en cuenta las normas de programación para que el código sea entendible para las partes interesadas.
- 14) **Compilación y ejecución.** Una vez desarrollado el código, se debe compilar para que la computadora entienda las sentencias establecidas. Así mismo, se debe ejecutar la rutina codificada y así obtener resultados.
- 15) **Verificación y depuración.** Los resultados obtenidos se deben comparar con los obtenidos en el cálculo manual y así verificar la consistencia de cálculos. En caso de error, se debe depurar el código y eliminar las fallas.
- 16) **Documentación.** A modo de que el código sea entendible, se debe describir que hace cada parte del código, esto se puede hacer comentando las lineal de código o mediante Manuales de Usuario.

3.2 Muestreo y selección de problemas

Los problemas tipo han sido seleccionados de acuerdo con una lista de criterios, en los cuales se toma en cuenta la complejidad y la importancia dentro de la materia. Los criterios se muestran en la Tabla 3.1 según orden de importancia.

Tabla 3.1 - Criterios para la selección de problemas

Criterio	Definición	Ponderación (%)
1	Es relevante dentro de la asignatura, aplica los objetivos relacionados a la temática específica o general de la materia.	30
2	Ha sido resuelto en alguna de las referencias consultadas en la asignatura seleccionada o se proporciona el resultado.	25
3	Tiene la suficiente complejidad para ser resuelto mediante herramientas computacionales y métodos numéricos	25
4	Tiene la versatilidad para modificar parámetros e identificar el comportamiento de estos cambios	15
5	Tiene aplicabilidad e importancia en la industria, muestra un comportamiento aproximado a la realidad.	5

Los problemas que fueron seleccionados para este proyecto cumplen con una ponderación de 70% o mayor, lo cual implica que al menos han cumplido los tres primeros criterios de selección. Tras aplicar los criterios de selección a los problemas propuestos, se obtuvo el conjunto de 16 problemas mostrados en la Tabla 3.2. Aquí se muestran las asignaturas, los temas y las referencias de donde han sido seleccionados.

Tabla 3.2 - Problemas seleccionados junto a su referencia según materia y área temática.

Asignatura	Tema	Problema	Referencia	No.
TQI	Propiedades residuales	Ejemplo 6.9	Smith, Van Ness, & Abbott (2005)	<u>1</u>
	Fugacidad y coeficiente de fugacidad	Ejemplo 10.8	Smith, Van Ness, & Abbott (1997)	<u>2</u>
	Punto de rocío y burbuja	Ejemplo 12.2	Smith, Van Ness, & Abbott (1997)	<u>3</u>
	Equilibrio químico en reacciones Múltiples	Ejemplo 13.12	Smith, Van Ness, & Abbott (2005)	<u>4</u>
IRQ	Análisis de datos cinéticos	Ejemplo 5.1 a 5.3	Fogler (2008)	<u>5</u>
	Diseño de reactores con flujo ideal	Problema 14-23	Missen, Mims, & Saville (1999)	<u>6</u>
	Distribución de tiempos de residencia	Ejemplo 13.1	Fogler (2008)	<u>7</u>
OPU I	Problemas de diseño	Ejemplo 2.1	Saldarriaga (2007)	<u>8</u>
	Tuberías múltiples	Problema 4.22	Barderas (2002)	<u>9</u>
		Ejemplo 7.15	Barderas (2002)	<u>10</u>
OPU II	Evaporación	Ejemplo 3.15	Garcia & Barreiro, Tomo II (1980)	<u>11</u>
OPU III	Destilación	Ejemplo 21.12	McCabe, Smith, & Harriot (2007)	<u>12</u>
	Torres de enfriamiento	Ejemplo 5.16	De la Cuestas & Martinez, 2004	<u>13</u>
BMA	Balance de masa por grado de conversión	Ejemplo 4.7-1	Felder & Rousseau (2004)	<u>14</u>
	Balance de materia y energía con reacciones	Ejemplo 9.5-4	Felder & Rousseau (2004)	<u>15</u>
PSM	Sedimentación	Ejemplo 22.7	Foust, Wenzel, Clump, Maus, & Andersen (2006)	<u>16</u>

3.3 Criterios para la validación de resultados

Para el análisis de los resultados obtenidos en la aplicación de los métodos numéricos y las herramientas computacionales para la resolución de problemas, se aplicarán los siguientes criterios.

3.3.1 Comparación con las respuestas analíticas

Los problemas propuestos cuentan con la solución en las referencias consultadas, lo que facilita la comparación de resultados. El mínimo error aceptado será de 5%.

3.3.2 Convergencia

La mayoría de los métodos numéricos son iterativos y se requiere que estos proporcionen aproximaciones cada vez más cercanas al valor buscado (respuesta exacta), entonces se dice que el método converge. Para obtener una convergencia, se ha elegido el *error relativo porcentual aproximado*, cuya ecuación es presentada por Chapra & Canale (2007) y se expresa como

$$\varepsilon_a = \left| \frac{\text{aproximacion actual} - \text{aproximacion anterior}}{\text{aproximacion actual}} \right| \times 100 \quad (3.1)$$

Dado que llegar a la respuesta exacta es complejo, se establece un error prefijado, este se conoce como *tolerancia porcentual prefijada* ε_s . Esta se puede establecer arbitrariamente o utilizar la relación empírica presentada por Chapra & Canale (2007), la cual establece que en *al menos n cifras* significativas la respuesta será correcta. La ecuación es

$$\varepsilon_s = (0.5 \times 10^{2-n})\% \quad (3.2)$$

Y el criterio de convergencia es

$$\varepsilon_a < \varepsilon_s \quad (3.3)$$

Con un valor de $n = 4$, el error prefijado será de 0.005%, y este será el criterio de convergencia en los métodos y cálculos que requieren iteraciones. Es posible realizar una gráfica de ε_a contra el tiempo o el número de iteraciones, con lo que se puede visualizar rápidamente como la respuesta se va acercando más al valor verdadero. La Figura 3.1 muestra este comportamiento para la solución de la ecuación para Z de las Figura 2.13 y Figura 2.14 mediante el método de la Falsa posición, requiriendo un total de 27 iteraciones con $\varepsilon_s = 0.005\%$.

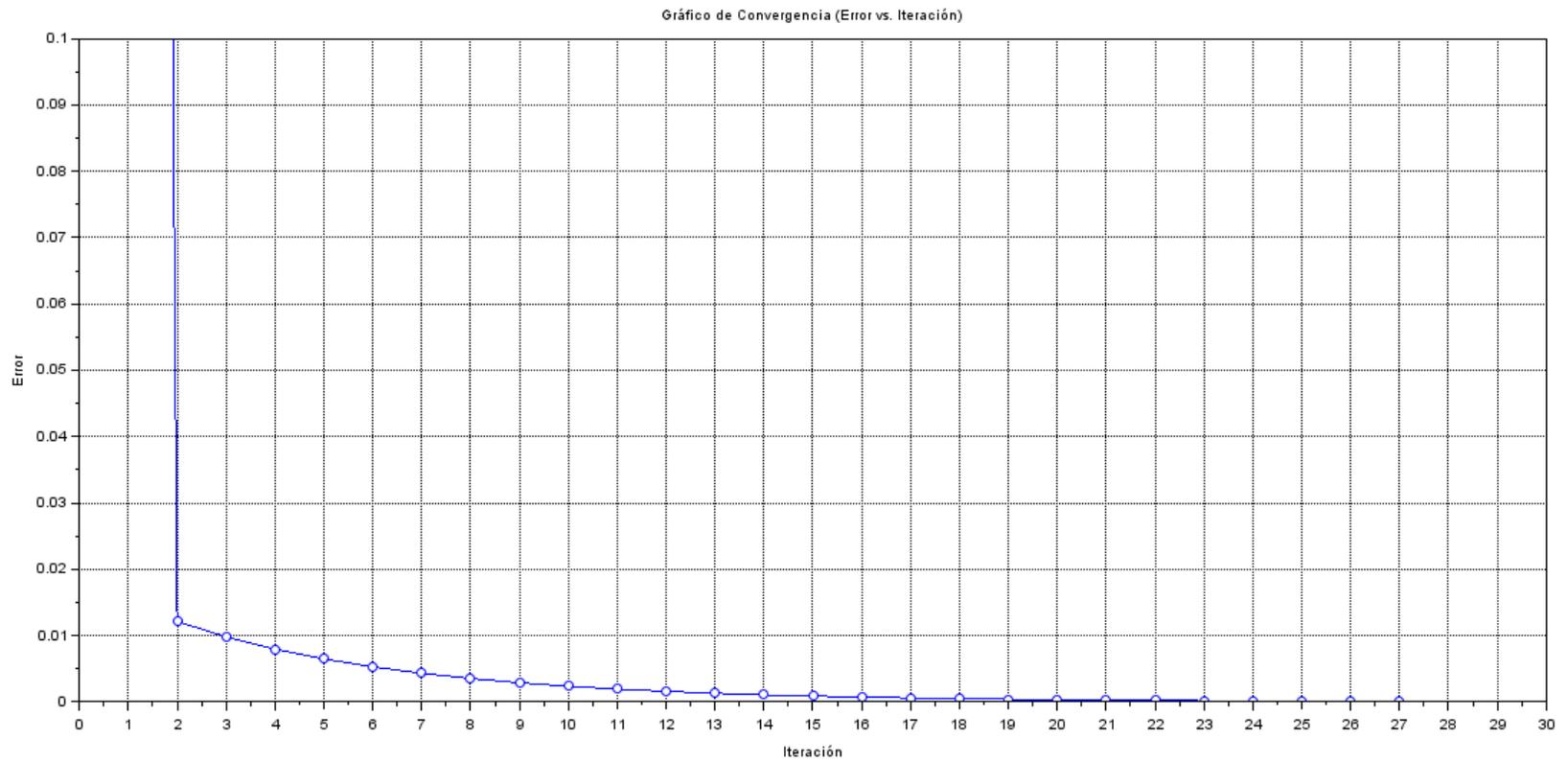


Figura 3.1 – Gráfico de error relativo contra iteraciones mediante el método de la falsa posición.

3.3.3 Validación cruzada

Para determinar si los programas elaborados y los resultados obtenidos son coherentes, se comparan los resultados de un mismo problema en las tres herramientas computacionales utilizadas, siendo Scilab, Excel y la calculadora programable TI Nspire CX CAS. Esto permite determinar que herramienta computacional facilita la resolución de un tipo de problema.

3.4 Resolución de problemas seleccionados

En esta sección se muestran los enunciados y la resolución de cada problema. Inicialmente se plantean las ecuaciones necesarias para resolver el problema, así como las expresiones con las que se desarrollan las funciones en las herramientas computacionales.

3.4.1 Termodinámica química

De las ecuaciones 3.4 a 3.51 se detallan los modelos matemáticos a utilizar para resolver los problemas y desarrollar las funciones en las herramientas computacionales

- **Propiedades reducidas**

$$\begin{array}{ccc} \textit{Presión reducida} & \textit{Temperatura reducida} & \textit{Volumen reducido} \\ P_r = \frac{P}{P_c} & T_r = \frac{T}{T_c} & V_r = \frac{V}{V_c} \end{array} \quad (3.4)$$

- **Cálculo para factor de compresibilidad Z**

1) Fase gas

$$z = 1 + \beta - q\beta \left(\frac{z - \beta}{(z - \epsilon\beta)(z + \sigma\beta)} \right) \quad (3.5)$$

2) Fase líquida

$$z = \beta + (z + \epsilon\beta)(z + \sigma\beta) \left(\frac{1 + \beta - z}{q\beta} \right) \quad (3.6)$$

Siendo

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} \quad q = \frac{\Psi\alpha(T_r)}{\Omega T_r} \quad (3.7)$$

Los parámetros se muestran en la Tabla 3.3

- **Capacidad calorífica del gas ideal**

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (3.8)$$

Constantes según Apéndice C de Smith, Van Ness, & Abbott (2005)

Tabla 3.3 - Parámetros para la ecuación cubica genérica

Ecuación	$\alpha(T_r)$	σ	ε	Ω	Ψ	Z_c
vdW	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK	$T_r^{1/2}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
SRK	$\alpha_{SRK}(T_r, \omega)$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
PR	$\alpha_{PR}(T_r, \omega)$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0.07780	0.42748	0.30740
$\alpha_{SRK}(T_r, \omega) = [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$						
$\alpha_{PR}(T_r, \omega) = [1 + (0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$						

Adaptado de Smith, Van Ness, & Abbott (2005)

- **Presión de vapor**

Ecuación de Antoine, constantes Apéndice B de Smith, Van Ness, & Abbott (2005)

$$\ln P^{sat} / kPa = A - \frac{B}{t / ^\circ C + C} \quad (3.9)$$

Si no se conocen las constantes, trabajar con el siguiente modelo

$$\ln P^{sat} / kPa = A - \frac{B}{T / K} \quad (3.10)$$

Donde A y B se puede determinar mediante un sistema de ecuaciones con los puntos (T_c, P_c) y (T_n, P_n) o parares conocidos.

- **Entalpía y entropía del gas ideal**

$$H^{ig} = H_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_p^{gi} dT \quad (3.11)$$

$$S^{gi} = S_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_p^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

- **Propiedades residuales a partir de ecuaciones cubicas de estado**

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + \left[\frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} - 1 \right] qI \quad (3.12)$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln(Z - \beta) + \frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} qI$$

Para I se tiene que:

i. Caso I: $\sigma \neq \epsilon$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{Z + \sigma\beta}{Z + \epsilon\beta} \right) \quad (3.13)$$

ii. Caso II: $\sigma = \epsilon$

$$I = \frac{\beta}{Z + \epsilon\beta} \quad (3.14)$$

• **Propiedades residuales mediante el segundo coeficiente virial**

$$\begin{aligned} \frac{H^R}{RT_c} &= P_r \left[B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right] \\ \frac{S^R}{R} &= -P_r \left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Siendo

$$\begin{aligned} B^0 &= 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} ; & \frac{dB^0}{dT_r} &= \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \\ B^1 &= 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} ; & \frac{dB^1}{dT_r} &= \frac{0.772}{T_r^{5.2}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

• **Propiedades residuales mediante correlaciones generalizadas**

$$\begin{aligned} \frac{H^R}{RT_c} &= \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} \\ \frac{S^R}{R} &= \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R} \\ Z &= Z^0 + \omega Z^1 \end{aligned} \quad (3.17)$$

• **Entalpía y entropía de vaporización**

1) Ecuación de Riedel para entalpía normal de vaporización

$$\frac{\Delta H_v}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{rn}} \quad (3.18)$$

2) Ecuación de Watson para ajustar a una T distinta

$$\Delta H = \Delta H_v \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{nr}} \right)^n \quad (3.19)$$

Siendo n

$$0.57 < T_{nr} < 0.71 \quad n = 0.74T_{nr} - 0.116$$

$$T_{nr} < 0.57 \quad n = 0.3$$

$$T_{nr} > 0.71 \quad n = 0.41$$

- **Coefficiente de fugacidad**

En general, el coeficiente de fugacidad se puede calcular mediante el segundo coeficiente virial.

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left[B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j y_i y_j (2\delta_{ik} - \delta_{ij}) \right] \quad (3.20)$$

Siendo,

$$\delta_{ik} = 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk}$$

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$$

Y B_{ij} como

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (B_{ij}^0 + \omega_{ij} B_{ij}^1) \quad (3.21)$$

Siendo B_{ij}^0 y B_{ij}^1 mediante ecuación 3.16 con $T_r = T_{rij}$. Las propiedades de mezclado son:

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad (3.22)$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{\frac{1}{3}} + V_{cj}^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 \quad P_{cij} = \frac{Z_{cij} T_{cij} R}{V_{cij}}$$

- **Formulación gamma/phi para EVL**

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3.23)$$

Siendo Φ_i a presiones bajas y moderadas

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \quad (3.24)$$

Donde $\hat{\phi}_i$ se determina mediante ecuación 3.25 y ϕ_i^{sat} con la misma ecuación, tomando δ_{ik} y δ_{ij} iguales a cero. Partiendo de la formulación gamma/phi se pueden obtener el siguiente conjunto de ecuaciones para $\{y_i\}$, $\{x_i\}$ y P.

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (3.26)$$

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \quad (3.27)$$

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} \quad (3.28)$$

$$P = \frac{1}{\sum_i (y_i \Phi_i / \gamma_i P_i^{sat})} \quad (3.29)$$

Para aproximación inicial de la temperatura, se utilizan las ecuaciones

$$T = \sum_i x_i T_i^{sat} \quad \text{o} \quad T = \sum_i y_i T_i^{sat} \quad (3.30)$$

Y T_i^{sat} mediante la ecuación de Antoine

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad (3.31)$$

La dependencia de las presiones de saturación se puede eliminar mediante la relación entre éstas, así mediante la selección arbitraria de una especie j en la solución, se puede determinar P_j^{sat}

$$P_i^{sat} = \frac{P}{\sum_i \left(\frac{x_i \gamma_i}{\Phi_i} \right) \left(\frac{P_i^{sat}}{P_j^{sat}} \right)} \quad (3.32)$$

$$P_j^{sat} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right) \quad (3.33)$$

Y la temperatura se puede determinar mediante la ecuación 3.34 escrita en la forma

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j \quad (3.35)$$

- **Modelos para γ**

1) Wilson multicomponente

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{kj}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \quad (3.36)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(\frac{-a_{ij}}{RT}\right)$$

Para dilución infinita para dos componentes

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty &= -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \\ \ln \gamma_2^\infty &= -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} \end{aligned} \quad (3.37)$$

2) Margules

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \end{aligned} \quad (3.38)$$

En dilución infinita

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty &= A_{12} \\ \ln \gamma_2^\infty &= A_{21} \end{aligned} \quad (3.39)$$

3) Van Laar

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A'_{12} \left(1 + \frac{A'_{12}x_1}{A'_{21}x_2}\right)^{-2} \\ \ln \gamma_2 &= A'_{21} \left(1 + \frac{A'_{21}x_2}{A'_{12}x_1}\right)^{-2} \end{aligned} \quad (3.40)$$

En dilución infinita

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty &= A'_{12} \\ \ln \gamma_2^\infty &= A'_{21} \end{aligned} \quad (3.41)$$

- **Constante de equilibrio químico**

$$K = K_0 K_1 K_2 \quad (3.42)$$

Donde

$$K_0 = \exp\left(\frac{-\Delta G_0^\circ}{RT_0}\right) \quad (3.43)$$

$$K_1 = \exp\left[\frac{\Delta H_0^\circ}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \quad (3.44)$$

$$K_2 = \exp\left(-\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T}\right) \quad (3.45)$$

Además,

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT = (\Delta A)T_0(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2}T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3}T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0}\left(\frac{\tau - 1}{\tau}\right) \quad (3.46)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1) \quad (3.47)$$

- **Equilibrio en reacciones**

Para un sistema de i componentes y j reacciones químicas, la concentración de una especie i se define como

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j v_j \varepsilon_j} \quad (3.48)$$

Siendo n_{i0} los moles iniciales de la especie i , ε_j la coordenada de reacción o grado de avance, $v_{i,j}$ el coeficiente estequimétrico de la especie i en la reacción j , n_0 los moles totales iniciales y v_j el número estequiométrico global, calculado como $v_j = \sum_i v_{i,j}$

Para j reacciones e i componentes,

$$K_j = \exp\left(\frac{-\Delta G_j^\circ}{RT_0}\right) = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right)^{v_{i,j}} \quad (3.49)$$

Para una reacción en fase gas,

$$K_j = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^\circ}\right)^{v_{i,j}} \quad (3.50)$$

Si se considera como una mezcla de gas ideal (presiones bajas y temperaturas altas),

$$\prod_i (y_i)^{v_{i,j}} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-v_j} K_j \quad (3.51)$$

3.4.1.1 Problema 1: Propiedades energéticas de las sustancias puras

No. Problema	1	Área de aplicación	Termodinámica Química
Temática	Propiedades energéticas de las sustancias puras		
Referencia	Ejemplo 6.9 Smith, Van Ness, & Abbott (2005)		
Enunciado	<p>Estime V, U, H y S para vapor de 1-buteno a 200 °C y 70 bar si H y S son iguales a cero para liquido saturado a 0 °C. Suponga que solo está disponible la siguiente información:</p> $T_c = 420.0 \text{ K} \quad P_c = 40.43 \text{ bar} \quad \omega = 0.191 \quad T_n = 266.9 \text{ K}$ $\frac{C_p^{gi}}{R} = 1.967 + 31.630 \times 10^{-3} T - 9.837 \times 10^{-6} T^2 \quad (T/K)$		

Resolución:

PASO 1: Se trata de un problema para el cálculo de propiedades energéticas para un gas real (vapor de 1-buteno) a 200 °C (473.15 K) y 70 bar. Se proporcionan T y P críticas, así como el factor acéntrico, la T normal de ebullición y el C_p para gas ideal.

PASO 2: La Figura 3.2 muestra el camino termodinámico para calcular las propiedades indicadas.

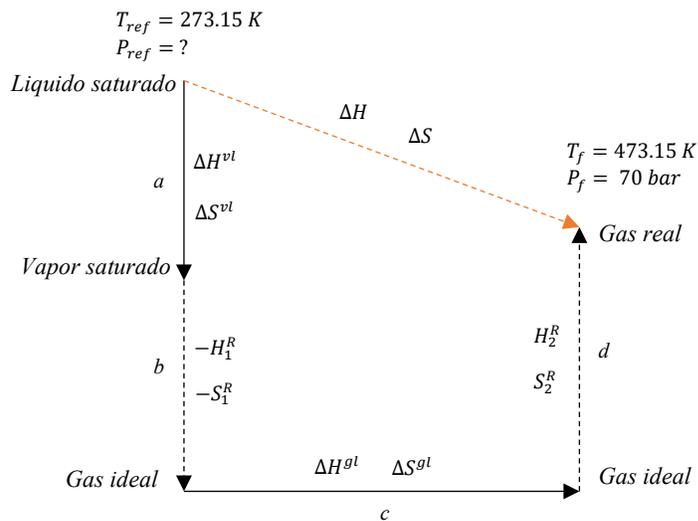


Figura 3.2 - Camino termodinámico para resolución del Problema 2

PASO 3: Estimar V, U, H y S para vapor de 1-buteno a 200 ° y 70 bar, partiendo de condiciones iniciales de 0 °C con H y S iguales a cero. Además, se debe utilizar únicamente los parámetros y C_p brindados en el enunciado.

PASO 4: Se tiene un problema cerrado, del cual se conocen las condiciones iniciales y el camino termodinámica, por lo tanto, también es un problema de predicción.

PASO 5: Se utilizará el modelo del segundo coeficiente virial (ecuación 3.15) para presiones bajas y moderadas. Para la presión de 70 bar se utilizará las correlaciones de Lee-kesler (ecuación (3.17))

PASO 6: Los datos están completos y solo es necesario recurrir a la teoría presentada por Smith, Van Ness, & Abbott (2005) para el cálculo de la presión de saturación (ecuación 3.10)

PASO 7: No necesita establecer una base de cálculo

PASO 8: Cálculo de propiedades residuales mediante coeficiente viriales y correlaciones generalizadas de Lee/Kesler. Ver Algoritmo 4.5

PASO 9 y 10: Resolución

i. Datos conocidos:

$$T_c = 420 \text{ K} \quad P_c = 40.43 \text{ bar} \quad \omega = 0.191 \quad T_n = 266.9 \text{ K}$$

$$\text{Condiciones de operación } T = 473.15 \text{ K} \quad P = 70 \text{ bar}$$

ii. Las condiciones de referencia son

$$T_0 = 273.15 \text{ K} \quad P_0 = f(T_0) \quad H_0^{ls} = S_0^{ls} = 0$$

Como P_0 es la presión de saturación a $T_0 = 273.15 \text{ K}$, mediante la aplicación de la ecuación 3.10, se puede encontrar una función de P respecto a T. Mediante las condiciones críticas y normales, se tiene el par de puntos $P1(266.9 \text{ K}, 1.0133 \text{ bar})$ y $P2(420 \text{ K}, 40.43 \text{ bar})$. De la ecuación 3.10 se obtiene un sistema de dos ecuaciones con las incógnitas A y B.

Formato lineal

$$266.9A - B = 3.526$$

$$420A - B = 1554$$

Formato matricial

$$m = \begin{bmatrix} 266.9 & -1 & 3.526 \\ 420 & -1 & 1554 \end{bmatrix}$$

Llamando a la función **GAUSSLINE ()**, cuyo argumento es la matriz m a resolver:

GAUSSLINE (m)

$$A = 10.1272$$

$$B = 2699.42$$

La función formada es

$$P_{sat}(T/K) = \exp\left(10.1272 - \frac{2699.42}{T}\right)$$

Evaluando a 273.15 K, $P_0 = P_{sat}(273.15 K) = 1.277 \text{ kPa}$

iii. Evaluando las condiciones residuales

$$T_r = \frac{473.15}{420} = 1.127 \quad P_r = \frac{70}{40.43} = 1.731$$

$$T_{or} = \frac{273.15}{420} = 0.6504 \quad T_{nr} = \frac{266.9}{420} = 0.635 \quad P_{or} = \frac{1.277}{40.43} = 0.0316$$

iv. Del paso a) para el camino termodinámico, es necesario determinar ΔH^{lv} y ΔS^{lv} . Mediante la función **HEVAP** ().

$$\Delta H^{lv} = \mathbf{HEVAP}(T_{nr}, T_{or}, P_c)RT_n = \mathbf{HEVAP}(0.635, 0.6504, 40.43) * (8.314) * (266.9)$$

$$\Delta H^{lv} = (9.7943)(8.314)(266.9) = 21,733.62 \text{ J/mol}$$

Y para la entropía

$$\Delta S^{lv} = \frac{\Delta H^{lv}}{T} = \frac{21733.62 \text{ J/mol}}{273.15 \text{ K}} = 79.57 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

v. De la etapa b) del camino termodinámico, se debe calcular H_1^R y S_1^R . Mediante las funciones **HRB** () y **SRB** ().

$$H_1^R = \mathbf{HRB}(T_{or}, P_{or}, \omega)RT_c = \mathbf{HRB}(0.6504, 0.0316, 0.191)(8.314)(420)$$

$$H_1^R = (-0.09839)(8.314)(420)$$

$$H_1^R = -343.6 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$S_1^R = \mathbf{SRB}(T_{or}, P_{or}, \omega)R = \mathbf{SRB}(0.6504, 0.0316, 0.191)(8.314)$$

$$S_1^R = (-0.1061)(8.314)(420)$$

$$S_1^R = -0.8821 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

vi. Cambio de estado como gas ideal, desde condiciones de referencia hasta condiciones de operación. Determinando ΔH^{gi} y ΔS^{gi} cuyas integrales se evalúan mediante las funciones **HCPI** () y **SCPI** (). Los valores para C_p son dados en la función para este,

$$\Delta H^{gi} = \mathbf{HCPI}(T_0, T, A, B, C, D)R$$

$$= \mathbf{HCPI}(273.15, 473.15, 1.967, 31.63 \times 10^{-3}, -9.837 \times 10^{-6}, 0)(8.314)$$

$$\Delta H^{gi} = (2473.4463)(8.314)$$

$$\Delta H^{gi} = 20,564.23 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S^{gi} = \mathbf{SCPI}(T_0, T, A, B, C, D)R - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$\Delta S^{gi} = \mathbf{SCPI}(273.15, 473.15, 1.967, 31.63 \times 10^{-3}, -9.837 \times 10^{-6}, 0)(8.314)$$

$$- (8.314) \ln\left(\frac{70}{1.277}\right)$$

$$\Delta S^{gi} = (6.6725)(8.314) - (8.314)(4.004)$$

$$\Delta S^{gi} = 22.19 \frac{J}{mol K}$$

vii. A presiones elevadas, se aplican la ecuación 3.17 junto con el Apéndice E de Smith, Van Ness, & Abbott (2005). Dado que a las condiciones de $T_r = 1.127$ y $P_r = 1.731$ no se tienen valores exactos, es necesario realizar una interpolación doble mediante la función

INTER_DOBLE ()

Para $(H^R)^0/RT_c$ se tiene la matriz de valores conocidos

$$m = \begin{bmatrix} -2.203 & -2.965 \\ -1.719 & -2.479 \end{bmatrix} \quad x = [1.5 \quad 1.731 \quad 2.0] \quad y = [1.10 \quad 1.127 \quad 1.15]$$

$$\frac{(H^R)^0}{RT_c} = \mathbf{INTER_DOBLE}(m, x, y) = -2.2932$$

Para $(H^R)^1/RT_c$ se tiene la matriz de valores conocidos

$$m = \begin{bmatrix} -0.617 & -1.261 \\ -0.487 & -0.604 \end{bmatrix} \quad x = [1.5 \quad 1.731 \quad 2.0] \quad y = [1.10 \quad 1.127 \quad 1.15]$$

$$\frac{(H^R)^1}{RT_c} = \mathbf{INTER_DOBLE}(m, x, y) = -0.7732$$

Entonces, mediante la función **HRG ()**

$$\frac{H_2^R}{RT_c} = \mathbf{HRG}(-2.2932, -0.7732, 0.191) = -2.4410$$

$$H_2^R = (-2.4410) \left(8.314 \frac{J}{mol K} \right) (420 K)$$

$$H_2^R = -8523.68 \frac{J}{mol}$$

Realizando el mismo procedimiento para $(S^R)^0/R$ y $(S^R)^1/R$ con la función **SRG ()**

$$\frac{S_2^R}{R} = \mathbf{SRG}(-1.6406, -0.7833, 0.191) = -2.4410$$

$$S_2^R = (-21.7902) \left(8.314 \frac{J}{mol K} \right)$$

$$S_2^R = -14.8838 \frac{J}{mol}$$

De igual manera para Z mediante **ZGEN ()**

$$z = \mathbf{ZGEN}(0.4701, 0.1351, 0.191)$$

$$z = 0.4959$$

viii. Las propiedades son

$$V = \frac{0.4959 * (83.14 \text{ bar cm}^3/\text{mol K})(473.15 \text{ K})}{70 \text{ bar}}$$

$$V = 278.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\Delta H = 21,733.62 - (-343.6) + 20,564.23 + (-8523.68)$$

$$\Delta H = 34,117 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S = 79.5700 - (-0.8821) + 22.1900 + (-14.8838)$$

$$\Delta S = 87.7583 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta U = 34117 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - (70 \text{ bar}) \left(278.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ J}}{10 \text{ cm}^3 \text{ bar}} \right)$$

$$\Delta U = 32166.1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Las discrepancias respecto a resultado de la referencia son mostrados en la Tabla 3.4. Se puede notar que los errores relativos son menores al 5%, el máximo valor de diferencia es de 3.16%.

Tabla 3.4 - Comparativas de resultados obtenidos en la resolución del Problema 1

Propiedad	Valor referencia	Valor calculado	Error (%)
Z	0.512	0.4959	3.1445
$V(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	287.8	278.7	3.1619
$\Delta H(\text{J mol}^{-1})$	34,233	34117	0.3388
$\Delta S(\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	88.72	87.7583	1.0840
$\Delta U(\text{J mol}^{-1})$	32,218	32,166.1	0.1614

PASO 11: La mayoría de los problemas para el cálculo de propiedades energéticas siguen este esquema. El planteamiento del camino termodinámico es importante para identificar en que etapa del proceso se hará cada cálculo. Por otra parte, este problema se puede extender para generar

datos termodinámicos para el *1-butano*, al combinar el conjunto de funciones mostradas, y al insertar diferentes valores de T y P.

PASOS 12 a 16: El diseño del algoritmo para la resolución de este problema se presenta en el Algoritmo 4.5.

3.4.1.2 Problema 2: Coeficiente de fugacidad en mezclas

No. Problema	2	Área de aplicación	Termodinámica Química
Temática	Coeficiente de fugacidad		
Referencia	Ejemplo 10.8 Smith, Van Ness, & Abbott (1996)		
Enunciado	Estimar ϕ_1 y ϕ_2 mediante las correlaciones del segundo coeficiente virial para una mezcla equimolar de metil cetona (1)/tolueno (2), a 50 °C y 25 kPa. Ajustar todas las $k_{ij} = 0$.		

Resolución

PASO 1: El problema se enfoca en el cálculo de los coeficientes de fugacidad para especies en solución, dichas especies son etil cetona (1) y tolueno (2). Se conocen las condiciones de la mezcla, siendo 50°C, 25 kPa y una relación equimolar.

PASO 2: No requiere diagrama

PASO 3: Calcular el coeficiente de fugacidad para una mezcla equimolar de metil cetona (1) y tolueno (2) bajo las condiciones de 50°C y 25kPa. Asumir todos los $k_{ij} = 0$.

PASO 4: El problema está completamente definido y tiene una única solución.

PASO 5: Se utilizará el modelo del Segundo coeficiente virial, considerando su aplicación a presiones bajas y moderadas. Este se describe mediante la ecuación 3.20.

PASO 6: Mediante la Tabla B.1 de Smith, Van Ness, & Abbott (2005) se obtiene:

Especie	Tc/K	Pc/bar	Vc/cm³ mol⁻¹	Zc	ω
1	535.5	41.5	267	0.249	0.323
2	591.8	41.1	316	0.264	0.262

PASO 7: Relación equimolar, es decir $y_1 = 0.5$ y $y_2 = 0.5$.

PASO 8: Ver Algoritmo 4.6

PASO 9 y 10: Resolución

i. La ecuación 3.20 para una mezcla de dos especies se puede separar como

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad \ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12})$$

Siendo $\delta_{12} = B_{12} - B_{11} - B_{22}$. Los coeficientes virales se determinan mediante las ecuaciones 3.21 y 3.16. Mediante la función **BTR ()** se pueden determinar B^0 y B^1 .

ii. Las propiedades críticas y reducidas de la mezcla y componentes son:

$$T_{c12} = (535.5 * 591.8)^{1/2} = 562.94 \text{ K}$$

$$V_{c12} = \left(\frac{(267)^{1/3} + (316)^{1/3}}{2} \right)^3 = 291.81 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$z_{c12} = \frac{0.249 + 0.264}{2} = 0.2565$$

$$P_{c12} = \frac{(0.2565) \left(83.14 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}} \right) (562.94 \text{ K})}{291.81 \text{ cm}^3/\text{mol}} = 41.14$$

$$\omega_{12} = \frac{0.323 + 0.262}{2} = 0.2925$$

$$T_{r1} = \frac{323.15}{535.5} = 0.6035 \quad T_{r2} = \frac{323.15}{591.8} = 0.5460 \quad T_{r12} = \frac{323.15}{(535.5 * 591.8)^{1/2}} = 0.5740$$

iii. Determinando los coeficientes virales. Para la especie 1:

$$[\mathbf{B0} \ \mathbf{B1}] = \mathbf{BTR}(0.6035)$$

$$B^0 = -0.8637 \quad B^1 = -1.2954$$

Entonces,

$$B_{11} = \frac{\left(83.14 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}}\right) (535.5 \text{ K})}{(41.5 \text{ bar})} (-0.8637 + (0.323)(-1.2954)) = -1378.8$$

En resumen, para los demás coeficientes se tiene:

Especie	T_r	B^0	B^1	$B \text{ (cm}^3/\text{mol)}$
11	0.6035	- 0.8637	- 1.2954	- 1378.8
22	0.5460	- 1.0282	- 2.0453	- 1872.4
12	0.5740	- 0.9428	- 1.6315	- 1615.4

iv. Determinando $\hat{\phi}_i$ con $\delta_{12} = -1615.4 - (-1378.8) - (-1872.4) = 1635.8$

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{(0.25 \text{ bar})}{\left(83.14 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}}\right) (323.15 \text{ K})} (-1378.8 + (0.5)^2(1635.8)) = -0.0090$$

$$\hat{\phi}_1 = 0.9910$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{(0.25 \text{ bar})}{\left(83.14 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}}\right) (323.15 \text{ K})} (-1872.4 + (0.5)^2(1635.8)) = -0.0090$$

$$\hat{\phi}_2 = 0.9865$$

v. Con el fin de generalizar el cálculo del coeficiente de fugacidad mediante ecuaciones viriales para varios componentes, se ha desarrollado la función **PHIB ()**. Para este ejemplo, la función se define como **PHIB (t, p, y, tc, pc, vc, zc, w)** siendo *y, tc, pc, vc, zc* y *w* vectores filas con las propiedades de los compuestos en solución.

$$\mathbf{PHIB}(323.15, 0.25, [0.5 \ 0.5], [535.5 \ 591.8], [41.5 \ 41.1], [267 \ 316], [0.249 \ 0.264], [0.323 \ 0.262])$$

$$\hat{\phi}_1 = 0.9873 \quad \hat{\phi}_2 = 0.9827$$

La comparativa de los resultados obtenidos se muestra en la Tabla 3.5. La aplicación de la función **PHIB ()** arroja resultados más próximos a la referencia, el error final para éste es del 0.03%. A diferencia, el cálculo mediante funciones individuales muestra errores de 0.40 y 0.53 % respectivamente.

Tabla 3.5 - Error relativo porcentual respecto a los resultados obtenido en el Problema 2.

MEDIANTE FUNCIONES INDIVIDUALES			
Propiedad	Valor referencia	Valor calculado	Error (%)
$\hat{\phi}_1$	0.987	0.9910	0.4053
$\hat{\phi}_2$	0.983	0.9865	0.3560
MEDIANTE FUNCIÓN PHIB ()			
Propiedad	Valor referencia	Valor calculado	Error (%)
$\hat{\phi}_1$	0.987	0.9873	0.0304
$\hat{\phi}_2$	0.983	0.9827	0.0305

3.4.1.3 Problema 3: Cálculos del punto de rocío y burbuja

No. Problema	3	Área de aplicación	Termodinámica Química
Temática	EVL a presiones bajas y moderadas		
Referencia	Ejemplo 12.2 Smith, Van Ness, & Abbott (1996)		
Enunciado	<p>Para el sistema 2-propanol (1)/agua (2), los valores siguientes de parámetros son recomendados para la ecuación de Wilson:</p> $a_{12} = 437.98 \text{ cal mol}^{-1} \quad a_{21} = 1238.00 \text{ cal mol}^{-1}$ $V_1 = 76.92 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad V_2 = 18.07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ <p>Además, se tienen las siguientes ecuaciones de Antoine:</p> $\ln P_1^{Sat} = 16.6780 - \frac{3640.20}{T - 53.54}$ $\ln P_2^{Sat} = 16.2887 - \frac{3816.44}{T - 46.13}$ <p>En donde T está en kelvins y la presión de vapor está en kPa. Suponiendo la validez de la ecuación de la Ley de Raoult modificada, calcular:</p> <ol style="list-style-type: none"> P y $\{y_i\}$ para $T = 353.15 \text{ K}$ y $x_1 = 0.25$ P y $\{x_i\}$ para $T = 353.15 \text{ K}$ y $y_1 = 0.60$ T y $\{y_i\}$ para $P = 101.33 \text{ kPa}$ y $x_1 = 0.85$ T y $\{x_i\}$ para $P = 101.33 \text{ kPa}$ y $y_1 = 0.40$ P^{az}, la presión azeotrópica, y $x_1^a = y_1^{az}$, la composición azeotrópica para $T = 353.15 \text{ K}$. 		

Resolución:

PASO 1: Se trata de un problema para el cálculo de EVL, esto es, cálculos para punto de rocío y burbuja. Como datos generales de entrada se dan los parámetros para la ecuación de Wilson, así como las funciones para la presión de saturación. Así mismo, según los literales, se dan las condiciones para T , P , $\{x_i\}$ y $\{y_i\}$.

PASO 2: No requiere un diagrama

PASO 3: Calcular los puntos a) BURBUJA P, b) ROCIO P, c) BURBUJA T, d) ROCIO T y e) determinar la presión azeotrópica, aplicando la ley de Raoult Modificada y la ecuación de Wilson para el coeficiente de actividad.

PASO 4: El problema está completamente definido, tiene una única solución.

PASO 5: El enunciado del problema supone la validez de la ley de Raoult modificada, esto es, la ecuación 3.23 con $\Phi_i = 1$. Así mismo, brinda los parámetros para la ecuación de Wilson para el cálculo del coeficiente de actividad.

PASO 6: El enunciado brinda los datos necesarios para los cálculos.

PASO 7: Se dan las fracciones molares según sea el caso.

PASO 8: Ver Algoritmo 4.7, Algoritmo 4.8, Algoritmo 4.9 y Algoritmo 4.10

PASO 9 y 10: Resolución

Debido a que los cálculos de este tipo requieren procesos iterativos largos (aun cuando se trabaja en un modelo semi ideal) no se presenta el proceso de cálculo numérico como los problemas anteriores. En lugar de ello, se presentan las funciones desarrolladas para los cálculos de burbuja y rocío según los algoritmos del Paso 8.

a) Cálculo de Burbuja P dado $T = 353.15$ y $x_1 = 0.25$

Para éste literal se utiliza la función **BURBUJAP** (**T**, **{x_i}**, **[modelo]**). Los argumentos obligatorios de esta función son T y un vector fila con las fracciones x_i . El argumento opcional *modelo* hace referencia a como se desarrollará la formulación gammas/phi. Por defecto es 1 (se puede obviar) y se refiere a un modelo no ideal (toma en cuenta Φ), cuando se requiere un modelo semi-ideal, se debe colocar 0, para emplear la ley modificada de Raoult, como es el caso de este problema. Entonces,

$$[p, y] = \text{BURBUJAP}(353.15, [0.25 \ 0.75], 0)$$

La función pregunta inicialmente el modelo para γ_i , para este caso, el modelo de Wilson. Seleccionado el modelo, es necesario introducir los parámetros de dicho modelo. Posteriormente solo es necesario introducir las constantes de Antoine para cada una de las especies, en este caso como un vector fila. Finalmente, si se requiere, la función mostrará un gráfico de error versus iteración. El resultado obtenido es

$$P = 91.464 \text{ kPa} \quad y_1 = 0.5376 \quad y_2 = 0.4624$$

La Figura 3.3 muestra el proceso de resolución en la consola de Scilab.

```

Archivo Editar Control Aplicaciones ?
Scilab 6.1.0 Console
--> [p,y]=BURBUJAP(353.15,[0.25 0.75],0)
Seleccionar modelo para coeficiente de actividad
1. WILSON
2. VAN LAAR
3. MARGULES
--> 1
Introducir vector fila de Vi en la forma [V1 V2]
--> [76.92 18.07]
Introducir vector fila de aij en la forma [a12 a21]
--> [437.98 1238]
CONSTANTES PARA ECUACIÓN DE ANTOINE
Introducir vector fila de constantes de Antoine para compuesto 1
--> [16.6780 3640.2 219.61]
Introducir vector fila de constantes de Antoine para compuesto 2
--> [16.2887 3816.44 227.02]
ITERACIÓN 1.000000
P = 91.464182 kPa| Y1 = 0.537566| Y2 = 0.462434| e = 1.000000
ITERACIÓN 2.000000
P = 91.464182 kPa| Y1 = 0.537566| Y2 = 0.462434| e =0.000000
¿Desea mostrar gráfico de convergencia?
1.Si
2.No
--> 2
p =
91.464
y =
0.5376 0.4624

```

Figura 3.3 - Resolución de BURBUJA P para Problema 4 en Scilab

b) Cálculo de Rocío P dado $T = 353.15$ y $y_1 = 0.60$

Para éste literal se utiliza la función **ROCIOP** (T , $\{y_i\}$, $[\text{modelo}]$). Los argumentos tienen el mismo significado que para **BURBUJAP** ($$), a diferencia que ahora se debe introducir un vector fila para y_i . Así mismo, la sintaxis para la solicitud de parámetros es la misma. Los resultados obtenidos son

$$[P, x] = \text{ROCIOP}(353.15, [0.6 \ 0.4], 0)$$

$$P = 96.709 \text{ kPa} \quad x_1 = 0.4489 \quad x_2 = 0.5511$$

La Figura 3.4 muestra la resolución en la consola de Scilab. Aquí se muestran dos ramas de iteración. La primera, denominada ITERACION se refiere al rizo exterior para P según Flujograma 4.6, para este se han realizado tres iteraciones. El segundo, ITERACION INTERNA se refiere al rizo interior para γ . Para la primera iteración de P se han requerido 13 iteraciones para el rizo interno.

c) Cálculo de Burbuja T dado $P = 101.33 \text{ kPa}$ y $x_1 = 0.85$

La función a utilizar es **BURBUJAT(P, {x_i}, [modelo])**. Los argumentos tienen el mismo significado que las funciones anteriores, así mismo la sintáxis de parámetros. Los resultados obtenidos son:

$$[T, y] = \text{BURBUJAT}(101.33, [0.85 \ 0.15], 0)$$

$$T = 353.93 \text{ K} \quad y_1 = 0.8172 \quad y_2 = 0.1828$$

d) Cálculo de Rocío T dado $P = 101.33 \text{ kPa}$ y $y_1 = 0.40$

La función a utilizar es **ROCIOT(P, {y₁}, [modelo])**. Insertando parámetros

$$[P, x] = \text{ROCIOT}(101.33, [0.4 \ 0.6], 0)$$

$$T = 360.96 \text{ K} \quad x_1 = 0.0596 \quad x_2 = 0.9558$$

La Figura 3.6 muestra la resolución para este literal.

e) Mediante el concepto de volatilidad relativa se sabe que

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}}$$

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \quad (\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_1^\infty P_2^{sat}}$$

La existencia del azeótropo se identifica cuando uno de estos valores es menor a uno y el otro es mayor que uno. De las ecuaciones 3.37

$$\Lambda_{12} = \frac{(18.07)}{(76.92)} \exp\left(\frac{-(437.98)}{(1.9872)(353.15)}\right) = 0.1259$$

$$\Lambda_{21} = \frac{(76.92)}{(18.07)} \exp\left(\frac{-(1238)}{(1.9872)(353.15)}\right) = 0.7294$$

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln(0.1258) + 1 - (0.7294) = 2.344$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln(0.7294) + 1 - (0.1258) = 1.19$$

$$\gamma_1^\infty = 10.42 \quad \gamma_2^\infty = 3.287$$

```

Archivo Editar Control Aplicaciones ?
Scilab 6.1.0 Console

--> [p,x]=ROCIOP(353.15,[0.6 0.4],0)
Seleccionar modelo para coeficiente de actividad
1. WILSON
2. VAN LAAR
3. MARGULES
--> 1

Introducir vector fila de Vi en la forma [V1 V2]
--> [76.92 18.07]

Introducir vector fila de aij en la forma [a12 a21]
--> [437.98 1238]

CONSTANTES PARA ECUACIÓN DE ANTOINE
Introducir vector fila de constantes de Antoine para compuesto 1
--> [16.6780 3640.2 219.61]

Introducir vector fila de constantes de Antoine para compuesto 2
--> [16.2887 3816.44 227.02]

ITERACIÓN 1.000000
P = 96.718933 kPa| X1 = 0.434226| X2 = 0.565774| e = 0.307169
  ITERACION INTERNA 1
  X1 = 0.439184| X2 = 0.560816| Err 1 = 0.007598| Err 2 = 0.005851
  ITERACION INTERNA 2
  X1 = 0.442497| X2 = 0.557517| Err 1 = 0.005004| Err 2 = 0.003903
  ITERACION INTERNA 3
  X1 = 0.444694| X2 = 0.555329| Err 1 = 0.003287| Err 2 = 0.002596
  ITERACION INTERNA 4
  X1 = 0.446147| X2 = 0.553881| Err 1 = 0.002158| Err 2 = 0.001721
  ITERACION INTERNA 5
  X1 = 0.447106| X2 = 0.552925| Err 1 = 0.001418| Err 2 = 0.001138
  ITERACION INTERNA 6
  X1 = 0.447738| X2 = 0.552294| Err 1 = 0.000932| Err 2 = 0.000752
  ITERACION INTERNA 7
  X1 = 0.448154| X2 = 0.551878| Err 1 = 0.000613| Err 2 = 0.000496
  ITERACION INTERNA 8
  X1 = 0.448428| X2 = 0.551605| Err 1 = 0.000403| Err 2 = 0.000327
  ITERACION INTERNA 9
  X1 = 0.448608| X2 = 0.551424| Err 1 = 0.000265| Err 2 = 0.000215
  ITERACION INTERNA 10
  X1 = 0.448727| X2 = 0.551306| Err 1 = 0.000174| Err 2 = 0.000142
  ITERACION INTERNA 11
  X1 = 0.448805| X2 = 0.551227| Err 1 = 0.000115| Err 2 = 0.000093
  ITERACION INTERNA 12
  X1 = 0.448857| X2 = 0.551176| Err 1 = 0.000075| Err 2 = 0.000061
  ITERACION INTERNA 13
  X1 = 0.448891| X2 = 0.551142| Err 1 = 0.000050| Err 2 = 0.000040
ITERACIÓN 2.000000
P = 96.706164 kPa| X1 = 0.448891| X2 = 0.551142| e = 0.000132
  ITERACION INTERNA 1
  X1 = 0.448913| X2 = 0.551087| Err 1 = 0.000021| Err 2 = 0.000077
ITERACIÓN 3.000000
P = 96.709322 kPa| X1 = 0.448913| X2 = 0.551087| e = 0.000033

¿Desea mostrar gráfico de convergencia?
1.Si
2.No
--> 1

p =
  96.709
x =
  0.4489  0.5511

```

Figura 3.4 - Resolución de ROCIO P para Problema 4 en Scilab

```

Scilab 6.1.0 Console

--> [T,y]=BURBUJAT(101.33,[0.85 0.15],0)
Seleccionar modelo para coeficiente de actividad
1. WILSON
2. VAN LAAR
3. MARGULES
--> 1

Introducir vector fila de Vi en la forma [V1 V2]
--> [76.92 18.07]

Introducir vector fila de aij en la forma [a12 a21]
--> [437.98 1238]

CONSTANTES PARA ECUACIÓN DE ANTOINE
Introducir vector fila de constantes de Antoine para compuesto 1
--> [16.6780 3640.2 219.61]

Introducir vector fila de constantes de Antoine para compuesto 2
--> [16.2887 3816.44 227.02]

ITERACIÓN 1.000000
T = 353.925136 K| Y1 = 0.000000| Y2 = 0.000000| e = 0.011667
ITERACIÓN 2.000000
T = 353.925136 K| Y1 = 0.817239| Y2 = 0.182795| e = 0.000000

¿Desea mostrar gráfico de convergencia?
1.Si
2.No
--> 2

T =

353.93

y =

0.8172 0.1828

```

Figura 3.5 - Resolución de BURBUJA T para Problema 4 en Scilab

```

--> [T,x]=ROCIOT(101.33,[0.4 0.6],0)
Seleccionar modelo para coeficiente de actividad
1. WILSON
2. VAN LAAR
3. MARGULES
--> 1

Introducir vector fila de Vi en la forma [V1 V2]
--> [76.92 18.07]

Introducir vector fila de aij en la forma [a12 a21]
--> [437.98 1238]

CONSTANTES PARA ECUACIÓN DE ANTOINE
Introducir vector fila de constantes de Antoine para compuesto 1
--> [16.6780 3640.2 219.61]

Introducir vector fila de constantes de Antoine para compuesto 2
--> [16.2887 3816.44 227.02]

ITERACIÓN 1.000000
T = 359.652091 K| X1 = 0.254291| X2 = 0.745693| e = 0.020906
ITERACIÓN 2.000000
T = 353.018718 K| X1 = 0.125432| X2 = 0.626515| e = 0.018790
  ITERACION INTERNA 1
    T = 353.018718 K| X1 = 0.117805| X2 = 0.882169| Err 1 = 0.022665| Err 2 = 0.382582
  ITERACION INTERNA 2
    T = 353.018718 K| X1 = 0.089894| X2 = 0.931342| Err 1 = 0.151071| Err 2 = 0.043057
  ITERACION INTERNA 3
    T = 353.018718 K| X1 = 0.074409| X2 = 0.944732| Err 1 = 0.103947| Err 2 = 0.007391
  ITERACION INTERNA 4
    T = 353.018718 K| X1 = 0.066734| X2 = 0.950496| Err 1 = 0.057634| Err 2 = 0.002405
  ITERACION INTERNA 5
    T = 353.018718 K| X1 = 0.062988| X2 = 0.953251| Err 1 = 0.029782| Err 2 = 0.001020
  ITERACION INTERNA 6
    T = 353.018718 K| X1 = 0.061169| X2 = 0.954584| Err 1 = 0.014892| Err 2 = 0.000467
  ITERACION INTERNA 7
    T = 353.018718 K| X1 = 0.060286| X2 = 0.955230| Err 1 = 0.007324| Err 2 = 0.000220
  ITERACION INTERNA 8
    T = 353.018718 K| X1 = 0.059859| X2 = 0.955543| Err 1 = 0.003573| Err 2 = 0.000105
  ITERACION INTERNA 9
    T = 353.018718 K| X1 = 0.059652| X2 = 0.955694| Err 1 = 0.001736| Err 2 = 0.000050
  ITERACION INTERNA 10
    T = 353.018718 K| X1 = 0.059552| X2 = 0.955768| Err 1 = 0.000842| Err 2 = 0.000024
ITERACIÓN 3.000000
T = 360.947655 K| X1 = 0.059552| X2 = 0.955768| e = 0.021967
ITERACIÓN 4.000000
T = 360.955163 K| X1 = 0.059552| X2 = 0.955768| e = 0.000021

¿Desea mostrar gráfico de convergencia?
1.Si
2.No
--> 2

T =

  360.96
x =

  0.0596  0.9558

```

Figura 3.6 - Resolución de ROCIO T para Problema 4 en Scilab.

La presión de saturación es

$$P_1^{sat} = \exp\left(16.6780 - \frac{3640.2}{353.15 - 53.54}\right) = 92.59 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = \exp\left(16.2887 - \frac{3816.44}{353.15 - 46.13}\right) = 47.38 \text{ kPa}$$

Por lo tanto,

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{(10.42)(92.59)}{(47.38)} \quad (\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{(92.59)}{(47.38)(3.287)}$$

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = 20.36 \quad (\alpha_{12})_{x_1=1} = 0.5945$$

Como $(\alpha_{12})_{x_1=0}$ es mayor a 1 y $(\alpha_{12})_{x_1=1}$ menor a 1, existe un azeótropo a la T dada, entonces

$$\alpha_{12} = 1$$

Por lo que,

$$\frac{\gamma_1^{az}}{\gamma_2^{az}} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = \frac{47.38}{92.59} = 0.5117$$

Para determinar x se hace la resta $\ln \gamma_2 - \ln \gamma_1$ mediante la ecuación de Wilson, con $x_2 = 1 - x_1$

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{(1 - x_1) + x_1 \Lambda_{21}}{x_1 + (1 - x_1) \Lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + (1 - x_1) \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{(1 - x_1) + x_1 \Lambda_{21}}$$

Sustituyendo valores e igualando a cero (asignado función a variable fx)

$$fx = 0.67 + \ln \frac{1 - 0.2706x_1}{0.1259 + 0.8741x_1} + \frac{0.1259}{0.1259 + 0.8741x_1} - \frac{0.7294}{1 - 0.2706x_1} = 0$$

Para demostrar la aplicación de Excel en la resolución de ecuaciones no lineales, se muestra en la Figura 3.7 la aplicación de la función *Buscar Objetivo*, definiendo la celda donde se encuentra la función a resolver (D5) y la celda donde se encuentra el valor de la variable (D6). Así mismo, se muestra la solución obtenida por la función Solver. Ambas arrojan el mismo valor de $x_1 = 0.71739$. Los resultados son:

	SOLVER	BUSCAR OBJ.	
F(X1) =	-1.04E-07	-6.29E-06	Función Objetivo
X1=	0.71739	0.71739	Celda a variar

Por lo tanto, $x_1^{az} = 0.7173$. La presión azeotrópica viene dada por $P^{az} = \gamma_1^{az} P_1^{sat}$. De la función **WILSON**(353.15, [0.7173 0.2827], [76.92 18.07], [437.98 1238]) se obtiene que $\gamma_1^{az} = 1.0781$, entonces,

$$P^{az} = (1.0781)(92.59 \text{ kPa}) = 99.82 \text{ kPa}$$

$$P^{az} = 99.82 \text{ kPa} \quad y_1^{az} = x_1^{az} = 0.7173$$

Figura 3.7 - Resolución de la fracción mol para x_1 en el azeótropo formado en el Problema 4 mediante Excel

La comparativa de los resultados obtenidos mediante las funciones y los obtenidos en la referencia se muestran en la Tabla 3.6. Los resultados de los literales a), b), c) y e) presentan errores menores al 0.5%. Sin embargo, el literal d) presenta un error del 6.7% para x_1

Tabla 3.6 - Error relativo porcentual respecto a los resultados obtenido en el Problema 3.

	Referencia	Cálculo	Error (%)
a)			
P	91.47	91.464	0.0066
x	[0.538, 0.462]	[0.5378, 0.4624]	[0.0743, 0.0865]
b)			
P	96.72	96.709	0.0114
y	[0.449, 0.551]	[0.4489, 0.5511]	[0.0222, 0.0181]
c)			
T	353.85	353.93	0.0226
y	[0.815, 0.185]	[0.8172, 0.1828]	[0.2700, 1.1890]
d)			
T	360.61	360.96	0.0971
x	[0.0639, 0.9361]	[0.0596, 0.9558]	[6.7292, 2.1044]
e)			
P^{az}	99.83	99.82	0.0100
x_1^{az}	0.7173	0.7173	0.0000

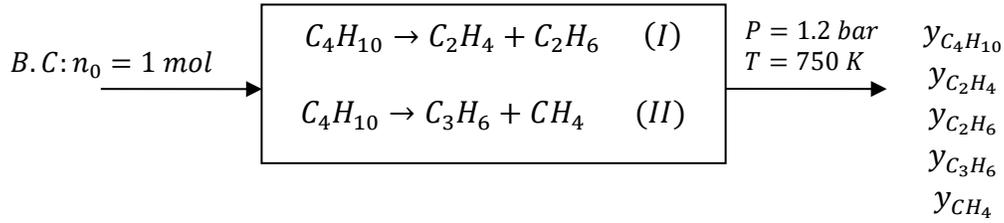
3.4.1.4 Problema 4: Equilibrio químico en reacciones múltiples

No. Problema	4	Área de aplicación	Termodinámica Química
Temática	Equilibrio químico en reacciones múltiples		
Referencia	Ejemplo 13.12 Smith, Van Ness, & Abbott (2005)		
Enunciado	<p>Se designa una cantidad que se alimenta de <i>n-butano</i> puro a 750 K y 1.2 bar para producir olefinas. Únicamente dos reacciones tienen conversiones de equilibrio favorable bajo estas condiciones:</p> $C_4H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$ $C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$ <p>Si estas reacciones logran el equilibrio, ¿Cuál es la composición del producto?</p>		

Resolución:

PASO 1: Se trata de un problema para el cálculo de las concentraciones en el equilibrio en un sistema de dos reacciones químicas. Se proporcionan las condiciones de equilibrio (P y T) así como las reacciones químicas involucradas.

PASO 2: El diagrama se muestra a continuación



PASO 3: Determinar las concentraciones en el equilibrio para la descomposición de *n-butano* a 750 K y 1.2 bar, si las reacciones favorables son las mostradas en el diagrama anterior.

PASO 4: El problema está completamente definido, solo son requeridos datos de propiedades de las especies en reacción.

PASO 5: Dado que las reacciones favorables se llevan a bajas presiones y altas temperaturas, el sistema se puede tratar como gas ideal, esto implica la aplicación de la ecuación 3.51 para el cálculo de y_i y las ecuaciones 3.42 a 3.47 para el cálculo de K_j .

PASO 6: De las Tablas C.1 y C.4 de Smith, Van Ness, & Abbott (2005) se obtienen los coeficientes para C_p y los valores para ΔG_{298}^0 y ΔH_{298}^0 . Estos valores se representan en formato matricial, posteriormente se utilizarán de esta forma.

$$C_p = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccccc} & A & B & C & D \\ C_4H_{10} & 1.935 & 36.915 & -11.402 & 0 \\ C_2H_4 & 1.424 & 14.394 & -4.392 & 0 \\ C_2H_6 & 1.131 & 19.225 & -5.561 & 0 \\ C_3H_6 & 1.637 & 22.706 & -6.915 & 0 \\ CH_4 & 1.702 & 9.081 & -2.164 & 0 \end{array} \right|
 \end{array}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \begin{bmatrix} C_4H_{10} & C_2H_4 & C_2H_6 & C_3H_6 & CH_4 \\ -16,570 & 68,460 & -31,855 & 62,205 & -50,460 \end{bmatrix}$$

$$\Delta H_{298}^0 = \begin{bmatrix} C_4H_{10} & C_2H_4 & C_2H_6 & C_3H_6 & CH_4 \\ -125,790 & 52,510 & -83,820 & 19,710 & -74,520 \end{bmatrix}$$

PASO 7: Se toma como base de cálculo 1 mol para n_0

PASO 8: Aplicar Algoritmo 4.11 y Algoritmo 4.12

PASO 9 y 10: Resolución

- i. La idealidad de las condiciones permite aplicar la ecuación 3.51, con $P = 1.2 \text{ bar}$ y $P^0 = 1 \text{ bar}$. Los coeficientes estequiométricos son

$$v_{i,j} = \begin{bmatrix} & C_4H_{10} & C_2H_4 & C_2H_6 & C_3H_6 & CH_4 \\ I & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ II & -1 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Los coeficientes globales vienen dados por la ecuación $v_j = \sum_i v_{i,j}$, entonces,

$$v_I = (1 + 1 - 1) = 1$$

$$v_{II} = (1 + 1 - 1) = 1$$

De lo anterior se obtiene

$$\frac{y_{C_2H_4} y_{C_2H_6}}{y_{C_4H_{10}}} = (1.2)^{-1} K_I$$

$$\frac{y_{C_3H_6} y_{CH_4}}{y_{C_4H_{10}}} = (1.2)^{-1} K_{II}$$

La aplicación de la ecuación 3.48 permite definir y_i como función del grado de avance, entonces,

$$y_{C_4H_{10}} = \frac{1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II}}$$

$$y_{C_2H_4} = y_{C_2H_6} = \frac{\varepsilon_I}{1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II}}$$

$$y_{C_3H_6} = y_{CH_4} = \frac{\varepsilon_{II}}{1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II}}$$

Sustituyendo en las ecuaciones para K_j y reordenando

$$\frac{\varepsilon_I^2}{(1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II})(1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II})} = (1.2)^{-1} K_I \quad (\text{A})$$

$$\frac{\varepsilon_{II}^2}{(1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II})(1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II})} = (1.2)^{-1} K_{II} \quad (\text{B})$$

- ii. Los valores de K_j se obtienen mediante la función $\mathbf{KEQ}(t, \mathbf{v}, \mathbf{cp}, \mathbf{h0}, \mathbf{g0})$. Aquí, t es la temperatura de operación, \mathbf{v} es la matriz de los coeficientes estequiométricos con sus respectivos signos, \mathbf{cp} es una matriz con los Cp de las especies, $\mathbf{h0}$ es un vector fila con los valores de ΔH_{298}^0 y $\mathbf{g0}$ para ΔG_{298}^0 . Definiendo,

$$\mathbf{v} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$cp = \begin{bmatrix} 1.935 & 36.915 & -11.402 & 0 \\ 1.424 & 14.394 & -4.392 & 0 \\ 1.131 & 19.225 & -5.561 & 0 \\ 1.637 & 22.706 & -6.915 & 0 \\ 1.702 & 9.081 & -2.164 & 0 \end{bmatrix}$$

$$g0 = [-16,570 \quad 68,460 \quad -31,855 \quad 62,205 \quad -50,460]$$

$$h0 = [-125,790 \quad 52,510 \quad -83,820 \quad 19,710 \quad -74,520]$$

Por lo tanto,

KEQ(750, v, cp, h0, g0)

$$K_I = 3.8555 \quad K_{II} = 305.46$$

Sustituyendo en A y B,

$$\frac{\varepsilon_I^2}{(1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II})(1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II})} = (1.2)^{-1}(3.8555)$$

$$\frac{\varepsilon_{II}^2}{(1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II})(1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II})} = (1.2)^{-1}(305.46)$$

Con el fin de utilizar el método de Newton-Raphson para sistemas de ecuaciones no lineales, se reordenan estas ecuaciones de la siguiente forma

$$f_1 = 3.2129(1 - \varepsilon_I^2 - 2\varepsilon_I\varepsilon_{II} - \varepsilon_{II}^2) - \varepsilon_I^2 = 0$$

$$f_2 = 254.55(1 - \varepsilon_I^2 - 2\varepsilon_I\varepsilon_{II} - \varepsilon_{II}^2) - \varepsilon_{II}^2 = 0$$

En forma matricial

$$f = \begin{bmatrix} 3.2129(1 - \varepsilon_I^2 - 2\varepsilon_I\varepsilon_{II} - \varepsilon_{II}^2) - \varepsilon_I^2 \\ 254.55(1 - \varepsilon_I^2 - 2\varepsilon_I\varepsilon_{II} - \varepsilon_{II}^2) - \varepsilon_{II}^2 \end{bmatrix}$$

La matriz jacobiana viene dada por

$$J = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial f_1}{\partial \varepsilon_1} \right|_{\varepsilon_2} & \left. \frac{\partial f_1}{\partial \varepsilon_2} \right|_{\varepsilon_1} \\ \left. \frac{\partial f_2}{\partial \varepsilon_1} \right|_{\varepsilon_2} & \left. \frac{\partial f_2}{\partial \varepsilon_2} \right|_{\varepsilon_1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -6.4258(\varepsilon_I + \varepsilon_{II}) - 2\varepsilon_I & -6.4258(\varepsilon_I + \varepsilon_{II}) \\ -509.1(\varepsilon_I + \varepsilon_{II}) & -509.1(\varepsilon_I + \varepsilon_{II}) - 2\varepsilon_{II} \end{bmatrix}$$

Para resolver el sistema se llama a la función **NONLINEAL (X0 , FUN , JAC)** . Siendo X0 el vector fila con los valores iniciales de las variables, FUN la función a evaluar y JAC la matriz jacobiana. Para utilizar esta función, es preciso declarar previamente las funciones y la matriz jacobiana. Esta declaración es mostrada en la Figura 3.8, las funciones f_1 y f_2 son declaradas dentro de una misma función denominada f , las variables son asignadas dentro de un mismo vector fila x , siendo $x(1) = \varepsilon_I$ y $x(2) = \varepsilon_{II}$. Para la matriz jacobiana, se ha declarado una función jac que, de igual manera, asigna las variables en una sola matriz x . Los valores iniciales se han elegido como $\varepsilon_1^0 = 1$ y $\varepsilon_2^0 = 1$. La función da como resultado,

NONLINEAL ([1 1] , f , jac)

$$\varepsilon_1 = 0.1008 \quad \varepsilon_2 = 0.8976$$

Sustituyendo en las ecuaciones para y_i

$$y_{C_4H_{10}} = 0.0008 \quad y_{C_2H_4} = y_{C_2H_6} = 0.0504 \quad y_{C_3H_6} = y_{CH_4} = 0.4492$$

El gráfico de convergencia se muestra en la Figura 3.9, mostrando un total de 7 iteraciones. La línea negra es la curva de error para ε_1 , la línea azul es la curva para ε_2 . Las discrepancias se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 - Error relativo porcentual respecto a los resultados obtenido en el Problema 4.

Valor	Referencia	Cálculo	Error (%)
K_1	3.856	3.8555	0.0130
K_2	268.4	305.46	13.8077
ε_1	0.1068	0.1008	5.6180
ε_2	0.8914	0.8976	0.6955
$y_{C_4H_{10}}$	0.0010	0.0008	20.0000
$y_{C_2H_4} = y_{C_2H_6}$	0.0534	0.0504	5.6180
$y_{C_3H_6} = y_{CH_4}$	0.4461	0.4492	0.6949

```

Archivo Editar Control Aplicaciones ?
Scilab 6.1.0 Console

--> function cal=f(x)
> cal(1)=3.2139*(1-(x(1).^2)-2*x(1)*x(2)-(x(2).^2))-(x(1).^2)
> cal(2)=254.55*(1-(x(1).^2)-2*x(1)*x(2)-(x(2).^2))-(x(2).^2)
> endfunction

--> function j=jac(x)
> j=[-6.4258*(x(1)+x(2))-2*x(1), -6.4258*(x(1)+x(2)); -509.1*(x(1)+x(2)), -509.1*(x(1)+x(2))-2*x(2)]
> endfunction

--> NOLINEAL([1 1],f,jac)
ans =

    0.1008544    0.8975619

```

Figura 3.8 - Resolución en Scilab para ε_I y ε_{II} del sistema no lineal del Problema 5



Figura 3.9 - Gráfico de convergencia para el sistema no lineal del Problema 5. En negro la curva de error para ε_1 , en azul para ε_2 .

3.4.2 Ingeniería de la Reacciones Químicas

En este apartado se presenta la resolución de los problemas seleccionados para la materia de Ingeniería de las Reacciones Químicas. Primero se muestran un resumen de las ecuaciones a utilizar y programar las funciones en las herramientas computacionales.

- **Modelos cinéticos para reacciones químicas**

a) Modelo de potencias para reacciones homogéneas

$$-r_A = kC_A^\alpha \quad -r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (3.52)$$

b) Modelo de Langmuir-Hinshelwood para reacciones heterogéneas

$$-r'_A = \frac{kP_A}{1 + K_A P_A} \quad -r_A = \frac{kP_A P_B}{(1 + K_A P_A + P_B)^2} \quad (3.53)$$

- **Balance molar en un reactor intermitente**

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (3.54)$$

Al combinar la ecuación 3.52 y 3.54 se obtiene una expresión con la que se puede obtener el orden de reacción y la constante k.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha \quad (3.55)$$

Obteniendo el logaritmo natural

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln(-r_A) = \ln k + \alpha \ln C_A \quad (3.56)$$

- **Reactor intermitente de volumen variable**

Para este tipo de reactor en operación isotérmica a presión constante y con reacciones que tienen una estequiometría única, el volumen está relacionado linealmente con la conversión,

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \quad \text{o} \quad X_A = \frac{V - V_0}{V \varepsilon_{A0}} \quad (3.57)$$

Siendo ε_A el cambio fraccional en el volumen del sistema entre los casos de no conversión y conversión completa del reactivo A, así

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} \quad (3.58)$$

La concentración también queda en función de ε_A

$$C_A = C_{A0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad (3.59)$$

- **Ecuaciones de diseño para reactores ideales**

- 1) Reactor intermitente

Ecuación general de diseño

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V} \quad (3.60)$$

Si la densidad del fluido permanece constante

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (3.61)$$

Si el volumen cambia proporcionalmente

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)(1 + \varepsilon_A X_A)} \quad (3.62)$$

- 2) Reactores de flujo en estado estacionario

Dentro de este tipo de reactores están los Reactores de Flujo Pistón (RFP) y los Reactores de Mezcla Completa (RMC). Las ecuaciones de diseño se presentan en el Anexo III y IV. Para reactores de flujo pistón con recirculación, los modelos utilizados son

Para cualquier ε_A

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R + 1) \int_{\frac{R}{R+1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (3.63)$$

Para $\varepsilon_A = 0$

$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = -(R + 1) \int_{\frac{C_{A0} + RC_{Af}}{R+1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (3.64)$$

- **Reactores no ideales**

- Distribución de tiempos de residencia

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (3.65)$$

- Función de distribución acumulativas

$$F(t) = \int_{t_i}^{t_f} E(t)dt \quad (3.66)$$

- Tiempo de residencia medio

$$t_m = \int_{t_i}^{t_f} t \cdot E(t)dt \quad (3.67)$$

3.4.2.1 Problema 5: Análisis de datos cinéticos en reacciones químicas.

No. Problema	5	Área de aplicación	Procesos Unitarios																				
Temática	Análisis de datos cinéticos																						
Referencia	Ejemplos 5.1 a 5.3 Fogler (2008)																						
Enunciado	<p>La reacción de cloruro de trifenilmetilo (tritol) (A) y metanol (B)</p> $(C_6H_5)_3CCl + CH_3OH \rightarrow (C_6H_5)_3COCH_3 + HCl$ <p>se llevó a cabo en una solución de benceno y piridina a 25 °C. La piridina reacciona con HCl que después precipita como clorhidrato de piridina, de tal modo que la reacción es irreversible. Los datos de concentración-tiempo fueron obtenidos en un reactor intermitente y son mostrados en la siguiente tabla</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>$t \text{ (min)}$</td> <td>0</td> <td>50</td> <td>100</td> <td>150</td> <td>200</td> <td>250</td> <td>300</td> </tr> <tr> <td>$[A] \times 10^3 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$</td> <td>50</td> <td>38</td> <td>30.6</td> <td>25.6</td> <td>22.2</td> <td>19.5</td> <td>17.4</td> </tr> </table> <p>Parte a: Determinar el orden de reacción respecto del cloruro de trifenilmetilo Parte b: En un conjunto de experimentos, se encontró que el orden de reacción con respecto al metanol era de primer orden. Determinar la constante de reacción específica</p> <p>Aplicar los siguientes métodos:</p> <ol style="list-style-type: none"> Método gráfico o diferencial Método del polinomio Método integral Regresión no lineal 							$t \text{ (min)}$	0	50	100	150	200	250	300	$[A] \times 10^3 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	50	38	30.6	25.6	22.2	19.5	17.4
$t \text{ (min)}$	0	50	100	150	200	250	300																
$[A] \times 10^3 \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	50	38	30.6	25.6	22.2	19.5	17.4																

Resolución

PASO 1: Se trata de un problema relacionado a la determinación del modelo cinético de una reacción llevada en un reactor intermitente, esto, junto con que la reacción es homogénea, permite

anticipar la aplicación de la ecuación 3.55. Se proporcionan los datos de concentración/tiempo de la corrida experimental.

PASO 2: No requiere diagrama

PASO 3: La resolución del problema tiene dos objetivos:

- a) Obtener el orden de reacción respecto al cloruro de trifenilmetilo
- b) Obtener la constante de velocidad específica sabiendo que el orden de reacción respecto al reactivo B es uno.

PASO 4: Se tiene un problema cerrado, cuyos datos están completamente especificados en el enunciado.

PASO 5: Dado que la concentración inicial de B es 10 veces mayor a la de A, se puede asumir que $C_B = C_{B0} = \text{constante}$, por lo tanto, el modelo cinético se puede escribir basado en el método de aislamiento (reactivo B en exceso), siendo k' una pseudo-constante de reacción

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = (kC_B^\beta)C_A^\alpha = k'C_A^\alpha \quad (\text{A})$$

PASO 6: En el enunciado se brindan los datos necesarios para la resolución del problema.

PASO 7: La base de cálculo será $C_{A0} = 0.05 \text{ mol/dm}^2$ y $C_{B0} = 0.5 \text{ mol/dm}^2$

PASO 8: El Algoritmo 4.13 muestra los pasos para resolver problemas de análisis de datos cinéticos. Este problema requiere la aplicación de los cuatro métodos descritos.

PASO 9 y 10: Resolución

- a) Aplicación de modelo diferencial.

Para resolver este literal, se debe utilizar la ecuación 3.56 y obtener el conjunto de datos para $-dC_A/dt$ y C_A .

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + \alpha \ln C_A \quad (\text{B})$$

Se aplicará el método de diferenciación finita y el del polinomio. Primeramente, se asignan los datos a una matriz,

$$m = \begin{bmatrix} 0 & 0.05 \\ 50 & 0.038 \\ 100 & 0.0306 \\ 150 & 0.0256 \\ 200 & 0.0222 \\ 250 & 0.0195 \\ 300 & 0.0174 \end{bmatrix}$$

La aplicación de la diferenciación finita se hará para el punto inicial mediante la derivada hacia adelante con tres puntos, en los valores intermedios derivada centrada en tres puntos y en el punto final, derivada hacia atrás con tres puntos. Las funciones a utilizar son: **DER_ADELANTE(M,VR,N)**, **DER_CENTRADA(M,VR,N)** y **DER_ATRAS(M,VR,N)**, siendo M la matriz de pares de la variable de pendiente e independiente, VR es un vector fila con el o los valores de los puntos en que se requiere la derivada y N es el tipo de derivada (3 para el modelo de tres puntos o 5 para el modelo de cinco puntos). La Tabla 3.8 resume los cálculos de la derivada para cada tiempo.

Tabla 3.8 - Aplicación de la diferenciación numérica para obtener modelo cinético del Problema 5.

Derivada	$t(\text{min})$	Función	Resultado	$\ln C_A$	$\ln \left(-\frac{dC_A}{dt} \right)$
$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_0$	0	DER_ADELANTE (m, 0, 3)	-2.86×10^{-4}	-2.9957	-8.1595
$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_1$	50	DER_CENTRADA (m, 50, 3)	-1.94×10^{-4}	-3.2702	-8.5476
$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_2$	100	DER_CENTRADA (m, 100, 3)	-1.24×10^{-4}	-3.4868	-8.9952
$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_3$	150	DER_CENTRADA (m, 150, 3)	-0.84×10^{-4}	-3.6652	-9.3846
$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_4$	200	DER_CENTRADA (m, 200, 3)	-0.61×10^{-4}	-3.8077	-9.7046
$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_5$	250	DER_CENTRADA (m, 250, 3)	-0.48×10^{-4}	-3.9373	-9.9443
$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_6$	300	DER_ATRAS (m, 300, 3)	-0.36×10^{-4}	-4.0513	-10.2319

Ahora se debe obtener la regresión de $\ln(-dC_A/dt)$ y $\ln(C_A)$, las columnas 3 y 4 de la Tabla 3.8 muestran los valores para los logaritmos. La regresión se obtiene mediante la función **REG_LINEAL (M, GRADO)**. Asignando valores a la matriz m

$$m = \begin{bmatrix} -2.9957 & -8.1595 \\ -3.2702 & -8.5476 \\ -3.4868 & -8.9952 \\ -3.6652 & -9.3846 \\ -3.8077 & -9.7046 \\ -3.9373 & -9.9443 \\ -4.0513 & -10.2319 \end{bmatrix}$$

Entonces,

$$[c, r] = \text{REG_LINEAL}(m, 1)$$

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = -2.0922 + 1.9958 \ln C_A \quad R^2 = 0.9942$$

De aquí se concluye que $\alpha = 1.9958$ cuyo valor es muy próximo a dos, entonces $\alpha \approx 2$. El valor de k' se obtiene como

$$k' = e^{-2.0922} = 0.1234 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Y la constante específica es

$$k = \frac{k'}{C_{B0}} = \frac{0.1234 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}{0.5 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.2468 \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

b) Ajuste de polinomio

Para ajustar el polinomio, se utiliza la función **REG_LINEAL(m, grado)**, para la cual

$$m = \begin{bmatrix} 0 & 0.05 \\ 50 & 0.038 \\ 100 & 0.0306 \\ 150 & 0.0256 \\ 200 & 0.0222 \\ 250 & 0.0195 \\ 300 & 0.0174 \end{bmatrix}$$

Una vez definidas, se puede variar el argumento grado para obtener el mejor ajuste, los resultados se muestran en la Tabla 3.9.

$$[coef, r] = \text{REG_LINEAL}(m, \text{grado})$$

Tabla 3.9 - Regresiones según grado de polinomio para concentración/tiempo del problema 5.

Grado	Coefficientes	R ²
1	$C_A = 0.0444 - 0.0001t$	0.9073
2	$C_A = 0.0589 - 0.0002t + 4x10^{-7}t^2$	0.9930
3	$C_A = 0.0498 - 2.745x10^{-4}t + 9x10^{-7}t^2 - 1.267x10^{-9}t^3$	0.9997
4	$C_A = 0.04999 - 2.978x10^{-4}t + 1.343x10^{-6}t^2 - 3.485x10^{-9}t^3 + 3.697x10^{-12}t^4$	0.9999

Como se puede notar, un grado de 3 y 4 arrojan un valor de R² mayor a 0.9995. La Figura 3.10 muestra, en Excel, las gráficas de C_A contra t y la regresión (en rojo) según el grado. El mejor ajuste lo da un grado 4, y este se utilizará para obtener la derivada, entonces,

$$\frac{dC_A}{dt} = -2.978x10^{-4} + 2.686x10^{-6}t - 1.045x10^{-8}t^2 + 1.479x10^{-11}t^3 \quad (C)$$

Con esta derivada, se puede calcular los valores de $-dC_A/dt$, y posteriormente obtener el logaritmo natural como muestra la Tabla 3.10.

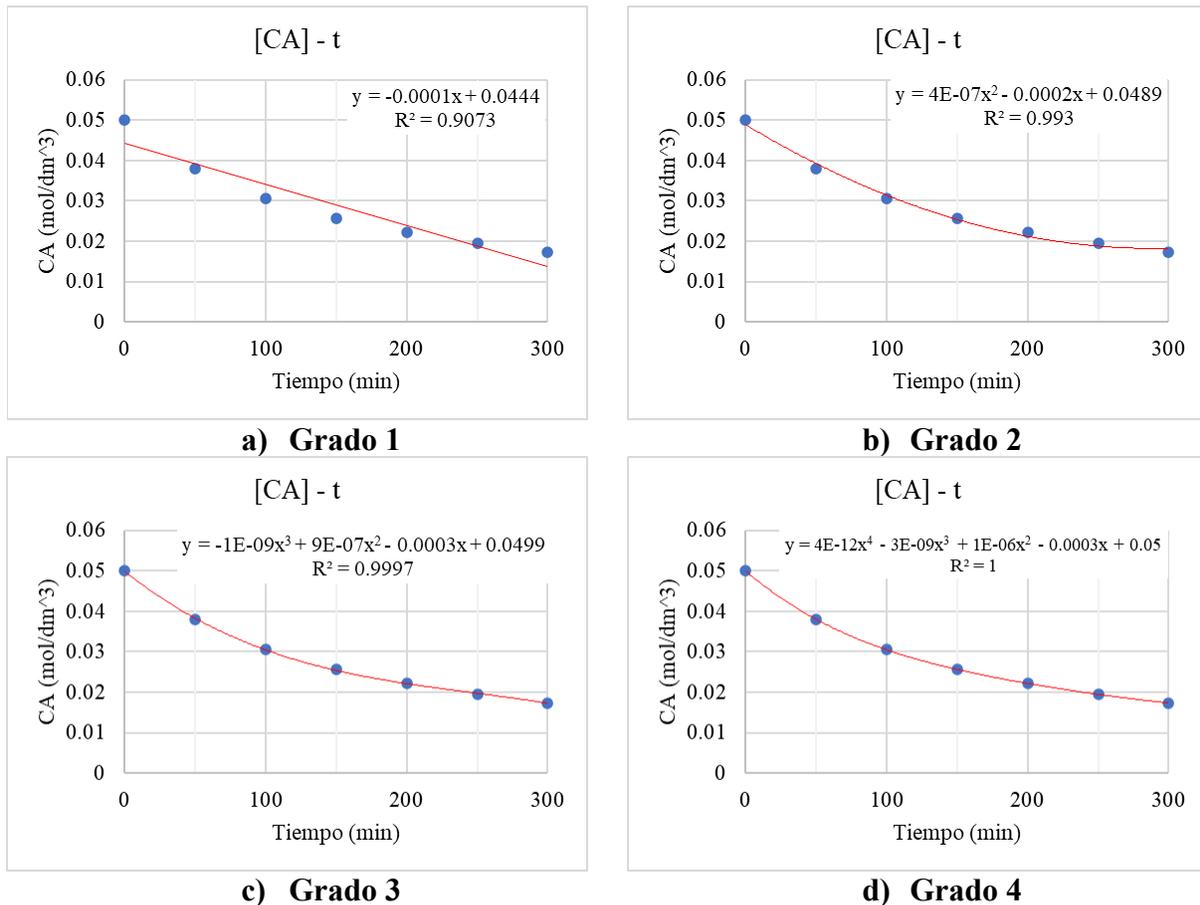


Figura 3.10 - Regresiones para la obtención de polinomio para el cálculo del Problema 5.

Tabla 3.10 - Obtención del logaritmo natural para datos de concentración/tiempo del problema 5.

t	$[C_A]$	$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$	$\ln C_A$	$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$
0	0.05	2.9870×10^{-4}	-2.9957	-8.1161
50	0.038	1.8868×10^{-4}	-3.2702	-8.5755
100	0.0306	1.1981×10^{-4}	-3.4868	-9.0296
150	0.0256	8.1009×10^{-5}	-3.6652	-9.4210
200	0.0222	6.1180×10^{-5}	-3.8077	-9.7017
250	0.0195	4.9231×10^{-5}	-3.9373	-9.9190
300	0.0174	3.4070×10^{-5}	-4.0513	-10.2871

Asignado valores de $\ln C_A$ a matriz *lnc* y valores de $\ln(-dC_A/dt)$ a vector columna *lnd*

$$m = \begin{bmatrix} -2.9957 & -8.1161 \\ -3.2702 & -8.5755 \\ -3.4868 & -9.0296 \\ -3.6652 & -9.4210 \\ -3.8077 & -9.7017 \\ -3.9373 & -9.9190 \\ -4.0513 & -10.2871 \end{bmatrix}$$

Obteniendo la regresión lineal

$$[\text{coef}, r] = \text{REG_LINEAL}(m, 1)$$

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = -1.9722 + 2.0324 \ln C_A \quad R^2 = 0.9956$$

En comparación con la ecuación B, $\alpha = 2.0324$, este valor se puede aproximar a 2, por lo tanto, la reacción es de segundo orden respecto a cloruro de trifenilmetano. El valor de k' se puede obtener mediante la evaluación del modelo a un tiempo, por ejemplo, de 100.

$$k' = \frac{\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)}{C_A^2} = \frac{1.1981 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{(0.0306 \text{ mol dm}^{-3})^2} = 0.1279 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Y la constante específica es

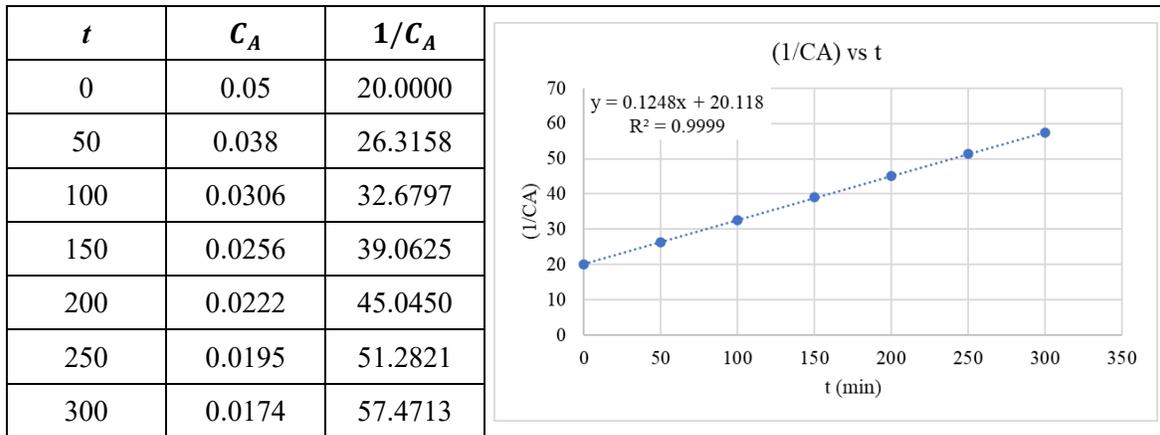
$$k = \frac{0.1279 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}{0.5 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.2558 \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

c) Método integral

Dado que el análisis diferencial muestra un comportamiento de segundo orden, se iniciará la prueba de este método con un orden 2. Del Anexo II se tiene para una reacción simple de segundo orden

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k't \quad (D)$$

Es necesario entonces graficar el inverso de la concentración contra el tiempo, con $C_0 = 0.05 \text{ mol/dm}^3$. El conjunto de datos y el gráfico se muestra a continuación,



El gráfico realizado en Excel, muestra un R^2 de 0.9999, por lo que el modelo es de segundo respecto al cloruro de trifenilmetilo. La regresión obtenida mediante Excel es

$$\frac{1}{C_A} = 20.118 + 0.1248t$$

Que por analogía de la ecuación D, $k' = 0.1248 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, de aquí que

$$k = \frac{k'}{C_{B0}} = \frac{0.1248 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}{0.5 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.2496 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

d) Regresión no lineal

El análisis por regresión no lineal se puede hacer de dos formas: 1) basado en el método de Gauss-Newton (sección 2.6.6 apartado b) o 2) Mediante función Solver en Excel. La aplicación de ambos métodos requiere la integración de la ecuación A, bajo las condiciones de $t = 0, C_{A0} = 0.05$ y t, C_A , por lo tanto,

$$C_{A0}^{1-\alpha} - C_A^{1-\alpha} = (1 - \alpha)k't \quad (E)$$

i. Aplicación de Solver

La ecuación E se puede despejar para t , de forma que $t = f(C_A)$, con la cual se pueden calcular valores de t para las concentraciones dadas. Estos valores de t se representan como t_{cal} . Entonces,

$$t_{cal} = \frac{C_{A0}^{1-\alpha} - C_A^{1-\alpha}}{k'(1 - \alpha)} \quad (F)$$

Con los valores experimentales de t dados por el problema y los valores obtenidos por el modelo de la ecuación F, se pueden obtener los valores de k y α que minimicen la suma de los cuadrados

$$s^2 = \sum_{i=1}^N (t_i - t_{cal,i})^2$$

La Figura 3.11 muestra la introducción de datos en el menú de Solver. Para ello, se muestran en la columna A y B los datos brindados por el enunciado, en la columna C los resultados obtenidos de la ecuación F y en la columna D la diferencia $(t_i - t_{cal,i})$. En la misma columna D, en la celda D9 se muestra la suma de todas estas diferencias. La aplicación de Solver consiste en definir la función objetivo, en este caso la celda D9 y minimizar la sumatoria. Esta minimización depende de ir variando los valores de k y α , que han sido especificados en las celdas B11 y B12 respectivamente. La solución devuelta es:

$$\alpha = 2.0421 \quad k' = 0.1453$$

De nuevo, se encuentra que el modelo es de segundo orden respecto al cloruro de trifenilmétilo, esto es $\alpha = 2$. El valor de k' obtenido es para $\alpha = 2.0421$, por lo que se debe hacer una nueva regresión sustituyendo en la ecuación F $\alpha = 2$.

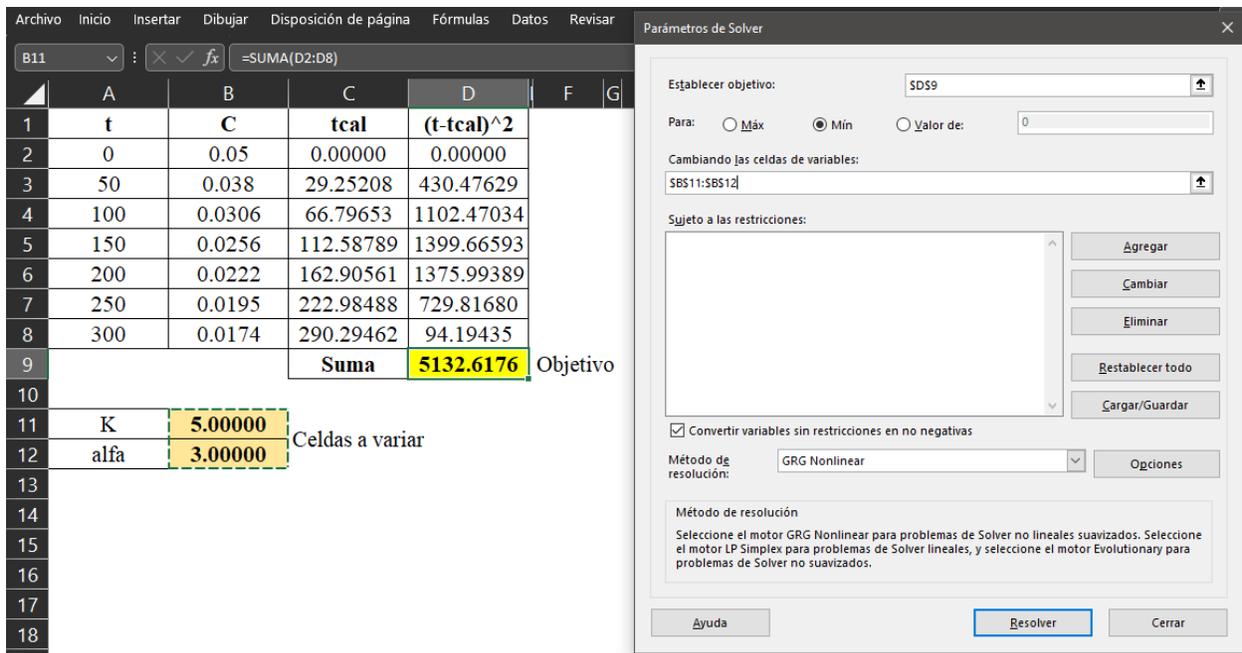


Figura 3.11 - Obtención de los parámetros cinéticos mediante regresión no lineal en Solver (Excel)

La nueva ecuación para t_{cal}

$$t_{cal} = -\frac{1}{k'} \left(\frac{1}{C_{A0}} - \frac{1}{C_A} \right)$$

La solución para esta regresión es similar a la mostrada en la Figura 3.11, basta únicamente en colocar 2 en el valor de alfa (celda B12) y el parámetro a variar será únicamente k' (celda B11).

El resultado obtenido por Solver es

$$k' = 0.1253 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Y la constante específica

$$k = \frac{0.1253 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}{0.5 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.2506 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

ii. Aplicación del algoritmo de Gauss-Newton

El método se especifica en el Algoritmo 4.2, y se ha desarrollado la función **REG_NO_LINEAL (M, P0, F, DF)**. Aquí, M es la matriz con los datos de la variable dependiente e independiente, P0 es un vector fila que contiene los valores iniciales para los parámetros a ajustar, F es la función por evaluar y DF es un vector que aloja las derivadas parciales de la función respecto a cada parámetro a ajustar. En este caso, la ecuación E se despeja para C_A ,

$$C_A = [C_{A0}^{1-\alpha} - (1 - \alpha)k't]^{1/(1-\alpha)} \quad (G)$$

Como los parámetros a ajustar son k y α , las derivadas parciales de la ecuación G (obtenidas en la calculadora TI Nspire CX CAS) son

$$\frac{\partial C_A}{\partial \alpha} =$$

$$\left(\frac{\ln(0.05(20^\alpha) + \alpha tk' - k't)}{(\alpha - 2)^2} + \frac{59.9146 * (\alpha - 1.3338)}{(\alpha - 1)(20^\alpha + 20(\alpha - 1)tk')} - \frac{2.9957}{\alpha - 1} \right) (0.05(20)^\alpha + \alpha tk' - k't)^{\frac{-1}{\alpha-1}}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial k'} =$$

$$-t(k't(\alpha - 1) + 0.05(20^\alpha))^{(-1/(\alpha-1))-1}$$

La resolución se hará en Scilab, debido a que el método de Gauss-Newton puede requerir de varias iteraciones para converger. La matriz m se define como

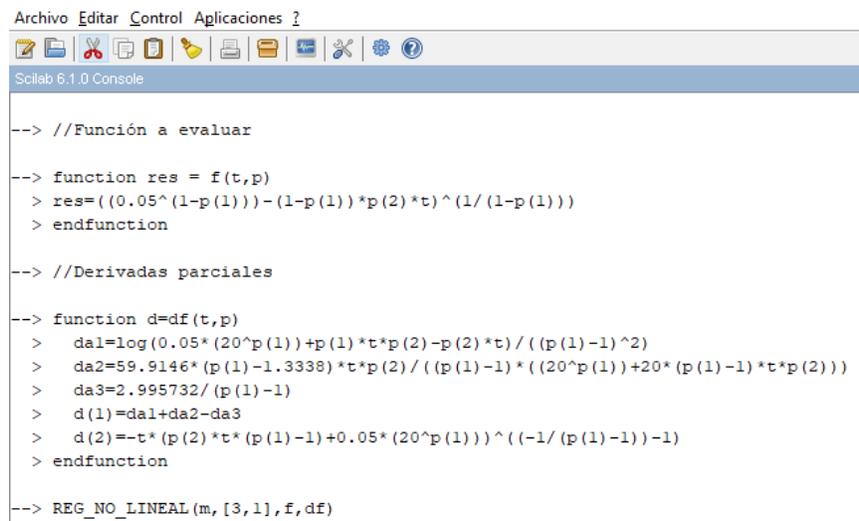
$$m = \begin{bmatrix} 0 & 0.05 \\ 50 & 0.038 \\ 100 & 0.0306 \\ 150 & 0.0256 \\ 200 & 0.0222 \\ 250 & 0.0195 \\ 300 & 0.0174 \end{bmatrix}$$

La función de la ecuación G y las derivadas parciales se especifican en la consola de Scilab como muestra la Figura 3.12. Los valores iniciales escogidos son $k'_0 = 1$ y $\alpha = 3$. Los resultados obtenidos son

$$[p, r] = \text{REG_NO_LINEAL}(m, [3, 1], f, df)$$

$$\alpha = 2.0429 \quad k' = 0.1454 \quad R^2 = 0.9997$$

Para este cálculo, se utilizó un error de 0.005% y se obtuvo un total de 1284 iteraciones. La Figura 3.13 muestra un acotamiento de la gráfica del error, la línea negra es el error de α y la línea en azul para k' . Se puede notar que el error de α cae rápidamente a menos de 0.01 en la quinta iteración, pero posteriormente vuelve a subir a casi 0.025, manteniéndose en subida y bajada entre las iteraciones 6 y 10. En cambio, la curva para k' es más suave, aunque requiere la misma cantidad de iteraciones para converger.



```

Archivo Editar Control Aplicaciones ?
Scilab 6.1.0 Console
--> //Función a evaluar
--> function res = f(t,p)
> res=(0.05^(1-p(1)))-(1-p(1))*p(2)*t^(1/(1-p(1)))
> endfunction
--> //Derivadas parciales
--> function d=df(t,p)
> da1=log(0.05*(20^p(1))+p(1)*t*p(2)-p(2)*t)/((p(1)-1)^2)
> da2=59.9146*(p(1)-1.3338)*t*p(2)/((p(1)-1)*(20^p(1)+20*(p(1)-1)*t*p(2)))
> da3=2.995732/(p(1)-1)
> d(1)=da1+da2-da3
> d(2)=-t*(p(2)*t*(p(1)-1)+0.05*(20^p(1)))^((-1/(p(1)-1))-1)
> endfunction
--> REG_NO_LINEAL(m, [3,1], f, df)

```

Figura 3.12 - Asignación de funciones para obtener regresión no lineal del Problema 5 en Scilab.

Al igual que en la aplicación de Solver, es necesario realizar una nueva regresión para k' con $\alpha = 2$ en la ecuación G. Entonces, la nueva función y derivada parcial son:

$$C_A = \frac{1}{20 + k't} \quad \frac{\partial C_A}{\partial k'} = \frac{-t}{(20 + k't)^2}$$

La nueva definición de funciones se muestra en la Figura 3.14, se toma un valor inicial de $k' = 0.1$. El nuevo valor de k' determinado es,

$$[p, r] = \text{REG_NO_LINEAL}(m, [0.1], c, dc)$$

$$k' = 0.1259 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad R^2 = 0.9999$$

Y la constante específica,

$$k = \frac{0.1259 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}{0.5 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.2518 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

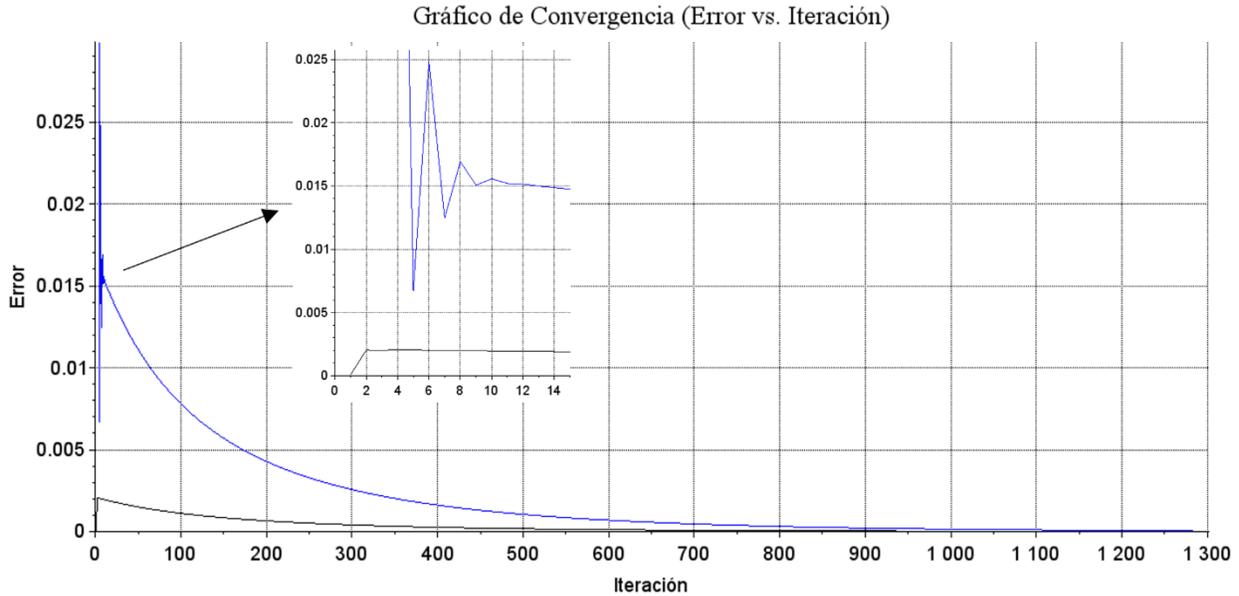


Figura 3.13 – Gráfico de convergencia para regresión no lineal del Problema 5.

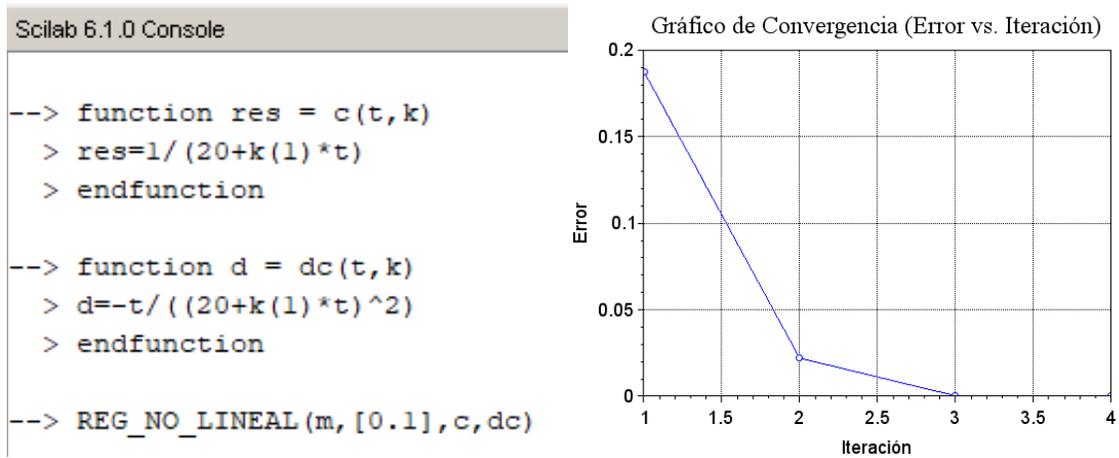


Figura 3.14 - Asignación de funciones y gráfico de convergencia para regresión no lineal de k' del Problema 5.

Para finalizar, es necesario discriminar entre los modelos cinéticos obtenidos, la Tabla 3.11 muestra un resumen de estos modelos y la comparación con los modelos de la referencia. La Tabla 3.12 muestra un análisis de mínimos cuadrados para los cinco modelos obtenidos. Los valores de t se han obtenido de la ecuación E con $\alpha = 2$. Se puede notar que la función Solver presenta la mínima suma (7.1798), seguida por el modelo integral (11.4214).

Tabla 3.11 - Resumen de modelos cinéticos obtenidos en el Problema 5.

Literal	Método	Modelo de referencia	Modelo calculado	Error de k (%)
a)	Diferenciación finita	$-r_A = 0.244C_A^2C_B$ ¹	$-r_A = 0.2468C_A^2C_B$	1.1
b)	Polinomio		$-r_A = 0.2558C_A^2C_B$	4.8
c)	Integral	$-r_A = 0.24C_A^2C_B$	$-r_A = 0.2496C_A^2C_B$	4.0
d)	Solver (Excel)	$-r_A = 0.25C_A^2C_B$ ²	$-r_A = 0.2506C_A^2C_B$	0.24
	Regresión no lineal (Gauss-Newton)	N/A ³	$-r_A = 0.2518C_A^2C_B$	--

Notas:

¹La referencia presenta una única ecuación cinética para los dos métodos

²En la referencia utilizan Polymath para obtener las regresiones no lineales

³La referencia no utiliza este método, se ha elegido para mostrar su aplicación en las regresiones

Tabla 3.12 - Análisis de mínimos cuadrados para los modelos cinéticos del Problema 5

		a)	b)	c)	d)	
					Solver	Gauss
	k'	0.1234	0.1279	0.1248	0.1253	0.1259
t (min)	C (mol/dm ³)	t (min) [según modelo]				
0	0.05	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
50	0.038	51.2	49.4	50.6	50.4	50.2
100	0.0306	102.8	99.1	101.6	101.2	100.7
150	0.0256	154.5	149.0	152.7	152.1	151.4
200	0.0222	203.0	195.8	200.7	199.9	198.9
250	0.0195	253.5	244.6	250.7	249.7	248.5
300	0.0174	303.7	293.0	300.3	299.1	297.6
	Suma cuadrados	63.4047	98.2686	11.4214	7.1798	11.6509

3.4.2.2 Problema 6: Diseño de reactores con flujo ideal

No. Problema	6	Área de aplicación	Procesos Unitarios
Temática	Diseño de reactores con flujo ideal		
Referencia	Problema 14-23 de Missen, Mims, & Saville (1999)		
Enunciado	<p>Una solución acuosa de etil acetato (A) con una concentración de 0.3 mol/L y a un flujo de 0.5 L/s se mezcla con una solución acuosa de NaOH (B) a una concentración de 0.45 mol/L y fluyendo a 1 L /s. Las corrientes combinadas entran a un sistema de reactores para que ocurra la saponificación a una temperatura de 16°C, temperatura a la cual la velocidad específica de reacción es 0.0574 L/mol s. La conversión que debe alcanzarse es del 80% en estado estable;</p> <p>a) Si el sistema de reactores es un RMC ¿qué volumen de tanque se requeriría?</p> <p>b) Si el sistema de reactores está compuesto por tres RMC de igual tamaño en serie ¿Cuál es el volumen del sistema necesario?</p> <p>c) Si el sistema está compuesto de dos reactores de mezcla completa en serie de volumen mínimo</p> <p>d) Si el sistema de reactores está constituido de dos reactores de mezcla completa en paralelo de igual tamaño ¿cuál sería el tamaño de cada reactor?</p> <p>e) Si el sistema es un reactor de flujo en pistón con recirculación.</p>		

Resolución

PASO 1: El problema se enfoca en el diseño de reactores ideales. En este caso, el sistema se trata de una saponificación de etil acetato con hidróxido de sodio. Se brindan las corrientes de alimentación, así como la conversión final. El sistema se debe modelar como sistemas de reactores en serie, paralelo, o con retorno.

PASO 2: Los diagramas para cada uno de los literales se muestran en la Figura 3.15

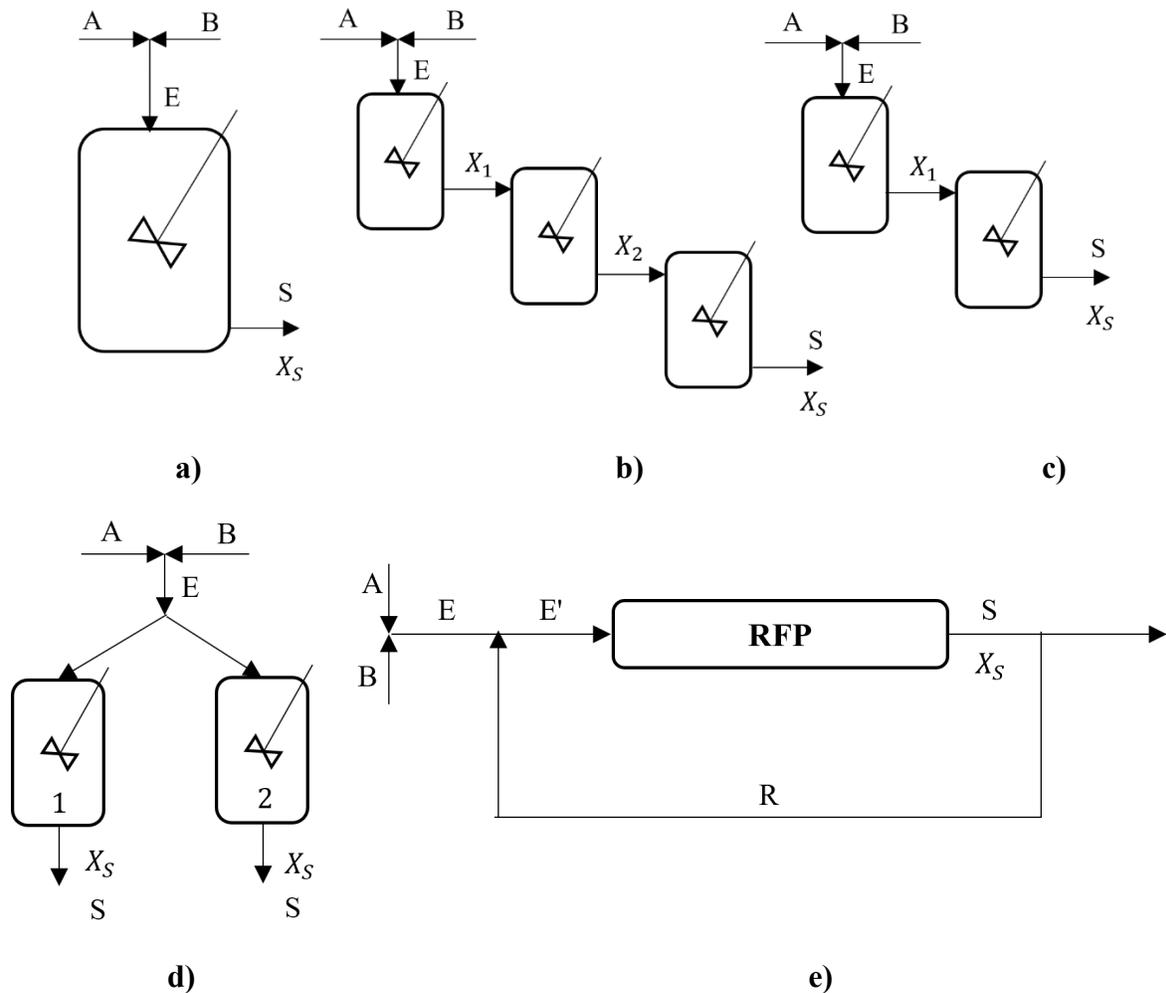


Figura 3.15 - Arreglo de reactores para Problema 6. a) Un solo RMC, b) Tres RMC en serie, c) Dos RMC con volumen optimo, d) Dos RMC en paralelo y e) Un RFP con recirculación.

PASO 3: Determinar el volumen necesario para conseguir una conversión del 80% según arreglo de reactores.

PASO 4: Problema cerrado de diseño

PASO 5: Para reactores ideales, se pueden aplicar las ecuaciones de diseño para los modelos de mezcla completa y flujo pisto presentadas en los Anexos III y IV.

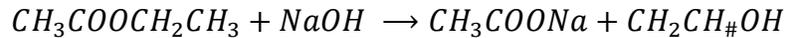
PASO 6: El enunciado proporciona la información necesaria para la resolución del problema

PASO 7: Se proporcionan los flujos molares de los compuestos A y B

PASO 8: El análisis de los sistemas de reactores se presenta en Fogler (2008), Levenspiel (2004) y Missen, Mims, & Saville (1999).

PASO 9 y 10: Solución

Previo a la resolución de los literales, es necesario plantear adecuadamente la información proporcionada por el enunciado. La reacción que se lleva a cabo es



Esta reacción tiene una constante específica de reacción igual a 0.0574 L/mol s a 16°C . Dadas las unidades de k , el modelo cinético puede ser considerado como de primer orden respecto a cada componente, además, si la reacción se da en fase líquida, el factor ε puede ser tomado como cero. Considerando lo anterior y expresando la concentración de A y B en función de X_A , el modelo cinético queda

$$(-r_A) = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - X_A)$$

Siendo C_{A0} la concentración inicial de A que entra al reactor y $M = C_{B0}/C_{A0}$. Las concentraciones dadas en el enunciado son corrientes separadas que se combinan para entrar al reactor como muestra la Figura 3.15, en las corrientes A, B y su combinación en la corriente E. Suponiendo volúmenes aditivos en el mezclado de las corrientes, las concentraciones de A y B que entran al reactor son

$$C_{A0}^E = \frac{(0.3 \text{ mol/L})(0.5 \text{ L/s})}{(1 + 0.5)\text{L/s}} = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$C_{B0}^E = \frac{(0.45 \text{ mol/L})(1 \text{ L/s})}{(1 + 0.5)\text{L/s}} = 0.3 \text{ mol/L}$$

Entonces, $M = 0.3/0.1 = 3$, sustituyendo en la ecuación para $(-r_A)$

$$(-r_A) = (5.74 \times 10^{-4})(1 - X_A)(3 - X_A) \quad (\text{A})$$

Ahora, conociendo el modelo cinético y las concentraciones se procede a la resolución de los literales.

a) Un solo reactor de mezcla completa

La Figura 3.15 a) muestra el esquema para un solo reactor RMC. Del Anexo III se encuentra la ecuación general para este tipo de reactor,

$$\tau = \frac{C_{A0}X_A}{(-r_{Af})} = \frac{C_{A0}^E X_A}{(5.74 \times 10^{-4})(1 - X_A)(3 - X_A)}$$

La conversión es $X_A = X_S = 0.8$, entonces,

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{(0.1 \text{ mol/L})(0.8)}{(5.74 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})(1 - (0.8))(3 - (0.8))} = 316.8 \text{ s}^{-1}$$

$$V = 316.8 \text{ s}^{-1} \left(1.5 \frac{\text{L}}{\text{s}}\right)$$

$$\mathbf{V = 475.1 L}$$

b) Tres reactores RMC en serie con mismo volumen

El diagrama para este sistema se muestra en la Figura 3.15 b). En este sistema, no se conocen las conversiones intermedias X_1 y X_2 , por lo que son incógnitas del problema. Como los tres reactores tienen el mismo volumen, se cumple que

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$$

Los τ individuales son

$$\tau_1 = \frac{C_{A0}^E X_{A1}}{(5.74 \times 10^{-4})(1 - X_{A1})(3 - X_{A1})} \quad (\text{B})$$

$$\tau_2 = \frac{C_{A0}^E (X_{A2} - X_{A1})}{(5.74 \times 10^{-4})(1 - X_{A2})(3 - X_{A2})} \quad (\text{C})$$

$$\tau_3 = \frac{C_{A0}^E (X_S - X_{A2})}{(5.74 \times 10^{-4})(1 - X_S)(3 - X_S)} \quad (\text{D})$$

Igualando ecuación B con C y C con D,

$$\frac{X_{A1}}{(1 - X_{A1})(3 - X_{A1})} = \frac{(X_{A2} - X_{A1})}{(1 - X_{A2})(3 - X_{A2})}$$

$$\frac{(X_{A2} - X_{A1})}{(1 - X_{A2})(3 - X_{A2})} = \frac{(X_S - X_{A2})}{(1 - X_S)(3 - X_S)}$$

Dado que $X_S = 0.8$, se tiene un sistema no lineal con dos incógnitas (X_{A1} y X_{A2}). Presentando el sistema en una forma lineal e igualando ambas ecuaciones a cero

$$f_1 = X_{A1}(1 - X_{A2})(3 - X_{A2}) - (X_{A2} - X_{A1})(1 - X_{A1})(3 - X_{A1}) = 0$$

$$f_2 = 0.44(X_{A2} - X_{A1}) - (0.8 - X_{A2})(1 - X_{A2})(3 - X_{A2}) = 0$$

Se puede aplicar el método de Newton-Raphson para sistemas no lineales o Solver de Excel para resolver el sistema. En este caso se emplea Solver para simplificar el proceso de cálculo. La Figura 3.16 muestra la asignación de valores en el menú de Solver, aplicando los siguientes pasos:

- 1) Insertar las funciones en las celdas B3 y B4
- 2) En la celda B5 colocar la suma de estas dos funciones, en este caso se ha utilizado la función *SUMA()*, esta será la función objetivo
- 3) En las celdas B7 y B8 colocar los valores iniciales de las incógnitas X_{A1} y X_{A2} , estas serán las celdas a variar dentro de Solver. Para este caso, $X_{A1}^0 = 0.4$ y $X_{A2}^0 = 0.5$.
- 4) En las celdas C3 y C4 colocar la condición de 0, es decir, la igualdad de $f_1 = 0$ y $f_2 = 0$
- 5) Abrir Solver y en la función objetivo colocar la celda B5. En el apartado Para, colocar Valor de 0, las celdas a variar serán B7 y B8, por último, en los criterios colocar las condiciones de $B3 = 0$ y $B4 = 0$.

El sistema resuelto da como resultados

$$X_{A1} = 0.4352 \quad X_{A2} = 0.6678$$

Con los valores conocidos, se puede calcular τ para un reactor y luego obtener el volumen total del sistema. Mediante la ecuación D,

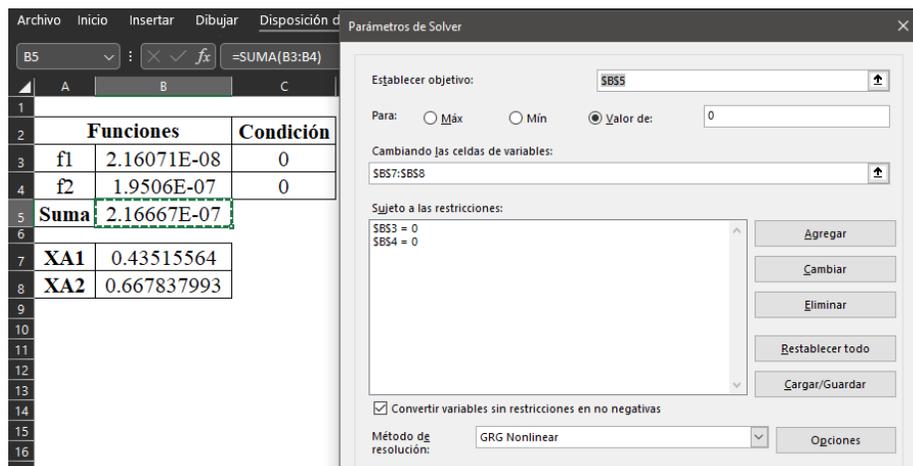


Figura 3.16 - Aplicación de Solver para resolver el sistema no lineal del literal b del Problema 6.

$$\tau_3 = \frac{V_3}{v_0} = \frac{(0.1 \text{ mol/L})(0.8 - 0.6678)}{(5.74 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})(1 - 0.8)(3 - 0.8)} = 52.34 \text{ s}^{-1}$$

$$V_3 = (52.34 \text{ s}^{-1}) \left(1.5 \frac{\text{L}}{\text{s}}\right) = 78.51 \text{ L}$$

Ya que los tres reactores son del mismo tamaño,

$$V_T = 3V_3 = 3(78.51 \text{ L})$$

$$V_{T(3 \text{ RMC})} = \mathbf{235.5 \text{ L}}$$

Se puede comparar este resultado con el del literal a) para un solo RMC. Se observa que el sistema de tres reactores RMC utiliza aproximadamente la mitad de volumen que un solo RMC.

c) Dos reactores RMC en serie con volumen mínimo

La Figura 3.15 c) muestra el esquema para este sistema. Para un sistema de dos reactores RMC en serie con mínimo volumen, se debe cumplir que

$$V_T = V_1 + V_2 = \textit{minimo}$$

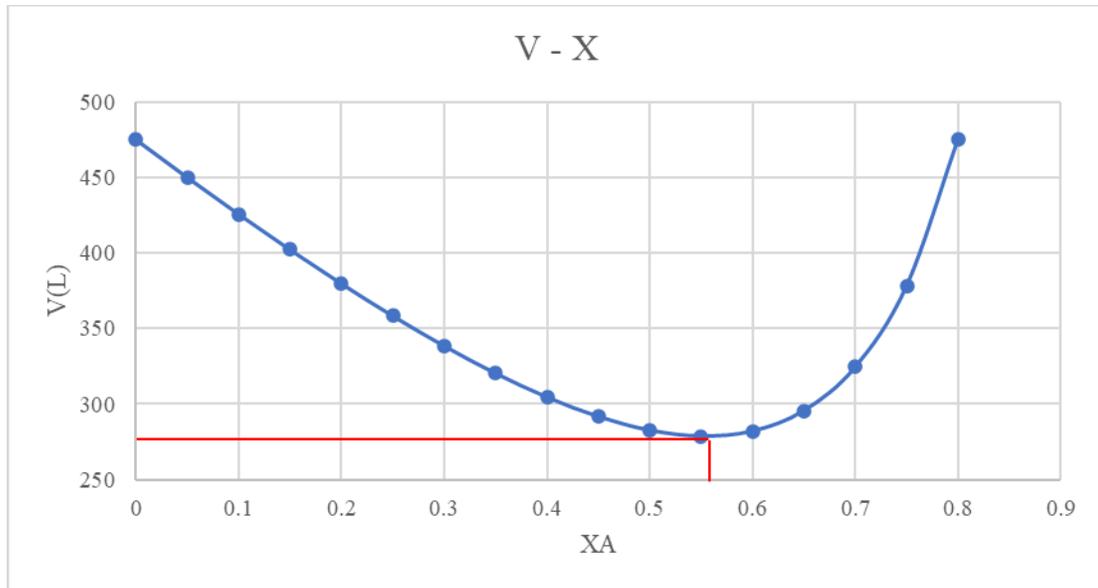
Los volúmenes individuales son

$$V_1 = \frac{v_0 C_{A0}^E X_{A1}}{(5.74 \times 10^4)(1 - X_{A1})(3 - X_{A1})} \quad V_2 = \frac{v_0 C_{A0}^E (X_S - X_{A1})}{(5.74 \times 10^4)(1 - X_S)(3 - X_S)}$$

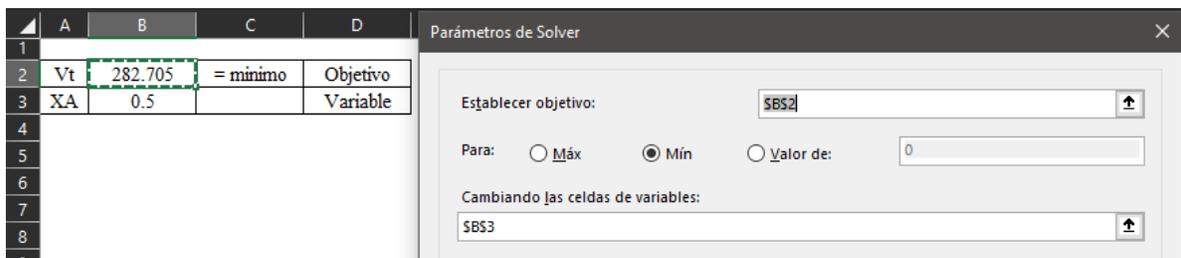
Sumando y sabiendo $X_S = 0.8$, $v_0 = 1.5$ y $C_{A0}^E = 0.1$, se obtiene una función del volumen respecto a X_{A1} ,

$$V_T = \frac{261.324 X_{A1}}{(1 - X_{A1})(3 - X_{A1})} + 593.918(0.8 - X_{A1})$$

Con esta función se puede obtener el volumen mínimo de tres formas: 1) Graficando V_T contra X_{A1} , 2) Resolviendo la ecuación resultante de derivar respecto a X_{A1} e igualar a cero, o 3) Mediante Solver. La Figura 3.17a) muestra una aproximación gráfica al volumen mínimo, aproximadamente a una conversión de 0.55 se encuentra un volumen mínimo de 278.8 L



a)



b)

Figura 3.17 – a) Curva de Volumen contra Conversión de A para literal c); b) solución de volumen óptimo mediante Solver.

La aplicación de Solver se muestra en la Figura 3.17b). En este caso, se introduce la función en la celda B2, y en la celda B3 el valor inicial de X_{A1} . Dentro del menú de Solver, la función objetivo es la celda B2 y está sujeta a ser un mínimo. La celda variable es la celda B3. Solver resuelve para

$$X_{A1} = 0.555 \quad V_T = 278.8 L$$

Valores iguales a los obtenidos gráficamente. Por lo tanto, los volúmenes de los reactores individuales que minimizan el sistema son

$$V_1 = \frac{(1.5)(0.1)(0.555)}{(5.74 \times 10^4)(1 - 0.555)(3 - 0.555)} \quad V_2 = \frac{(1.5)(0.1)(0.8 - 0.555)}{(5.74 \times 10^4)(1 - 0.8)(3 - 0.8)}$$

$$V_1 = 133.3 L \quad V_2 = 145.51 L$$

d) Dos reactores de mezcla completa en paralelo

Si los dos reactores operan bajo las mismas condiciones, mismo tamaño, alimentación y temperatura, se puede concluir que la conversión es igual en todos los reactores ($X_{A1} = X_{A2} = X_S$), así como la velocidad de reacción en cada reactor. Por otra parte, el volumen de cada reactor y la alimentación se relaciona con el volumen y la alimentación totales a cada reactor, esto es

$$V_i = \frac{V_T}{n} \quad F_{A0i} = \frac{C_{A0}^E v_0}{n}$$

Para un solo reactor, del Anexo III, de la ecuación A y las expresiones anteriores, se encuentra que

$$V_i = \frac{V_T}{n} = F_{A0i} \frac{X_{Ai}}{(-r_{Ai})} = \frac{(C_{A0}^E v_0/n) X_{Ai}}{(5.74 \times 10^{-4})(1 - X_{Ai})(3 - X_{Ai})}$$

$$V_T = \frac{C_{A0}^E v_0 X_{Ai}}{(5.74 \times 10^{-4})(1 - X_{Ai})(3 - X_{Ai})}$$

Esta es la misma expresión encontrada en el literal a), por lo tanto,

$$V_T = 475.1 \text{ L}$$

Y los volúmenes de cada reactor

$$V_1 = V_2 = \frac{475.1 \text{ L}}{2}$$

$$V_1 = V_2 = 237.55 \text{ L}$$

Esto demuestra que para reactores RMC en paralelo operando bajo las mismas condiciones, la conversión logada en cualquier reactor es igual a la de un solo reactor de volumen $V_T = V_1 + V_2 + \dots + V_n$.

e) Reactor RFP con recirculación

La Figura 3.15 e) muestra el esquema para este proceso. Para un reactor RFP con recirculación y con $\varepsilon = 0$, se aplica la ecuación 3.64, esto es

$$\tau = -(R + 1) \int_{\frac{C_{A0}^E + RC_A^S}{R+1}}^{C_A^S} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

La ecuación de velocidad se puede expresar en función de la concentración de A, sabiendo que

$$C_B = C_{B0} - C_A^{rxn} = C_{B0} - (C_{A0} - C_A) = (C_{B0} - C_{A0}) + C_A = 0.2 + C_A$$

Sustituyendo en el modelo cinético

$$(-r_A) = 0.0574C_A(0.2 + C_A)$$

La concentración de A a la salida es,

$$C_A^S = 0.1(1 - 0.8) = 0.02 \text{ mol/L}$$

Entonces,

$$\tau = -17.4216(R + 1) \int_{\frac{0.1+0.02R}{R+1}}^{0.02} \frac{dC_A}{C_A(0.2 + C_A)}$$

Evaluando la integral,

$$\tau = 87.108(R + 1)[\ln(R + 5) - \ln(R + 1.3636)]$$

Para un R óptimo, esta expresión se puede minimizar mediante Solver. Introduciendo la función de τ en la celda B2 y la variable en B3 como se muestra

The image shows a screenshot of an Excel spreadsheet and the Solver Parameters dialog box. The spreadsheet has columns A, B, and C. Row 2 contains 'tau' in column A and '316.759512' in column B, with the label 'Objetivo' in column C. Row 3 contains 'R' in column A and '28185722.88' in column B, with the label 'Variable' in column C. The Solver Parameters dialog box is open, showing the objective cell as '\$B\$2', the variable cell as '\$B\$3', and the goal set to 'Min'.

La solución devuelta es

$$R = 2,639,206.6 \quad \tau = 316.75 \text{ s}^{-1}$$

Por lo tanto,

$$V = (316.75 \text{ s}^{-1})(1.5 \text{ L/s})$$

$$V_{RFP} = 475.1 \text{ L}$$

Este volumen es igual al obtenido en el literal a), esto se debe a que R tiene un valor bastante alto, cumpliendo el criterio que cuando R tiende a infinito ($R \rightarrow \infty$) el sistema se comporta como un reactor RMC. La obtención de R se puede hacer obteniendo la derivada de τ respecto a R e igualado a cero.

3.4.2.3 Problema 7: Distribución de tiempos de residencia

No. Problema	7	Área de aplicación	Procesos Unitarios																																						
Temática	Distribución de tiempos de residencia																																								
Referencia	Ejemplo 13.1 Fogler (2008)																																								
Enunciado	<p>Se inyecta una muestra del trazador hythane a 320 K en forma de pulso a un reactor y se midió su concentración en el efluente en función del tiempo, obteniéndose los datos que se muestran en la siguiente tabla</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>t (min)</td> <td>0</td><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>12</td><td>14</td> </tr> <tr> <td>C (g/m³)</td> <td>0</td><td>1</td><td>5</td><td>8</td><td>10</td><td>8</td><td>6</td><td>4</td><td>3</td><td>2.2</td><td>1.5</td><td>0.6</td><td>0</td> </tr> </table> <p>Las mediciones representan las concentraciones exactas en los tiempos listados y no son valores promedio entre las diversas pruebas de muestreo, (a) Construya figuras mostrando $C(t)$ y $E(t)$ en función del tiempo. (b) Determine tanto la fracción de material que sale del reactor y que ha pasado entre 3 y 6 minutos dentro de él, así como la fracción de material que sale y que ha pasado entre 7.75 y 8.25 minutos dentro del reactor. (c) Determine la fracción de material que sale del reactor y ha pasado tres minutos o menos dentro del mismo. (d) Calcular el tiempo de residencia medio.</p>													t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	C (g/m ³)	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2.2	1.5	0.6	0
t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14																												
C (g/m ³)	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2.2	1.5	0.6	0																												

Resolución

PASO 1: Se trata de un problema para análisis de reactores no ideales, en este caso, aplicando la distribución de tiempos de residencia (DTR) mediante impulso. El trazado es hythane, y se muestran las mediciones obtenidas en función del tiempo.

PASO 2: No requiere diagrama

PASO 3: Realizar los gráficos de concentración $C(t)$ y la función de distribución $E(t)$ en función del tiempo. Obtener las fracciones de materiales en los tiempos de 3 a 6 min, y 7.75 a 8.25 min, así como la que ha pasado 3 min o menos. Finalmente determinar la RTD media.

PASO 4: Problema cerrado, con énfasis en la predicción de salida.

PASO 5: Dado a que se trata de un problema de DTR, y se da por impulso, se aplica la ecuación 3.63 para $E(t)$ y 3.65 para TR media.

PASO 6: No requiere información extra

PASO 7: No requiere base de calculo

PASO 8: Fogler (2008) presenta la teoria base para la resolucion de problemas dedistribucion de teiempos de residencia.

PASO 9 y 10: Solución

a) Primeramente, se debe construir el grafico de C contra t

Mediante Excel, se construye la gráfica de C contra t mostrada en la Figura 3.18

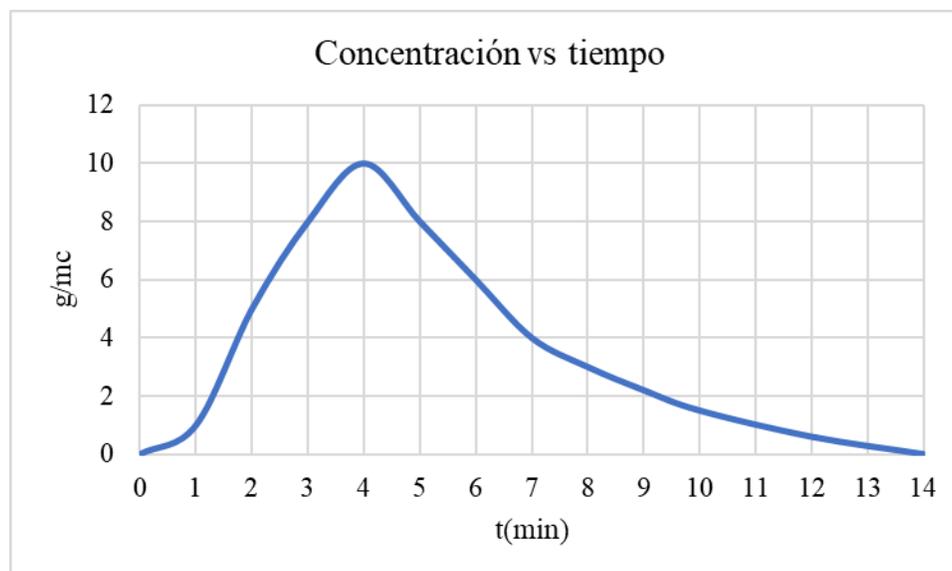


Figura 3.18 - Grafica de concentración contra tiempo para Problema 7.

Para obtener el gráfico de E contra t , es necesario aplicar la ecuación 3.63

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt}$$

Con esta ecuación, se crea un conjunto de datos $E(t)$ contra t . Se aplicarán los métodos numéricos de integración para obtener la integral del denominador. Debido a que los datos no están igualmente espaciados en el conjunto de 0 a 10 y de 10 a 14, se separan en estos conjuntos

$$\int_0^{14} C(t)dt = \int_0^{10} C(t)dt + \int_{10}^{14} C(t)dt$$

Se utiliza la regla de Simpson 1/3 para evaluar las integrales, la cual está programada en la función **SIMPSON13 (MXY, XI, XF)**, para la cual, MXY es la matriz de valores a integrar, XI es el valor inicial y XF el valor final de integración. Sea, $m1$ la matriz para el conjunto de datos de 0 a 10 min y $m2$ la matriz para tiempos de 10 a 14,

$$m1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \\ 2 & 5 \\ 3 & 8 \\ 4 & 10 \\ 5 & 8 \\ 6 & 6 \\ 7 & 4 \\ 8 & 3 \\ 9 & 2.2 \\ 10 & 1.5 \end{bmatrix} \quad m2 = \begin{bmatrix} 10 & 1.5 \\ 12 & 0.6 \\ 14 & 0 \end{bmatrix}$$

Entonces,

$$\int_0^{14} C(t)dt = \mathbf{SIMPSON13}(m1, 0, 10) + \mathbf{SIMPSON13}(m2, 10, 14)$$

$$\int_0^{14} C(t)dt = 48.0 + 1.8 = 49.8 \text{ g min/m}^3$$

Por lo tanto,

$$E(t) = \frac{C(t)}{49.8 \text{ g min/m}^3}$$

Ahora se obtiene un nuevo conjunto de datos

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
C(t) (g/m ³)	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2.2	1.5	0.6	0
E(t) (min ⁻¹)	0.000	0.020	0.100	0.161	0.201	0.161	0.120	0.080	0.060	0.044	0.030	0.012	0.000

El grafico obtenido se muestra en la Figura 3.19

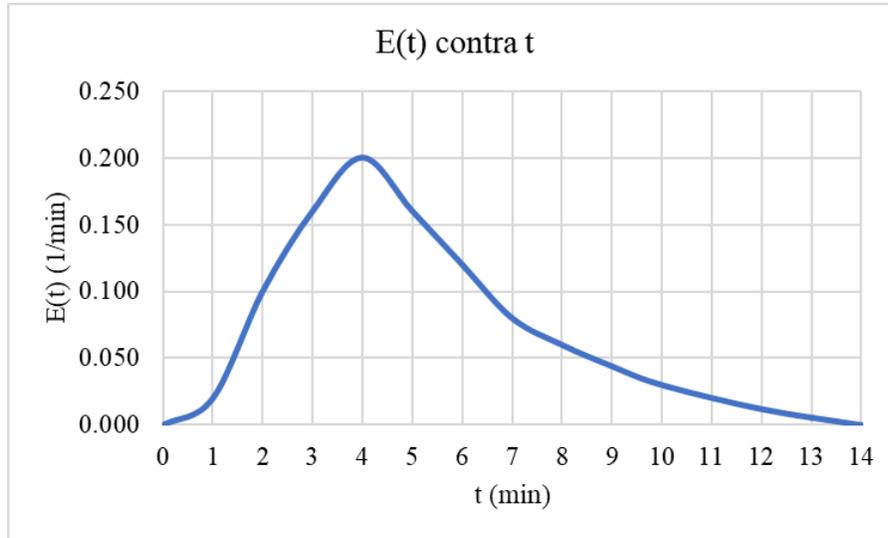


Figura 3.19 - Grafico de función de distribución contra tiempo para Problema 7.

b) Mediante la función de distribución acumulativa (ecuación 3.64),

$$F(t) = \int_{t_1}^{t_2} E(t)dt$$

Se pueden evaluar las fracciones de materiales en los tiempos especificados, esto es

$$F(3 \text{ a } 6 \text{ min}) = \int_3^6 E(t)dt \quad y \quad F(7.75 \text{ a } 8.25 \text{ min}) = \int_{7.75}^{8.25} E(t)dt$$

Para el rango de 3 a 6 min, la integral se evalúa mediante la regla de Simpson 3/8 debido a que se tienen 4 puntos, en este caso, utilizando la función **SIMPSON38 (MXY, XI, XF)**

$$m = \begin{bmatrix} 3 & 0.161 \\ 4 & 0.201 \\ 5 & 0.161 \\ 6 & 0.120 \end{bmatrix}$$

$$F(3 \text{ a } 6 \text{ min}) = \int_3^6 E(t)dt = \text{SIMPSOM38}(m, 3, 6) = 0.5126$$

Por lo tanto, el 51.26% de material que sale del reactor para entre 3 a 5 minutos dentro del reactor. Para el intervalo de 7.75 a 8.25 min, debido a que es pequeño y no se tienen datos exactos para la integral numérica, se utilizara el teorema del valor medio, en este caso

$$\int_{7.75}^{8.25} E(t)dt = \bar{E}(t)\Delta t$$

siendo $\bar{E}(t_m)$ el valor medio de E para un tiempo medio de $t_m = (7.75 + 8.25)/2 = 8 \text{ min}$. Este valor se encuentra en la tabla para E , por lo tanto, $\bar{E}(8 \text{ min}) = 0.06 \text{ min}^{-1}$. Entonces,

$$\int_{7.75}^{8.25} E(t)dt = (0.06 \text{ min}^{-1})(8.25 - 7.75) \text{ min} = 0.03$$

Esto equivale al 3% de material que sale del reactor ha estado dentro un tiempo entre 7.75 a 8.25 minutos.

- c) Ahora se requiere la fracción material que ha estado como máximo 3 minutos. La distribución acumulativa queda como

$$F(0 \text{ a } 3 \text{ min}) = \int_0^3 E(t)dt$$

Aplicando la regla de Simpsom 3/8,

$$m = \begin{bmatrix} 0 & 0.000 \\ 1 & 0.020 \\ 2 & 0.100 \\ 3 & 0.161 \end{bmatrix}$$

$$F(0 \text{ a } 3 \text{ min}) = \int_0^3 E(t)dt = \text{SIMPSOM38}(m, 0, 3) = 0.195$$

Esto implica que el 19.5% de materia a estado a lo máximo 3 minutos dentro del reactor.

- d) Finalmente se debe determinar el tiempo de distribución media. Mediante la aplicación de la ecuación 3.65 y separando el conjunto de datos para integración numérica,

$$t_m = \int_0^{14} t \cdot E(t) dt = \int_0^{10} t \cdot E(t) dt + \int_{10}^{14} t \cdot E(t) dt$$

De lo anterior, es necesario un conjunto de datos de $t \cdot E(t)$ contra t .

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
E(t) (min ⁻¹)	0.000	0.020	0.100	0.161	0.201	0.161	0.120	0.080	0.060	0.044	0.030	0.012	0.000
t · E(t)	0	0.02	0.201	0.482	0.803	0.803	0.723	0.562	0.482	0.398	0.301	0.145	0

Entonces,

$$m1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0.02 \\ 2 & 0.201 \\ 3 & 0.482 \\ 4 & 0.803 \\ 5 & 0.803 \\ 6 & 0.723 \\ 7 & 0.562 \\ 8 & 0.482 \\ 9 & 0.398 \\ 10 & 0.301 \end{bmatrix} \quad m2 = \begin{bmatrix} 10 & 0.301 \\ 12 & 0.145 \\ 14 & 0 \end{bmatrix}$$

$$t_m = \int_0^{14} t \cdot E(t) dt = SIMPSOM13(m1,0,10) + SIMPSOM13(m2,10,14)$$

$$t_m = \int_0^{14} t \cdot E(t) dt = 4.5557 + 0.3940 = 4.95 \text{ min}$$

Este resultado implica que la materia permanece dentro del reactor en un promedio de 4.95 minutos. Una comparación con los resultados de la referencia se muestra en la Tabla 3.13

Tabla 3.13 - Error relativo porcentual de los resultados del problema 7.

Literal	Referencia	Calculado	Error (%)
b	0.51	0.5126	0.51
c	0.20	0.195	2.5
d	N/A*	4.95	--

*No se plantea en el problema original, se ha tomado en cuenta para mostrar su aplicación

3.4.3 Operaciones Unitarias I

El modelo matemático que describe el balance de energía en la dinámica de fluidos es la ecuación de Bernoulli, la cual se presenta como

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \Delta Z + \frac{\Delta V^2}{2g} + H_p - \Sigma Hr = 0 \quad (3.68)$$

Siendo Δ la diferencia de las propiedades entre los estados 1 y 2. El termino ΣHr son las pérdidas totales, esto es, las perdidas por fricción y perdidas secundarias,

$$\Sigma Hr = \sum hf + \sum hm \quad (3.69)$$

$$hf = H - Z_2 - \Sigma \frac{K_m V_2^2}{2g} \quad (3.70)$$

La velocidad se define como

$$V = \frac{-2\sqrt{2 \cdot g \cdot Dr \cdot hf}}{\sqrt{L}} \cdot \log_{10} \left(\frac{e}{3.7 \cdot Dr} + \frac{2.51 \cdot v \cdot \sqrt{L}}{Dr \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot Dr \cdot hf}} \right) \quad (3.71)$$

Si se conoce el caudal y el área de la tubería, se puede aplicar la velocidad media

$$\bar{V} = \frac{Q}{A} \quad (3.72)$$

Y el factor de fricción y el número de Reynolds vienen dados por

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -0.8686 \cdot \ln \left(\frac{e}{3.7 \cdot dr} + \frac{2.51}{N_{Re} \cdot \sqrt{f}} \right) \quad (3.73)$$

$$N_{Re} = \frac{dr \cdot \nabla \cdot \rho}{\mu} \quad (3.74)$$

- **Método de Hardy-Cross: Tuberías múltiples**

Las perdidas por fricción en redes de tuberías en las que fluye agua y cuyos diámetros son mayores de 2 pulgadas se puede representar por la siguiente ecuación

$$\frac{\sum F}{M} = 10.643 \cdot C^{-1.852} \cdot \frac{C_a^{-1.852}}{D^{4.87}} \cdot L = 10.643 \cdot \left(\frac{C_a}{C} \right)^{1.852} \cdot D^{4.87} \cdot L \quad (3.75)$$

Donde C_a representa el caudal del fluido en la sección de tubería a evaluar, D es el diámetro de la tubería, L es la longitud de la tubería y C el coeficiente de Hazen-Hilliams. Para corregir los

caudales en cada rama de la red, se utiliza la ecuación 3.76, la cual se obtienen mediante un análisis de mallas.

$$\Delta C_a = \frac{-\sum \left(\frac{\sum F}{M} \right)}{1.85 \cdot \sum \left(\left(\frac{\sum F}{M} \right) \cdot \frac{1}{C_a} \right)} \quad (3.76)$$

Aquí, $\sum \left(\frac{\sum F}{M} \right)$ representa la sumatoria de las pérdidas por fricción de la maya completa y C_a representa el caudal de un ramal determinado.

3.4.3.1 Problema 8: Comprobación de diseño en tuberías simples

No. Problema	8	Área de aplicación	Operaciones Unitarias
Temática	Comprobación de diseño de tuberías simples		
Referencia	Ejemplo 2.1 Saldarriaga (2007)		
Enunciado	<p>Se desea calcular el caudal de agua que puede ser movido a través de una tubería de PVC, de 300 mm de diámetro nominal y 730 m de longitud, que conecta dos tanques de abastecimiento de agua potable con una diferencia de nivel de 43.5 m. El diámetro real de la tubería es de 293 mm y su rugosidad absoluta es de 1.5×10^{-6} m. Todos los accesorios que forman parte del sistema, incluyendo la entrada y la salida, implican un coeficiente global de pérdidas menores k_m de 11.8. El agua se encuentra a 20 °C. Para el agua a 20 °C se tienen las siguientes características:</p> $\rho = 998.2 \frac{kg}{m^3} \quad \mu = 1.005 \times 10^{-3} Pa \cdot s \quad (\nu = 1.007 \times 10^{-6} m^2/s)$		

Resolución

PASO 1: El problema consiste en determinar el caudal de agua transportado mediante un sistema de tuberías desde un tanque con mayor energía potencial a un tanque de menor energía potencia. Proporcionando para ello diámetro nominal y real de tubería, coeficiente de perdidas, rugosidad

de tubería, temperatura, densidad, viscosidad cinemática, viscosidad dinámica, longitud de tubería y material de la tubería.

PASO 2: La Figura 3.20 muestra el esquema del sistema a estudiar.

PASO 3: Determinar el caudal de agua que se puede transportar mediante el sistema de tuberías mostrado, tomando en cuenta únicamente los parámetros dados por el problema (*objetivo*).

PASO 4: El problema es de tipo cerrado con una única solución, por el análisis de sus características se puede clasificar como un problema de comprobación de diseño el cual plantea un sistema de tubería ya existente y una fuente de energía potencial; por lo cual se debe determinar el caudal que dicho sistema puede transportar.

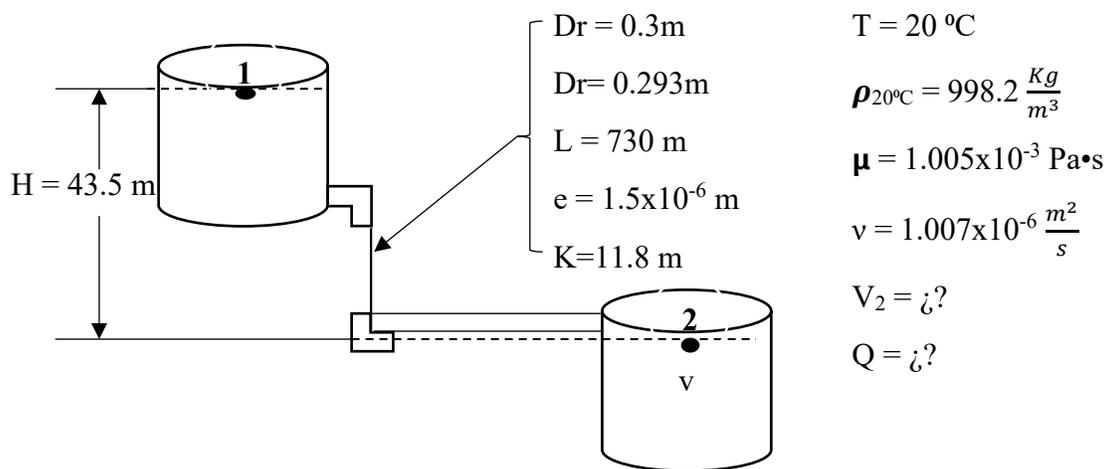


Figura 3.20- Diagrama Problema 9

PASO 5: Se utilizarán la ecuación de Bernoulli, para el planteamiento general del sistema. Se calculará la velocidad del fluido utilizando la ecuación 3.71 y las pérdidas por fricción del sistema utilizando las ecuaciones 3.69 y 3.70.

PASO 6: La información para el problema se encuentra completa.

PASO 7: Para simplificar los cálculos el nivel de referencia será el nivel en el que se encuentra el punto 2, este se localiza justo al final del sistema de tubería por lo cual cuenta con una velocidad (V_2). En el punto 1 la velocidad es cero ($V_1 = 0$) esto gracias a la asunción que el diámetro del

sistema de tubería es insignificante con relación al diámetro del tanque y que el nivel del agua en el punto 1 permanece constante. Se asume que los tanque están abiertos por ello la presión en ambos puntos en la misma.

PASO 8: Se plantea la ecuación 3.70 asumiendo la velocidad V_2 como cero y se calculan las pérdidas por fricción, seguidamente se determina la velocidad V_2 utilizando la ecuación 3.71 y se procederá a un proceso iterativo en el cual se resolverán las ecuaciones 3.70 y 3.71 iterativamente hasta determinar el valor real de velocidad V_2 . Por último, se calcula el caudal de agua a la salida del sistema.

PASOS 9 Y 10: solución

Datos conocidos

$$D_n = 0.3\text{m} \quad e = 1.5 \times 10^{-6} \text{ m} \quad Z_2 = 0 \quad V_2 = ?$$

$$D_r = 0.293\text{m} \quad K_m = 11.8 \text{ m} \quad \rho_{20^\circ\text{C}} = 998.2 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \quad Q = ?$$

$$L = 730 \text{ m} \quad T = 20 \text{ }^\circ\text{C} \quad \mu = 1.005 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$g = 9.81 \text{ m/s}^2 \quad \nu = 1.007 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad H = 43.5$$

i. Por las asunciones mencionadas en el paso 7.

$$P_1 = P_2 = \text{presión atmosférica por lo cual energía por presión es cero. } V_1 = 0$$

ii. Para la solución de problemas de comprobación de diseño Juan Saldarriaga (2007) recomienda el uso iterativo de las ecuaciones 3.70 y 3.71. Donde la ecuación 3.70 se utiliza para determinar el valor de las pérdidas por fricción en función de la diferencia de nivel y las pérdidas menores del sistema. La ecuación 3.71 utilizada para determinar la velocidad del flujo de un fluido en un punto determinado utilizando como parámetros de entrada el diámetro real de la tubería, fuerza de gravedad, pérdidas por fricción, longitud del sistema de tubería rugosidad específica y viscosidad dinámica.

iii. El problema se resuelve de forma iterativa para ello se ordenan los datos en vectores de la siguiente manera.

$$Ve1 = [Dr (m), L (m), e (m), v (m^2/s)]$$

$$Ve1 = [0.293, 730, 0.0000015, 0.000001007]$$

$$Ve2 = [H (m), Z2 (m), Km (m)]$$

$$Ve2 = [43.5, 0, 11.8]$$

Para iniciar el cálculo es conveniente asumir que las pérdidas menores en el sistema de tubería son de cero. Con ello se puede calcular el valor de las pérdidas por fricción del sistema utilizando la ecuación 3.70. Dando como resultado un hf de 43.5 m.

$$hf = H - Z_2 - \Sigma \frac{K_m V_2^2}{2 * g} = 43.5 - 0 - 0 = 43.5 m$$

Se llama a la función **VELOCIDAD_FLUIDO ()**, cuyos argumentos son el vector Ve_1 y hf . Dicha función utiliza la ecuación 3.71 para calcular la velocidad del sistema en el punto 2.

$$V_2 = VELOCIDAD_FLUIDO(Ve_1, hf) = 5.6100190 \frac{m}{s}$$

Llamar la función **ENER_FRICCION9 ()**, cuyos argumentos de entrada son el vector Ve_2 y V_2 . para recalculer el valor de hf utilizando el valor de V_2 obtenido.

$$hf = ENER_FRICCION9(Ve_2, V_2) = 24.571697m$$

Recalculer V_2 , utilizando la función **VELOCIDAD_FLUIDO ()**, Utilizando como parámetros de entrada Ve_1 y el nuevo hf .

$$V_2 = VELOCIDAD_FLUIDO(Ve_1, hf) = 4.1154746 \frac{m}{s}$$

Se puede apreciar que los valores tanto de V_2 como de hf cambian en cada iteración. Pero existe un punto en las iteraciones donde hf y V_2 se volverán casi constantes de una iteración a la otra. Para determinar el valor a utilizar de hf se debe establecer un error entre iteraciones el cual establece que la diferencia entre $hf_{i+1} - hf_i$ debe ser menor a 0.0005 con el fin de poner fin al proceso iterativo.

Para realizar el mencionado proceso iterativo se llama a la función **ITERACION ()**, cuyos datos de entrada son Ve_1 y Ve_2 . La cual calculará la velocidad real del sistema en el punto dos y como dato adicional nuestro el número de iteraciones realizadas (IT).

$$[V_2, IT] = ITERACION(Ve_1, Ve_2) = [4.6350848 \frac{m}{s}, 11]$$

iv. Utilizando el valor de velocidad calculado se calcula el caudal llamando a la función **CAUDAL ()**, cuyos parámetros son la velocidad de flujo y el diámetro de la tubería.

$$Q = CAUDAL(V_2, Dr) = 0.3125236 \frac{m^3}{s} = 312.5236 \text{ l/s}$$

- v. Para determinar el error del resultado obtenido con respecto al obtenido por Saldarriaga. Se utiliza la función **err ()**. Utilizando como parámetros el valor obtenido por Saldarriaga (Valor Real) y el valor calculado mediante el procedimiento anterior (Valor Calculado).

$$ERROR = err(Valor Real, Valor Calculado) = 0.0000830; 0.0083\%$$

PASO 11: Debido a la estructura del problema el proceso de resolución de este se puede generalizar. Con la excepción que la función **ITERACION ()**, la cual fue pensada de forma particular pero el resto de las funciones si se pueden utilizar de forma general.

3.4.3.2 Problema 9: Sistemas de tuberías en serie

No. Problema	9	Área de aplicación	Operaciones Unitarias
Temática	Sistema de tuberías en serie		
Referencia	Problema 4.22 Barderas (2002)		
Enunciado	<p>Desde un depósito fluye agua a través del sistema de tuberías dibujado en el siguiente diagrama. El agua en el depósito tiene una altura constante de 4 m. ¿Cuál será el flujo de agua si esta se encuentra a una temperatura de 20 °C?</p> <p>El diagrama muestra un depósito con una altura de 4 m. Una tubería de 3 pulgadas sale del fondo del depósito, pasa por un codo mitrado de 3 pulgadas y una válvula de compuerta totalmente abierta. Después de la válvula, hay una reducción de 6 pulgadas a 3 pulgadas. La tubería continúa horizontalmente por 6 m con un diámetro de 3 pulgadas, luego se reduce a 3 pulgadas y continúa por 3 m más hasta salir al exterior.</p>		

Resolución

PASO 1: El problema consiste en la determinación de del caudal de agua a la salida del sistema de tubería. El problema no plantea todos los datos necesarios para resolverlo, sin embargo, se puede recurrir a tablas para conocer las especificaciones técnicas del sistema de tubería y del fluido problema, utilizando como datos de entrada de tablas las especificaciones que se muestran en la Figura 3.21.

PASO 2: En la Figura 3.21 se muestra el sistema a estudiar.

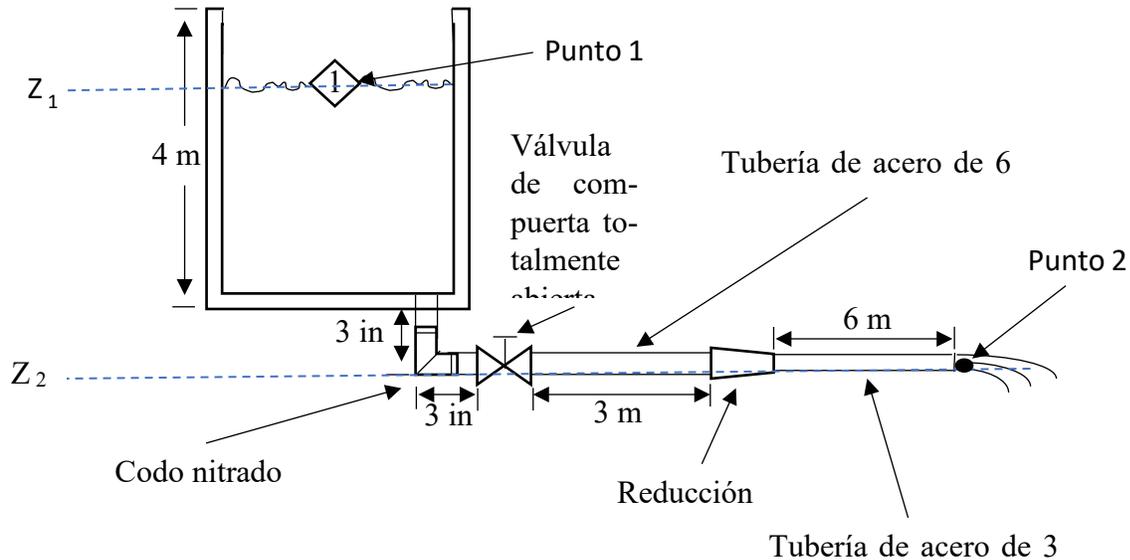


Figura 3.21: Diagrama problema 10

PASO 3: Como objetivo se debe calcular el caudal de agua a la salida del sistema de tubería (punto 2).

PASO 4: El problema es de tipo cerrado con una única solución. Considerando los datos proporcionados se considera como un problema de comprobación de diseño.

PASO 5: Se utilizará la ecuación de Bernoulli como planteamiento general.

PASO 6: Con el fin de solucionar el problema se busca la información necesaria en fuentes confiables de información.

$$\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 998.23 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$\mu = 1.005 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

Es necesario determinar las constantes de pérdidas menores en el sistema de tubería los cuales se presentan en Tabla 3.14.

PASO 7: Con el fin de facilitar el cálculo se toma como nivel de referencia el nivel que contiene el punto 2 mostrado en la Figura 3.21.

Tabla 3.14 - Coeficientes de perdidas menores para Problema 9

<i>Sección de 6 in</i>		
Cantidad de elementos	Tipo de elemento	Coeficiente de perdidas menores
1	Entrada normal	0.5
1	Válvula de compuerta totalmente abierta	0.15
1	Reducción	0.315
1	Codo nitrado	1.129
<i>Sección de 3 in</i>		
1	Salida normal	1.0

Adaptado de los apéndices XXVII, XXIX y XXX de Barderas (2002)

PASO 8: Se plantea la ecuación 3.68 y se realizan las simplificaciones pertinentes según el enunciado del problema. Seguidamente se plantea la ecuación 3.69 y se recolectan los datos necesarios para la evaluación de esta. Se sustituye la ecuación 3.69 en la ecuación 3.68 y se sustituyen datos. Con ello se obtiene una ecuación pivote. Para la evaluación de la ecuación pivote se debe asumir una caudal semilla, con ellos se calculan las velocidades asociadas a dicho caudal en relación con el diámetro de las tuberías del sistema. Con las velocidades conocidas se calcula el número de Reynolds asociado a cada tramo de tubería por consiguiente se calcula el coeficiente de fricción mediante la resolución de la ecuación 3.73 y se evalúa la ecuación pivote. Si el valor absoluto del resultado de la ecuación pivote es cero o aproximadamente cero (menor a 0.0005) se dice que el caudal asumido es el caudal real de lo contrario de debe asumir otro valor de caudal y repetir el proceso antes mencionado. Si el resultado de la ecuación pivote es negativo se debe asumir un caudal más pequeño, si es positivo se debe asumir un caudal más grande.

PASO 9 Y 10:

Datos conocidos

$$\begin{array}{llll}
 D_6 = 0.1524 \text{ m} & e/D_6 = 0.0003 & Z_2 = 0 & V_6 = ? \\
 D_3 = 0.0762 \text{ m} & e/D_3 = 0.0006 & Z_1 = 4.0762 \text{ m} & V_3 = ? \\
 L = 9.1524 \text{ m} & T = 20 \text{ }^\circ\text{C} & \rho_{20^\circ\text{C}} = 998.2 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} & Q = ? \\
 g = 9.81 \text{ m/s}^2 & & &
 \end{array}$$

$$\nu = 1.007 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s} \quad \mu = 1.005 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

Utilizando la ecuación 3.68, y simplificando los términos que no aplican al problema por simplificación del sistema se obtiene

$$z_1 - \frac{V_{3in}^2}{2g} - \Sigma Hr = 0$$

Si se toman en cuenta las pérdidas por fricción como las pérdidas menores ocasionadas por los diferentes elementos del sistema de tubería, las pérdidas totales quedan definidas por la ecuación 3.73. Realizando la adaptación de la ecuación 3.69 al problema y sustituyendo la ecuación 3.72 da como resultado.

$$\Sigma Hr = \frac{Q^2}{2gA_{6in}^2} \cdot \left(f_{6in} \frac{L_{6in}}{D_{6in}} + \sum K_{i6in} \right) + \frac{Q^2}{2gA_{3in}^2} \cdot \left(f_{3in} \frac{L_{3in}}{D_{3in}} + \sum K_{i3in} \right)$$

Sustituyendo los datos del problema.

$$\Sigma Hr = \frac{Q^2}{2(9.81)(0.0182415)^2} \cdot \left(f_{6in} \frac{3.1523}{0.1524} + 2.144 \right) + \frac{Q^2}{2(9.81)(0.0045604)^2} \cdot \left(f_{3in} \frac{6}{0.0762} + 1 \right)$$

$$\Sigma Hr = \frac{Q^2}{0.0065286} \cdot (f_{6in} * 20.684383 + 2.144) + \frac{Q^2}{0.0004080} \cdot (f_{3in} * 78.740157 + 1)$$

$$\Sigma Hr = (3168.2724 * f_{6in} + 192990.58 * f_{3in} + 2779.3816) Q^2$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación de Bernoulli se obtiene la siguiente ecuación a la cual llamaremos como ecuación pivote.

$$\left(4.0762 - \frac{V_{3in}^2}{19.62} - (3168.2724 * f_{6in} + 192990.58 * f_{3in} + 2779.3816) Q^2 \right) = 0$$

El problema se resuelve mediante un proceso iterativo que inicia con la asunción de un valor semilla del caudal (0.1 m³ /s). Con ello se calcula la velocidad y el número de Reynolds del fluido en la tubería de 3 y 6 pulgadas.

Utilizando la ecuación 3.72, se determina la velocidad de flujo en cada tubería.

$$V_{3in} = \frac{Q}{A_{3in}} = \frac{0.1 * 4}{\pi * (0.0762)^2} = 21.928058 \text{ m/s}$$

$$V_{6 in} = 5.4820146 \text{ m/s}$$

Para calcular el número de Reynolds en las diferentes tuberías se utiliza la ecuación 3.74.

$$N_{Re (3 in)} = \frac{0.0762 \cdot 21.928058 \cdot 998.2}{0.001005} = 1659794.0$$

$$N_{Reynolds (6 in)} = 829806.17$$

Sustituyendo datos en la ecuación 3.73 y resolviendo mediante la utilización la función nsolve incorporada en la calculadora TI inspire CX Cas. Se calcula el factor de fricción para cada diámetro de tubería involucrado se obtiene:

$$f_{3 in} = nsolve \left(\frac{1}{\sqrt{f_{3 in}}} = -0.8686 \ln \left(\frac{0.0006}{3.7} + \frac{2.51}{1659794 * \sqrt{f_{3 in}}} \right), f_{3 in} \right) = 0.017677$$

$$f_{6 in} = nsolve \left(\frac{1}{\sqrt{f_{6 in}}} = -0.8686 \ln \left(\frac{0.0003}{3.7} + \frac{2.51}{829806.17 * \sqrt{f_{6 in}}} \right), f_{6 in} \right) = 0.015796$$

Utilizando los valores de coeficiente de fricción determinados se sustituyen en la ecuación de Bernoulli.

$$\begin{aligned} 4.0762 - \frac{21.928058^2}{19.62} \\ - (3168.2724 * 0.015796 + 192990.58 * 0.017677 + 2779.3816)(0.1)^2 \\ = -82.840652513669 \end{aligned}$$

Con base al resultado anterior se deduce que el valor semilla es demasiado alto por lo cual se procede a asumir valores más pequeños de caudal hasta que al evaluar la ecuación anterior de aproximadamente cero como resultado. En la siguiente figura se muestran los valores de velocidad en la tubería, número de Reynolds y coeficiente de fricción para las tuberías de 3 y 6 pulgadas, además, el resultado de la evaluación de la ecuación pivote en relación con cada caudal asumido. El proceso iterativo termina hasta que el resultado de la ecuación pivote sea aproximadamente cero.

	A q	B v6	C v3	D ner6	E ner3	F f6	G f3	H igualdad
=								
1	0.1	5.48201	21.9298	829806.	1.65975...	0.015796	0.017677	-82.8449
2	0.05	2.74101	10.9649	414903.	829873.	0.016502	0.017936	-17.7843
3	0.03	1.6446	6.57895	248942.	497924.	0.017294	0.01826	-3.85217
4	0.025	1.3705	5.48246	207452.	414937.	0.017645	0.018414	-1.44894
5	0.02	1.0964	4.38596	165961.	331949.	0.018128	0.018637	0.522266
6	0.022	1.20604	4.82456	182557.	365144.	0.017914	0.018537	-0.2143...
7	0.021	1.15122	4.60526	174259.	348547.	0.018017	0.018585	0.162593
8	0.0214	1.17315	4.69298	177579.	355186.	0.017975	0.018566	0.013883
9	0.021437	1.17518	4.7011	177886.	355800.	0.017971	0.018564	-0.0000...

La columna “q” representa el caudal asumido según la iteración. Las columnas “v6”, “v3” (velocidad del fluido), “ner6”, “ner3” (números de Reynolds), “f6”y “f3”(factor de fricción) son calculadas utilizando las ecuaciones 3.72, 3.74 y 3.73, respectivamente, para cada diámetro de tubería utilizando el caudal asumido (Columna “q”). Por otra parte, la columna “igualdad” es el resultado de la ecuación pivote.

$$Q = 0.021437 \frac{m^3}{s} = 21.437 \text{ l/s}$$

Para determinar el error del resultado obtenido con respecto al obtenido por Barderas. Se utiliza la función **err()**. Utilizando como parámetros el valor obtenido por Barderas (Valor Real) y el valor calculado mediante el procedimiento anterior (Valor Calculado)

$$ERROR = err(Valor Real, Valor Calculado) = 1.4049$$

El error que se tiene es muy alto. Esto se puede dar debido a varios factores entre los cuales se pueden mencionar:

- 1) El ejercicio no expresa la célula del sistema de tubería, para la solución se asume que el diámetro dado por el problema es el diámetro interno de la tubería.
- 2) No se cuenta con las especificaciones del tipo de entrada o salidas del fluido en las tuberías.

PASO 11: El problema se puede abordar mediante un proceso iterativo un tanto diferente ya que se puede tomar como variable de iteración la velocidad de salida del fluido. Un camino alternativo es utilizar la herramienta Scilab para la realización de cálculos.

3.4.3.3 Problema 10: Redes de tuberías

No. Problema	10	Área de aplicación	Operaciones Unitarias
Temática	Redes de tuberías		
Referencia	Ejemplo 7.15 Barderas (2002)		
Enunciado	<p>Por la siguiente red circula agua, siendo las tuberías de fundición. Obtenga los caudales que pasan por cada uno de los ramales</p> <p>El diagrama muestra una red de tuberías con los siguientes datos:</p> <ul style="list-style-type: none"> Nodo A: Entrada de 1500 l/min. Tramo A-B: L = 350 m, D = 60 cm. Nodo B: Tramo B-C: L = 350 m, D = 60 cm. Tramo B-F: L = 250 m, D = 45 cm. Nodo C: Salida de 7500 l/min. Tramo C-D: L = 250 m, D = 45 cm. Nodo D: Tramo D-E: L = 250 m, D = 45 cm. Tramo D-F: L = 250 m, D = 45 cm. Nodo E: Salida de 4500 l/min. Nodo F: Tramo F-I: L = 250 m, D = 45 cm. Nodo G: Tramo G-H: L = 175 m, D = 45 cm. Tramo G-I: L = 175 m, D = 45 cm. Salida de 300 l/min. Nodo H: Tramo H-I: L = 175 m, D = 45 cm. Nodo J: Tramo J-I: L = 350 m, D = 45 cm. Tramo J-A: L = 500 m, D = 60 cm. 		

PASO 1: El problema plantea un sistema de tuberías que se interceptan entre sí y forman un sistema complejo, dicho sistema cuenta con una sola entrada de fluido (agua) y tres salidas. El sistema no cuenta con componentes que aumenten o disminuyan la energía cinética o potencial del sistema. Se cuenta además con las longitudes de cada tramo de tubería y los diámetros correspondientes de a cada tramo. Se cuenta, además, con los caudales de salidas y entradas de fluido al sistema.

PASO 2: La Figura 3.22 muestra el diagrama del sistema.

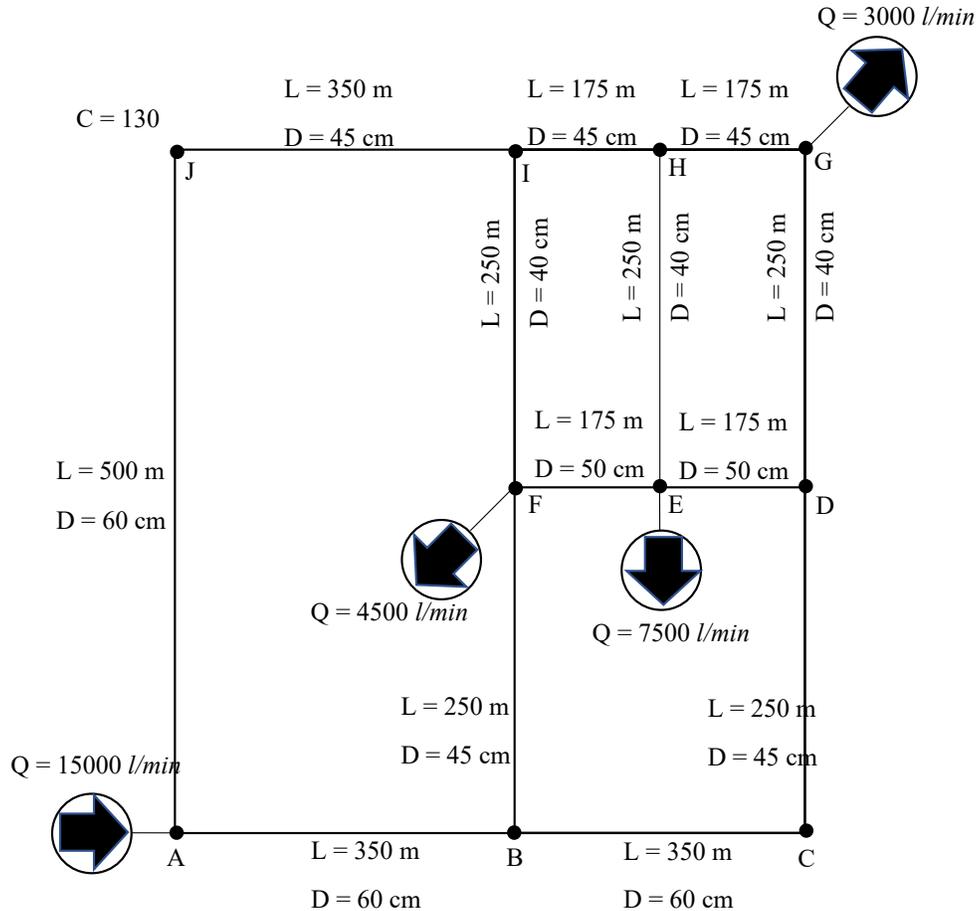


Figura 3.22 - Diagrama para la red de tuberías del Problema 10

PASO 3: Utilizando la información proporcionada en el problema y tomado en cuenta que el sistema no contiene elementos que incrementen o disminuyan la energía del sistema se debe calcular el caudal de agua que pasa por cada uno de los ramales del sistema de tubería.

PASO 4: Debido al enunciado se infiere que el problema es de tipo cerrado con una única solución. El cual es un problema de comprobación de diseño. Además, de debe abordar mediante el método de Hardy Cross.

PASO 5: El problema se debe abordar utilizando el método de Hardy Cross, el cual es aplicado para la resolución de sistemas de tuberías bastante complejos en el cual es necesario utilizar análisis de mallas y nudos. Las ecuaciones que se utilizaran son las ecuaciones 3.75 y 3.76.

PASO 6: La información para resolver el problema se encuentra completa.

i. Se deben elaborar las ecuaciones mediante el análisis de nudos. El caudal entrando al nudo se define como positivo y negativo el caudal saliendo del mismo. El sistema de ecuaciones elaborado es el siguiente.

Nodo	Ecuación
A	$15/60 = C_{AB} + C_{AJ}$
B	$C_{AB} = C_{BC} + C_{BF}$
C	$C_{BC} = C_{CD}$
D	$C_{CD} = C_{DE} + C_{DG}$
E	$C_{DE} + C_{HE} = C_{EF} + 7.5/60$
F	$C_{EF} + C_{IF} + C_{BF} = 4.5/60$
G	$C_{DG} + C_{HG} = 3$
H	$C_{IH} = C_{HG} + C_{HE}$
I	$C_{JI} = C_{IF} + C_{IH}$
J	$C_{AJ} = C_{JI}$

ii. Para resolver el sistema de ecuaciones se asumen 3 caudales ($C_{AB} = 7.5/60$, $C_{BF} = 2.5/60$ y $C_{DG} = 1/60$). Resolviendo las ecuaciones antes planteadas da como resultado.

Correlativo	Incógnita	(caudal)*60 (m ³ /s)	Correlativo	Incógnita	(caudal)*60 (m ³ /s)
1	C_{AB}	7.5	9	C_{IF}	2
2	C_{AJ}	7.5	10	C_{HI}	5.5
3	C_{BC}	5	11	C_{HG}	2
4	C_{CD}	5	12	C_{HE}	3.5
5	C_{BF}	2.5			
6	C_{JI}	7.5			
7	C_{DG}	1			
8	C_{DE}	4			

iii. Utilizando los caudales del paso anterior se inicia el proceso iterativo el cual se realizó utilizando la herramienta Excel, como muestran las Tablas 3.15 a 3.17

iv. Explicación de cada tabla

La Tabla 3.12 muestra los cálculos a realizar por cada iteración. Divide el sistema en cuatro sectores (CIRCUITO 1, 2, 3 Y 4). Para cada circuito se analizan las siguientes columnas. En la columna “RAMAL” se muestran dos letras mayúsculas (“AB”, “BF”, “IF”, etc.) las cuales simbolizan el tramo de tubería que se encuentra entre el nodo “A” y el nudo “B”, según el caso y si pertenecen al circuito en el que se encuentren según la figura. Cada tramo de tubería tiene asociada una longitud de tubería y un diámetro de tubería Columnas “L” Y “D” respectivamente. La columna “ $Ca (m^3/s)$ ”, representa el caudal calculado en el apartado ii. En el caso del resto de iteraciones representa el caudal nuevo de la iteración anterior.

La columna “ $\frac{\sum F}{M}$ ” presenta el valor calculado de las perdidas por fricción en cada tramo de tubería, dicho valor se calcula utilizando la ecuación 3.75. La columna “ $\frac{\sum F}{M \cdot Ca}$ ”, presenta las fuerzas por fricción divididas entre al caudal asumido. La columna “ ΔCa ”, muestra un delta de caudal utilizado para corregir el caudal asumido con el finde determinar el caudal real que pasa a través de cada tramo de tubería este valor se calcula utilizando la ecuación 3.76. Por otro lado, la columna “ Ca nuevo” se interpreta como el caudal corregido para cada ramal. En el caso de la columna “COMUN” muestra para que circuitos es común el tramo de tubería en caso de que este último se vea involucrado en más de uno de los circuitos. Las casillas marcadas en color verde expresan el valor numérico de la sumatoria de la columna a la que pertenecen según cada circuito. Y las casillas marcadas con color naranja son casillas específicas donde se realizan las modificaciones al delta de caudal debido a que el ramal en estudio es común con otro circuito.

La Tabla 3.16, presenta los caudales ya corregidos en cada iteración. Dichos caudales se encuentran ordenados según el ramal y el circuito al que pertenece cada ramal. La primera columna representar el ramal y el resto de las columnas se encuentran enumeradas según el orden de iteración realizado.

Para el caso de la Tabla 3.17, representa el valor calculado del delta de caudal (corrección del caudal) realizado a cada caudal inicial para obtener el nuevo caudal en cada iteración. Estos datos se muestran para interpretar el fin del proceso iterativo.

Tabla 3.15 - Cálculos realizados en la primera iteración para Problema 10

RAMAL	L	D	$C_a (m^3/s)$	$\sum F/M$	$\sum F/MC_a$	ΔC_a	a_{nuevo}	COMUN
AB	350	0.6	-0.125	-0.11587501	0.927000055	-0.03312101	-0.15812101	
BF	250	0.45	-0.0416	-0.04379221	1.052697419	-0.06009896	-0.10169896	C 1 Y 4
IF	250	0.4	0.03333	0.05155132	1.546694395	-0.01082161	0.02250839	C 1 Y 2
JI	350	0.45	0.125	0.47037196	3.762975641	-0.03312101	0.09187899	
AJ	500	0.6	0.125	0.16553572	1.324285792	-0.03312101	0.09187899	
SUMA				0.52779178	8.613653302			
CIRCUITO 2								
IH	175	0.45	0.09166	0.13240097	1.444479275	-0.0222994	0.0693606	
HE	250	0.4	0.05833	0.14533853	2.491660047	-0.0334586	0.0248714	C 2 Y 3
EF	175	0.5	0	0	0	-0.04927735	-0.04927735	C 2 Y 4
IF	250	0.4	-0.03333	-0.05155132	1.546694395	0.01082161	-0.02250839	C 1 Y 2
SUMA				0.22618818	5.482833717			
CIRCUITO 3								
HG	175	0.45	0.03333	0.02033411	0.610084186	0.01115921	0.04448921	
DG	250	0.4	-0.016666	-0.01428172	0.85693752	0.01115921	-0.00550679	
DE	175	0.5	0.066666	0.04395073	0.659267472	-0.01581875	0.05084725	C 3 Y 4
HE	250	0.4	-0.05833	-0.14533853	2.491660047	0.0334586	-0.0248714	C 3 Y 2
SUMA				-0.09533542	4.617949225			
CIRCUITO 4								
BC	350	0.6	-0.08333	-0.05468102	0.656198459	0.02697795	-0.05635205	
CD	250	0.45	-0.08333	-0.15854779	1.902649615	0.02697795	-0.05635205	
DE	175	0.5	-0.0666	-0.04387018	0.658711347	0.01581875	-0.05078125	C 4 Y 3
EF	175	0.5	0	0	0	0.04927735	0.04927735	C 4 Y 2
BF	250	0.45	0.04166	0.04390926	1.053990884	0.06009896	0.10175896	C 4 Y 1
SUMA				-0.21318973	4.271550304			

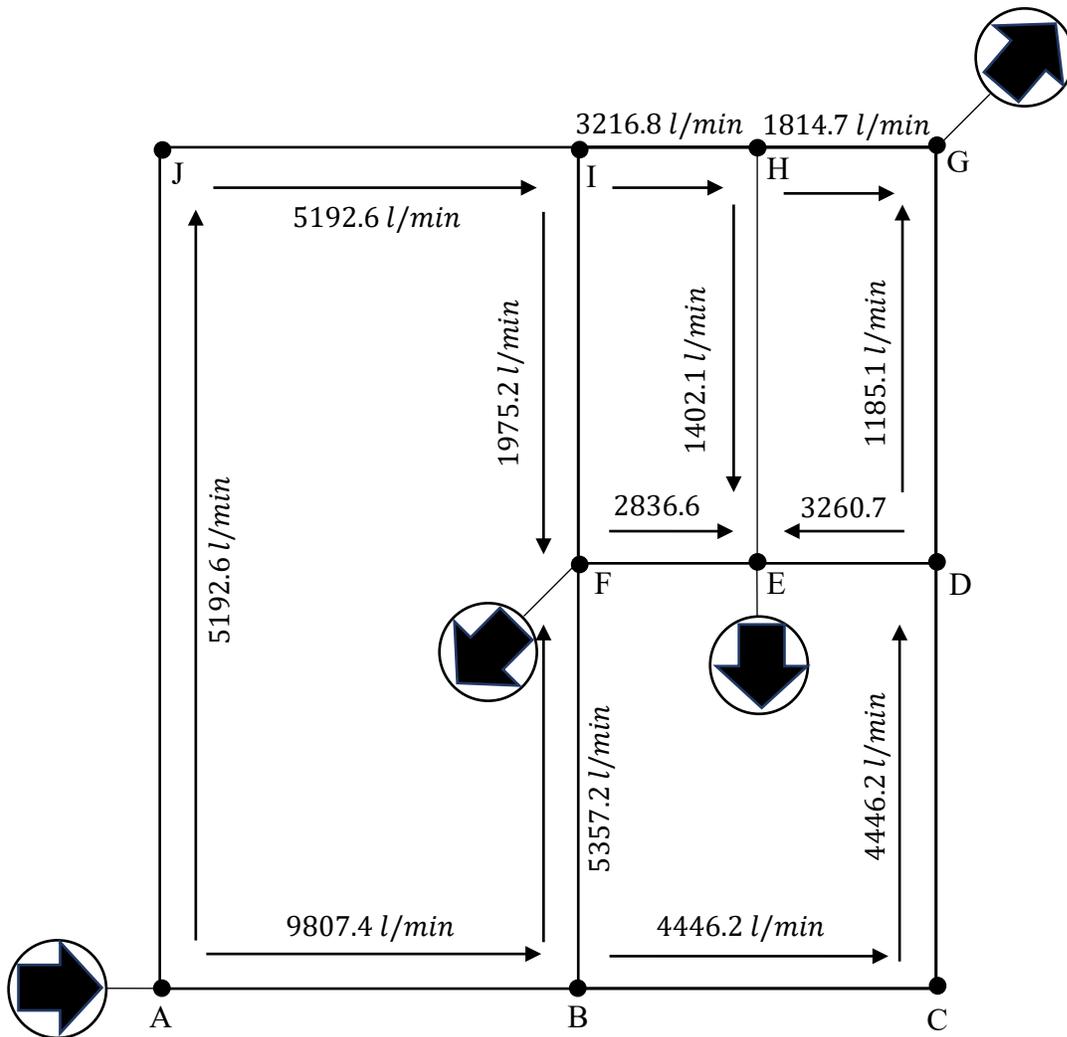
Tabla 3.16 - Caudales calculados por iteración para Problema 10

CAUDALES CALCULADOS								
RAMAL	ITERACIONES							Ca(l/min)
	1	2	3	4	5	6	7	
AB	-0.1581210	-0.1565840	-0.1610815	-0.1616904	-0.1628448	-0.1631245	-0.1634565	-9807.3940
BF	-0.1017069	-0.0870025	-0.0909163	-0.0890092	-0.0895735	-0.0891805	-0.0892859	-5357.1542
IF	0.02250839	0.03208962	0.03011562	0.03268948	0.03229668	0.03296874	0.03292073	1975.24387
JI	0.09187899	0.09341595	0.0889185	0.08830953	0.08715519	0.0868755	0.08654343	5192.60596
AJ	0.09187899	0.09341595	0.0889185	0.08830953	0.08715519	0.0868755	0.08654343	5192.60596
CIRCUITO 2								
IH	0.0693606	0.06131632	0.05879288	0.05561005	0.0548485	0.05389676	0.0536127	3216.76209
HE	0.02487042	0.02243728	0.02531149	0.02293378	0.02379889	0.02319741	0.02336781	1402.06862
EF	-0.0492853	-0.0441621	-0.0461019	-0.0467687	-0.0469402	-0.0472192	-0.0472766	-2836.5981
IF	-0.0225083	-0.0320896	-0.0301156	-0.0326894	-0.0322966	-0.0329687	-0.0329207	-1975.2438
CIRCUITO 3								
HG	0.04449019	0.03887905	0.03348139	0.03267628	0.03104961	0.03069935	0.03024489	1814.69347
DG	-0.0055058	-0.0111169	-0.0165146	-0.0173197	-0.0189463	-0.0192966	-0.0197511	-1185.0665
DE	0.05083425	0.05839057	0.05357656	0.0552875	0.05425087	0.05457333	0.05434555	3260.73324
HE	-0.0248704	-0.0224372	-0.0253114	-0.0229337	-0.0237988	-0.0231974	-0.0233678	-1402.0686
CIRCUITO 4								
BC	-0.0563470	-0.0695145	-0.0700981	-0.0726142	-0.0732042	-0.0738769	-0.0741036	-4446.2197
CD	-0.0563470	-0.0695145	-0.0700981	-0.0726142	-0.0732042	-0.0738769	-0.0741036	-4446.2197
DE	-0.0508402	-0.0583965	-0.0535825	-0.0552935	-0.0542568	-0.0545793	-0.0543515	-3261.0932
EF	0.04928533	0.04416216	0.04610195	0.04676873	0.04694024	0.04721926	0.04727664	2836.59814
BF	0.10176694	0.08706253	0.09097634	0.08906925	0.08963356	0.08924052	0.0893459	5360.75427

Tabla 3.17 - Corrección de caudal realizada en cada iteración para Problema

ΔCa CALCULADO						
RAMAL	ITERACIÓN					
	1	2	3	4	5	6
CIRCUITO 1						
-0.03312101	0.00153695	-0.00060896	-0.00115435	-0.00115435	-0.00027969	-0.00033206
-0.06010694	0.01470441	0.001907089	-0.00056431	-0.00056431	0.00039304	-0.00010538
-0.01082161	0.00958123	0.00257386	-0.0003928	-0.0003928	0.00067206	-4.8007E-05
-0.03312101	0.00153695	-0.00060896	-0.00115435	-0.00115435	-0.00027969	-0.00033206
-0.03312101	0.00153695	-0.00060896	-0.00115435	-0.00115435	-0.00027969	-0.00033206
CIRCUITO 2						
-0.0222994	-0.00804428	-0.00318282	-0.00076155	-0.00076155	-0.00095175	-0.00028406
-0.03345958	-0.00243314	-0.00237771	0.00086512	0.00086512	-0.00060148	0.0001704
-0.04928533	0.00512317	-0.00066677	-0.00017152	-0.00017152	-0.00027902	-5.7377E-05
0.01082161	-0.00958123	-0.00257386	0.0003928	0.0003928	-0.00067206	4.8007E-05
CIRCUITO 3						
0.01116019	-0.00561114	-0.00080511	-0.00162667	-0.00162667	-0.00035027	-0.00045445
0.01116019	-0.00561114	-0.00080511	-0.00162667	-0.00162667	-0.00035027	-0.00045445
-0.01582575	0.00755632	0.001710943	-0.00103663	-0.00103663	0.00032246	-0.00022777
0.03345958	0.00243314	0.002377715	-0.00086512	-0.00086512	0.00060148	-0.0001704
CIRCUITO 4						
0.02698594	-0.01316746	-0.00251605	-0.00059004	-0.00059004	-0.00067273	-0.00022668
0.02698594	-0.01316746	-0.00251605	-0.00059004	-0.00059004	-0.00067273	-0.00022668
0.01582575	-0.00755632	-0.00171094	0.00103663	0.00103663	-0.00032246	0.00022777
0.04928533	-0.00512317	0.000666772	0.00017152	0.00017152	0.00027902	5.7377E-05
0.06010694	-0.01470441	-0.00190709	0.00056431	0.00056431	-0.00039304	0.00010538

- i. En la columna 7 de la Tabla 3.16, se muestran los caudales reales que pasan a través de cada ramal de tubería del sistema. Esto debido a que en la iteración 7 el valor absoluto de las correcciones de caudal son menores al valor establecido como límite (0.0005) para todos los ramales de tubería en todos los circuitos. Los caudales reales en conjunto con su dirección y el sistema de tubería se aprecian en el siguiente esquema



PASO 11: Al comparar los caudales calculados mediante el proceso antes descrito con los obtenidos por Barderas. Es evidente que en la mayoría de los caudales existe una vasta diferencia, por ello se calcula el error entre ambos sets de caudales tomando como valor verdadero o real el valor obtenido por Barderas. Esta comparación se muestra en la Tabla 3.18, elaborada utilizando Excel. El error más bajo se aprecia en el Ramal “AB” y el más

alto en el RAMAL “FE”. Los errores son considerablemente grandes. Por ello se realiza un análisis de balance de materia en los nudos A, F, R y G el cual se muestra en la Tabla 3.19. el balance de materia para este caso se fundamenta en que la sumatoria de todos los caudales de entrada en cada nodo debe ser igual a la sumatoria de los caudales de salida del mismo. En cada nodo se conoce por lo menos un caudal de salida por lo tanto la sumatoria del resto de caudales involucrados en el nodo deben ser igual al caudal conocido. La columna real representa el valor de la sumatoria de caudales calculados por Barderas en cada nodo. La columna calculada presenta la sumatoria de los caudales calculados en el proceso descrito para cada nodo. Por otra parte, el ideal es el valor del caudal conocido. Las columnas de error real y calculado presentan el error que inverso en los cálculos realizados por Barderas y el proceso descrito con respecto al valor ideal respectivamente. Dado que el error calculado es mucho menor que el error real, se puede asegurar que el proceso seguido es más preciso que el ejecutado por Barderas.

Tabla 3.18 - Calculo de error (Excel)

RAMAL	VALOR		ERROR
	REAL	CALCULADO	
AB	9876	9807.39404	0.69467357
BC	4800	4446.21977	7.37042146
BF	5070	5357.15427	5.66379226
AJ	5118	5192.60596	1.45771712
JI	5118	5192.60596	1.45771712
IF	1932	1975.24387	2.23829543
IH	3180	3216.76209	1.15604071
HE	1416	1402.06862	0.98385453
FE	2514	2836.59814	12.8320658
HG	1758	1814.69347	3.22488479
DG	1236	1185.06653	4.12083128
DE	3558	3260.73324	8.35488351
CD	4800	4446.21977	7.37042146

Tabla 3.19 - Análisis con balance de materia.

NUDO	Balance de materia			Error	
	real	calculado	ideal	real	calculado
A	14994	15000	15000	0.04	0
F	4488	4495.8	4500	0.26666667	0.09333333
E	7488	7499.4	7500	0.16	0.008
G	2994	2999.76	3000	0.2	0.008

3.4.4 Operaciones Unitarias II

3.4.4.1 Problema 11: Evaporación

No. Problema	11	Área de aplicación	Operaciones unitarias
Temática	Evaporación		
Referencia	Ejemplo 3:15 Garcia & Barreiro (1980)		
Enunciado	<p>En un evaporador de triple efecto con alimentación directa se han de concentrar 20000 kg/h de una disolución que entra en el primer efecto a 20 °C, desde el 10 % hasta el 45 %. Para la calefacción se dispone de vapor vivo a 2 atm, y en el último efecto se mantiene un vacío de 600 mm Hg referido a 740 mm Hg de presión barométrica.</p> <p>Los coeficientes integrales de transmisión de calor en cada efecto son $U_1 = 1500$; $U_2 = 1200$; $U_3 = 1000$ Kcal /m·h·°C.</p> <p>Suponiendo que es despreciable la elevación en el punto de ebullición, que el calor específico de la disolución es 1.0 en cada uno de los efectos, que el vapor condensado en cada efecto sale del mismo a la temperatura de condensación, y que son despreciables las pérdidas de calor al exterior, calcúlese:</p> <ol style="list-style-type: none"> Cantidad de vapor consumido Superficie de calefacción de cada efecto. Agua necesaria para la condensación del vapor procedente del último efecto, si se emplea un condensador de columna barométrica y el agua de que se dispone está a 16 C. 		

Resolución

PASO 1: Problema relacionado a la transferencia de calor en una evaporación de múltiple efecto. Para este caso, se evaporar una solución para concentrarla de 10% a 45% con una alimentación de 20,000 kg/h y como calefacción se utilizará vapor de agua a 2 atm. Se conocen los coeficientes totales de transferencia de calor en cada efecto, así como la presión del vapor en el último efecto.

PASO 2: El diagrama del proceso se muestra en la figura siguiente, en donde:

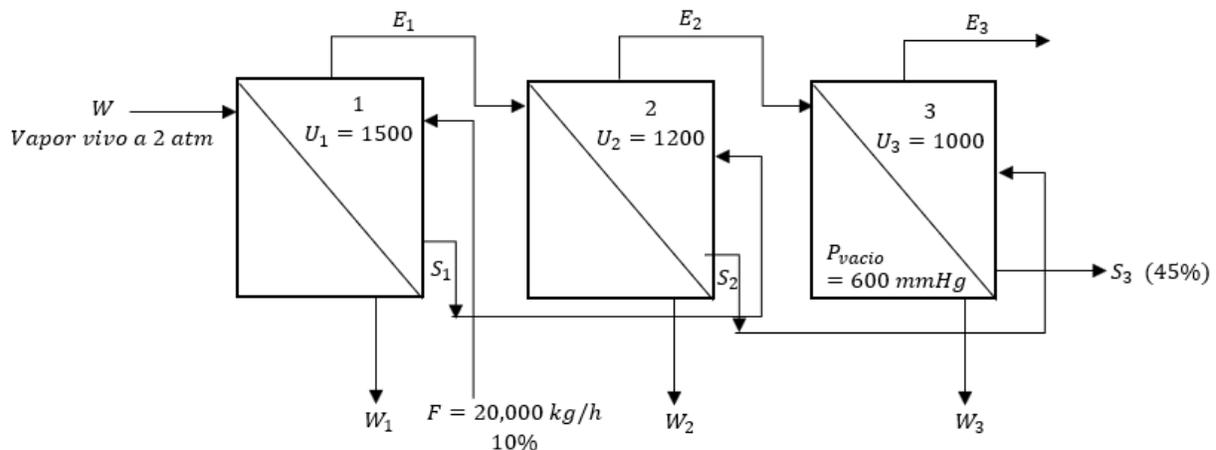
E_1, E_2 y E_3 son las corrientes de vapor que salen del primer, segundo y tercer evaporador

F es la alimentación de la solución al evaporador 1

W es la corriente de vapor que entra en el evaporador 1,

W_1, W_2 y W_3 son las corrientes de vapor condensado que sales de cada evaporador

S_1, S_2 y S_3 son las corrientes de solución concentrada que salen de cada evaporador



PASO 3: a) Determinar la cantidad de vapor consumida; b) Calcular el área de calefacción de cada efecto y c) Estimar la cantidad de agua para condensar el vapor del último efecto

PASO 4: Problema cerrado en el cual se requiere conocer las condiciones de salida (predicción)

PASO 5: Se consideran despreciables los calores de dilución y cristalización. También se asume que el condensado del vapor de calefacción sale del evaporador a la temperatura de condensación, es decir, a la temperatura de saturación para la presión dentro del efecto. Despreciando el aumento del punto de ebullición, se asumen que el líquido concentrado y el vapor salen a la misma

temperatura, y que las propiedades de la solución diluida y concentrada son iguales a las del agua pura a las mismas condiciones de operación.

PASO 6: Al largo de la resolución se darán las fuentes bibliográficas para los datos

PASO 7: Alimentación de 20,000 kg/h de solución diluida

PASO 8: La metodología se muestran en los pasos 9 y 10

PASO 9 y 10: Solución

Los literales a) y b) se resuelven mediante un balance simultaneo de materia y energía, aplicando las ecuaciones de transferencia de calor. Los pasos de detallan a continuación:

1. El balance general de masa

- Entrada

$$F = 20,000 \frac{kg}{h}$$

$$Materia\ solida = \left(20,000 \frac{kg}{h}\right) (0.1) = 2000 \frac{kg}{h}$$

$$Liquido = \left(20,000 \frac{kg}{h}\right) (0.9) = 18,000 \frac{kg}{h}$$

- Salida

$$Materia\ solida = 2000 \frac{kg}{h}$$

$$S_3 = \frac{2000 \frac{kg}{h}}{0.45} = 4444 \frac{kg}{h}$$

$$Liquido = \left(4444 \frac{kg}{h}\right) (0.55) = 2444 \frac{kg}{h}$$

- Agua evaporada

$$E = F - S_3 = 20000 - 4444 = 15556 \frac{kg}{h}$$

2. Se debe asumir que las áreas de todos los efectos son iguales, y que la transferencia de calor es la misma, esto implica que la diferencia útil de temperatura Δt_u se puede repartir entre los efectos de modo inverso a los coeficientes totales de transferencia de calor, esto es

$$\begin{aligned}
 &(\Delta t_u)_1 + (\Delta t_u)_2 + \dots + (\Delta t_u)_n \\
 &= \Delta t_{total} - [(\Delta t_e)_1 + (\Delta t_e)_2 + \dots + (\Delta t_e)_n]
 \end{aligned}
 \tag{A}$$

y

$$\frac{(\Delta t_u)_1}{(\Delta t_u)_2} = \frac{U_2}{U_1}; \quad \frac{(\Delta t_u)_2}{(\Delta t_u)_3} = \frac{U_3}{U_2}; \quad \dots; \quad \frac{(\Delta t_u)_n}{(\Delta t_u)_{n+1}} = \frac{U_{n+1}}{U_n}
 \tag{B}$$

Siendo $(\Delta t_u)_i$ la diferencia útil de temperatura para el efecto i , Δt_{total} la diferencia entre la temperatura de condensación del vapor vivo y la temperatura de condensación del vapor presente del último efecto ($\Delta t_{total} = t_o - t_n$) y $(\Delta t_e)_i$ la elevación en el punto de ebullición de la solución en el efecto i .

Para este sistema de tres efectos y sabiendo que la elevación en el punto de ebullición es despreciable,

$$(\Delta t_u)_1 + (\Delta t_u)_2 + (\Delta t_u)_3 = t_1 - t_3$$

Los valores de t_1 y t_3 son las temperaturas de saturación a las presiones del evaporador 1 y 3, aplicando la ecuación de Antoine con las constantes de la Tabla B.2 de Smith, Van Ness, & Abbott (2005) para agua, se tiene

$$T^{sat}(\text{°C}) = \frac{3885.7}{16.3872 - \ln P_{sat}} - 230.17$$

Para el evaporador 1, $P = 2 \text{ atm}$ (202.65 kPa) y para el evaporador 3, $P = 740 \text{ mmHg} - 600 \text{ mmHg} = 140 \text{ mmHg}$ o 18.66 kPa), entonces,

$$T_1^{sat} = \frac{3885.7}{16.3872 - \ln(202.65)} - 230.17 = 120.66 \text{ °C}$$

$$T_3^{sat} = \frac{3885.7}{16.3872 - \ln(98.65)} - 230.17 = 58.5 \text{ °C}$$

Por lo tanto

$$(\Delta t_u)_1 + (\Delta t_u)_2 + (\Delta t_u)_3 = 120.66 - 58.5 = 62.1$$

De la ecuación B

$$\frac{(\Delta t_u)_1}{(\Delta t_u)_2} = \frac{1200}{1500} \rightarrow (\Delta t_u)_1 = 0.8(\Delta t_u)_2$$

$$\frac{(\Delta t_u)_2}{(\Delta t_u)_3} = \frac{1000}{1200} \rightarrow (\Delta t_u)_3 = 1.2(\Delta t_u)_2$$

Se tiene un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas. Mediante Solver() de calculadora TI Nspire, se encuentra que

$$(\Delta t_u)_1 = 16.3^\circ C \quad (\Delta t_u)_2 = 20.3^\circ C \quad (\Delta t_u)_3 = 24.4^\circ C$$

Teniendo en cuenta que a disolución entra al primer efecto a una temperatura inferior a la de ebullición, se debe modificar la distribución de temperatura en el sentido de compensar el mayor trabajo efectuado en el primer efecto, comúnmente se modifica en 2° C para el primer efecto. Entonces, aproximando $(\Delta t_u)_1 = 18^\circ C$, se encuentra

$$(\Delta t_u)_1 = 18^\circ C \quad (\Delta t_u)_2 = 20^\circ C \quad (\Delta t_u)_3 = 24^\circ C$$

3. Se debe hacer el balance de energía para los tres efectos

$$\text{Efecto 1: } WH_W + FH_F = E_1H_{E_1} + S_1H_{S_1} + W_1H_{W_1}$$

$$\text{Efecto 2: } E_1H_{E_1} + S_1H_{S_1} = E_2H_{E_2} + S_2H_{S_2} + W_2H_{W_2}$$

$$\text{Efecto 3: } E_2H_{E_2} + S_2H_{S_2} = E_3H_{E_3} + S_3H_{S_3} + W_3H_{W_3}$$

Dado que el condensado sale a la temperatura de condensación, se tiene que

$$H_W - H_{W_1} = \lambda_1$$

$$H_{E_1} - H_{W_2} = \lambda_2$$

$$H_{E_2} - H_{W_3} = \lambda_3$$

Siendo λ_i el calor de vaporización para el vapor de calefacción en el efecto i . Para el efecto 1, se sabe que $W_1 = W$, para el efecto 2, $W_2 = E_1$ y para el efecto 3, $W_3 = E_2$. Además, los flujos de salida se pueden expresar como $S_i = \text{flujo de entrada} - \text{vapor generado}$. Tomando en cuenta lo anterior y sustituyendo los valores conocidos, las ecuaciones se pueden ordenar como

$$W\lambda_1 + 20000H_F = E_1H_{E_1} + (20000 - E_1)H_{S_1}$$

$$E_1\lambda_1 + (20000 - E_1)H_{S_1} = E_2H_{E_2} + (20000 - E_1 - E_2)H_{S_2}$$

$$E_2\lambda_3 + (20000 - E_1 - E_2)H_{S_2} = E_3H_{E_3} + 4444H_{S_3}$$

Se tiene un sistema de tres ecuaciones con cuatro incógnitas, una nueva ecuación surge de un balance de masa para los flujos de vapor, esto es

$$E_1 + E_2 + E_3 = 15556$$

4. Resolver el sistema de ecuaciones para la entalpia y materia

Los valores para las entalpias se obtienen mediante tablas de vapor o utilizando las funciones expuestas en el apartado 3.4.1. Para este problema, se han obtenido de la Tabla A.7 de Garcia & Barreiro (1980) para obtener resultados congruentes.

El siguiente recuadro resume los datos requeridos para el sistema, y la entalpia del liquido a concentrar se puede determinar como

$$h_f = C_{pf}(T_s - T_f)$$

Corriente	$t(^{\circ}C)$	$\lambda(kcal/kg)$	$h_{liq}(kcal/kg)$	$H_{vap}(kcal/kg)$
F	20	--	20	--
W	120.6	525.7	--	646.0
ΔT_1	18			
E_1	102.6	537.1	--	639.8
ΔT_2	20			
E_2	82.6	549.7	--	632.3
ΔT_3	24			
E_3	58.6	564.0	--	622.6
S_1	102.6	--	102.6	--
S_2	82.6	--	82.6	--
S_3	58.6	--	58.6	--

Sustituyendo

$$525.7W + 400000 = 639.8E_1 + 102.6(20000 - E_1)$$

$$537.1E_1 + 102.6(20000 - E_1) = 632.3E_2 + 82.6(20000 - E_1 - E_2)$$

$$549.7E_2 + 82.6(20000 - E_1 - E_2) = 622.6E_3 + 260418$$

$$E_1 + E_2 + E_3 = 15556$$

Resolviendo el Sistema de ecuaciones mediante la función Solver() de la calculadora TI Nspire CX CAS, se obtiene

$$W = 8039.8 \text{ kg/h} \quad E_1 = 4792.5 \text{ kg/h} \quad E_2 = 5236.0 \text{ kg/h} \quad E_3 = 5527.5 \text{ kg/h}$$

5. Ahora con los resultados anteriores, se determina la superficie de calefacción de cada efecto y, si las suposiciones han sido correctas, las superficies de calefacción restantes deben ser iguales, esto es

$$A = \frac{q_1}{U_1 \Delta t_1} = \frac{q_2}{U_2 \Delta t_2} = \dots$$

Las áreas son

$$A_1 = \frac{W \lambda_1}{U_1 \Delta t_1} = \frac{(8039.8)(525.7)}{(1500)(18.0)} = 156.5 \text{ m}^2$$

$$A_2 = \frac{E_1 \lambda_2}{U_2 \Delta t_2} = \frac{(4792.5)(537.1)}{(1200)(20.0)} = 107.2 \text{ m}^2$$

$$A_3 = \frac{E_2 \lambda_3}{U_3 \Delta t_3} = \frac{(5236)(549.7)}{(1000)(24.0)} = 119.9 \text{ m}^2$$

6. Dado que las áreas no son iguales, se debe obtener un nuevo valor para Δt_i . La nueva área su-
puesta está dada por

$$A = \frac{\sum(q/U)}{\Delta t}$$

Esto es,

$$A = \frac{\frac{(8039.8)(525.7)}{(1500)} + \frac{(4792.5)(537.1)}{(1200)} + \frac{(5236)(549.7)}{(1000)}}{62} = 126.4 \text{ m}^2$$

Los nuevos Δt_i son

$$\Delta t_1 = \frac{(q/U)_1}{A} = \frac{[(8039.8)(525.7)/1500]}{126.4} = 22.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_2 = \frac{(q/U)_2}{A} = \frac{[(4792.5)(537.1)/1200]}{126.4} = 17.0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_3 = \frac{(q/U)_3}{A} = \frac{[(5236)(549.7)/1000]}{126.4} = 22.8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Con estos nuevos valores, se realiza un nuevo balance de entalpia, regresando al paso 4 y estimando los nuevos valores de las propiedades, esto es

Corriente	$t(^{\circ}\text{C})$	$\lambda(\text{kcal/kg})$	$h_{liq}(\text{kcal/kg})$	$H_{vap}(\text{kcal/kg})$
F	20	--	20	--
W	120.6	525.7	--	646.0
ΔT_1	22.3			
E_1	98.3	539.9	--	638.2
ΔT_2	17.0			
E_2	81.3	550.5	--	631.8
ΔT_3	22.8			
E_3	58.5	564.1	--	622.5
S_1	98.3	--	98.26	--
S_2	81.3	--	81.36	--
S_3	58.5	--	58.66	--

El nuevo sistema de ecuaciones

$$525.7W + 400000 = 638.2E_1 + 98.26(20000 - E_1)$$

$$539.9E_1 + 98.26(20000 - E_1) = 631.8E_2 + 81.36(20000 - E_1 - E_2)$$

$$550.5E_2 + 81.36(20000 - E_1 - E_2) = 622.6E_3 + 260685$$

$$E_1 + E_2 + E_3 = 15556$$

La resolución de este sistema da como resultado,

$$W = 7953.7 \text{ kg/h} \quad E_1 = 4845.1 \text{ kg/h} \quad E_2 = 5217.6 \text{ kg/h} \quad E_3 = 5493.2 \text{ kg/h}$$

Del punto 5,

$$A_1 = \frac{W\lambda_1}{U_1\Delta t_1} = \frac{(7953.7)(525.1)}{(1500)(22.4)} = 124.3 \text{ m}^2$$

$$A_2 = \frac{E_1 \lambda_2}{U_2 \Delta t_2} = \frac{(4845.1)(539.9)}{(1200)(16.9)} = 129.0 \text{ m}^2$$

$$A_3 = \frac{E_2 \lambda_3}{U_3 \Delta t_3} = \frac{(5217.6)(550.5)}{(1000)(22.7)} = 126.5 \text{ m}^2$$

Se puede notar que las temperaturas se van acercando, una interacción más da como resultado los mismos valores, por lo que el área se puede tomar como la media aritmética de los resultados anteriores,

$$A = \frac{124.3 + 129 + 126.5}{3}$$

$$A = 126.6 \text{ m}^2$$

Entonces, para los literales a) y b),

$$\text{Flujo de vapor: } W = 7953.7 \text{ kg/h}$$

$$\text{Área de transferencia: } A = 126.6 \text{ m}^2$$

Para el literal c) se debe hacer un balance de energía en el condensador,

$$E_3 H_{vap,3} + L H_L = (E_1 + L) H_c$$

Siendo L y H_L son el flujo y entalpia de agua de enfriamiento, y H_c es la entalpia del condensado final. A partir de los datos del recuadro anterior y los flujos encontrados,

$$3016075 + 16L = 58(4845.1 + L)$$

Resolviendo para L ,

$$\text{Flujo de agua: } L = 65,120.5 \text{ kg/h}$$

La comparativa de los resultados se muestra a continuación

Tabla 3.20 - Error relativo porcentual obtenido en la resolución del problema 11.

Datos	Referencia	Calculo	Error (%)
$A(\text{m}^2)$	141	126.6	10.2
$W(\text{kg/h})$	8520	7953	6.65
$L(\text{kg/h})$	59150	65120	10.0

3.4.5 Operaciones Unitarias III

- **Volatilidad relativa**

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_A} = \frac{P'_A}{P'_B} \quad (3.77)$$

Expresando y_A

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (3.78)$$

- **Balance de materia en sistema de destilado**

Para una torre de destilado con alimentación F , destilado D , residuo B y sus respectivas composiciones, se tiene

$$\begin{aligned} \frac{D}{F} &= \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} & \frac{B}{F} &= \frac{x_D - x_F}{x_D - x_B} \\ F &= D + B \end{aligned} \quad (3.79)$$

- **Líneas de operación para sistemas de destilados**

Zona de rectificación

$$y = \frac{R_D}{R_D + 1}x + \frac{x_D}{R_D + 1} \quad (3.80)$$

Zona de alimentación

$$y = -\frac{q}{1 - q}x + \frac{x_F}{1 - q} \quad (3.81)$$

El valor de q dependerá del estado de la alimentación. El cálculo de q es

Líquido frío

$$q = 1 + \frac{C_{pL}(T_b - T_F)}{\lambda}$$

Vapor sobrecalentado

$$q = -\frac{C_{pV}(T_F - T_d)}{\lambda} \quad (3.82)$$

Mezcla líquido/vapor

$$q = 1 - f$$

De este conjunto de ecuaciones se tiene que C_{pL} y C_{pV} son los calores específicos del líquido y vapor, respectivamente. T_F es la temperatura de la alimentación, T_b y T_d son las temperaturas de burbuja y rocío de la alimentación, respectivamente, y λ es el calor de vaporización. Así mismo, f es la calidad del vapor y q está definido como los moles de líquido que fluyen en la sección de agotamiento como consecuencia de la introducción de cada mol de alimentación. En este sentido, q puede tomar los valores numéricos

$q > 1$	Alimentación fría
$q = 1$	Alimentación en el punto de burbuja (líquido saturado)
$0 < q < 1$	Alimentación parcialmente como vapor
$q = 0$	Alimentación en el punto de rocío (vapor saturado)
$q < 0$	Alimentación como vapor sobrecalentado

Por otra parte, R_D se define como

$$R_D = \frac{L}{D} = \frac{V - D}{D} \quad (3.83)$$

Siendo L el líquido que condensa en la parte superior de la columna y V el vapor que asciende en la columna. El líquido total que llega al fondo de la columna y el vapor que sube antes de condensar se representa por \bar{L} y \bar{V} . Las condiciones de la alimentación (definidas por q) contribuyen a estos valores,

$$\begin{aligned} \bar{L} &= L + qF \\ V &= \bar{V} + (1 - q)F \end{aligned} \quad (3.84)$$

En cuanto a los requerimientos de calefacción y enfriamiento, si como medio de calentamiento se utiliza vapor de agua saturado, la cantidad que se requiere de esta es

$$m_s = \frac{\bar{V}\lambda}{\lambda_s} \quad (3.85)$$

Siendo λ el calor latente molar de la mezcla y λ_s el calor latente del vapor del agua. Si en el condensador se utiliza agua como medio de enfriamiento, y el condensado no está subenfriado, el agua utilizada es

$$m_w = \frac{V\lambda}{T_2 - T_1} \quad (3.86)$$

- **Torres de enfriamiento**

La línea de operación para un sistema de enfriamiento gas – líquido se describe como

Forma diferencial

$$MdH = L_m c^L dT^L \quad (3.87)$$

Forma integral

$$M(H - H_1) = L_m c^L (T^L - T_1^L)$$

Siendo M el flujo de gas seco, L_m el flujo de líquido y c^L el calor específico del gas. El número de unidades de transferencia y la altura de esta se definen en relación a la fase gas como

Altura de la torre

$$Z = L_G N_G$$

Altura de la unidad de transferencia

$$L_G = \frac{M}{k_a} \quad (3.88)$$

Número de unidades de transferencia

$$N_G = \int_{H_1}^{H_2} \frac{dH}{H_i - H}$$

La línea de unión entre la curva de equilibrio y la línea de operación tiene la forma

$$\frac{H_L - H_i}{T_L - T_i} = -\frac{h_{La}}{k_{ya}} = \alpha \quad (3.89)$$

3.4.5.1 Problema 12: Destilación

No. Problema	12	Área de aplicación	Operaciones unitarias
Temática	Destilación		
Referencia	Ejemplo 21.2 McCabe, Smith, & Harriot (2007)		
Enunciado	<p>Se va a diseñar una columna de fraccionamiento continuo para separar 30 000 kg/h de una mezcla de 40% de benceno y 60% de tolueno en un producto destilado que contiene 97% de benceno y un producto residual de 98% de tolueno. Estos porcentajes están expresados en peso. Se utilizará una relación de reflujo de 3.5 moles por 1 mol de producto. Los calores latentes molares del benceno y del tolueno son 7 360 y 7 960 cal/g mol, respectivamente. El benceno y el tolueno forman un sistema ideal con una volatilidad relativa del orden de 2.5. La alimentación tiene una temperatura de ebullición de 95 °C a la presión de 1 atm.</p> <p>a) Calcule los moles de los productos destilados y residuales por hora.</p> <p>b) Determine el número de platos ideales y la posición del plato de alimentación:</p> <p>ii) si la alimentación es un líquido a su temperatura de ebullición.</p> <p>iii) si la alimentación es un líquido a 20 °C (calor específico = 0.44 cal/g · °C);</p> <p>iv) si la alimentación es una mezcla de dos tercios de vapor y un tercio de líquido.</p> <p>c) Si para el calentamiento se utiliza vapor de agua a la presión manométrica de 20 lbf /in² (1.36 atm), ¿qué cantidad de vapor se requiere por hora para cada uno de los tres casos anteriores, despreciando las pérdidas de calor y suponiendo que el reflujo es un líquido saturado?</p> <p>d) Si el agua de enfriamiento entra en el condensador a 25 °C y sale a 40 °C, ¿qué cantidad de agua de enfriamiento será necesaria, en metros cúbicos por hora?</p>		

Resolución

PASO 1: El problema presenta las bases para el diseño de una torre de destilación ideal. Se presentan las condiciones de alimentación (mezcla binaria de benceno(A) y tolueno (B)) con fracciones de 40% y 60% en masa para A y B, respectivamente, y una temperatura de ebullición de 95°C en la alimentación. Así mismo, se dan las condiciones de salida, requiriéndose un destilado con 97% de benceno y un residuo con 98% en tolueno, una relación de reflujo de 3.5 moles por 1 mol de producto.

PASO 2: La Figura 3.24 muestra un esquema para una torre de enfriamiento.

PASO 3: Los objetivos son:

- a) Calcular los moles de producto destilado y residuo por hora sabiendo que el flujo masico de la alimentación es 30,000 kg/h.
- b) Determinar el número de platos ideales y la posición del plato de alimentación, si la alimentación es: 1) un líquido a su temperatura de ebullición, 2) un líquido a 20°C y 3) es una mezcla de dos tercios de vapor y un tercio de líquido.
- c) Calcular la cantidad de vapor que se requiere por hora para cada uno de los tres casos del literal b), despreciando las perdidas por calor, suponiendo que el líquido es saturado y el sistema de calentamiento es vapor de agua a presión manométrica de 1.36 atm.
- d) Calcular la cantidad de agua de enfriamiento en metros cubico por hora, si esta entra al condensador a 25°C y sale a 40°C.

PASO 4: Se tiene un problema cerrado de diseño

PASO 5: Se aplican las ecuaciones relacionadas a las líneas de operación basadas en el método de McCabe-Thiele. Esto implica suponer que los flujos molares de vapor y liquido son constantes a lo largo de toda la torre.

PASO 6: El enunciado proporciona toda la información requerida, pero se requieren los pesos moleculares de los compuestos, en este caso 78 para benceno y 92 para tolueno. Para el sistema Benceno(1)/Tolueno(2), los datos del problema son:

- Condiciones de entrada

$$T^{sat} = 95^{\circ}\text{C} \text{ (a } 1 \text{ atm)} \quad F = 30000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad x_1^F = 40\% \quad x_2^F = 60\%$$

$$\lambda_1 = 7360 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \quad \lambda_2 = 7960 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \quad \alpha_{12} = 2.5$$

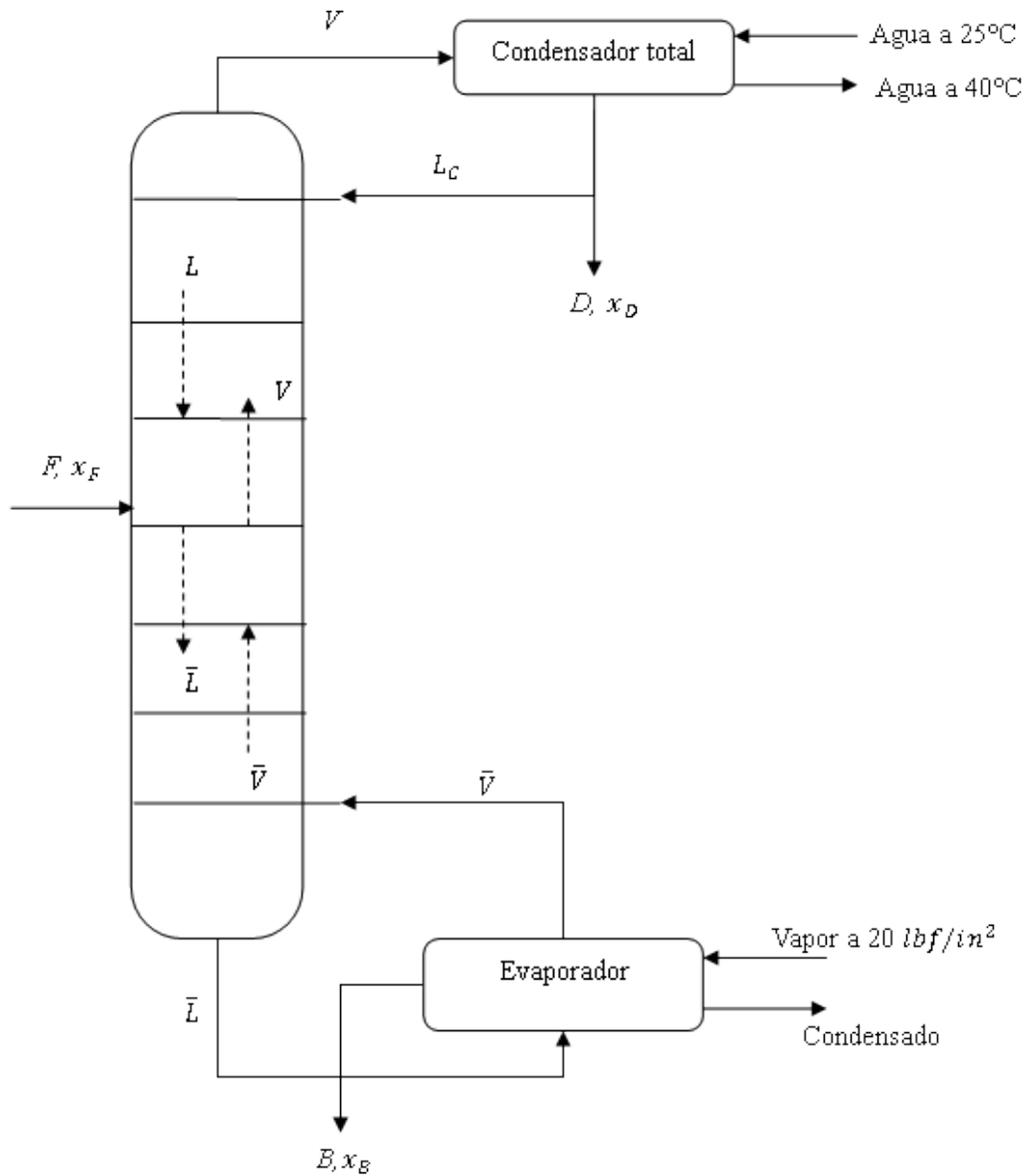


Figura 3.24 - Esquema de destilación para Problema 12.

- Condiciones de salida

$$x_1^D = 97\% \quad x_2^B = 98\% \quad R_D = 3.5$$

PASO 7: Corriente de alimentación de 30000 kg/h

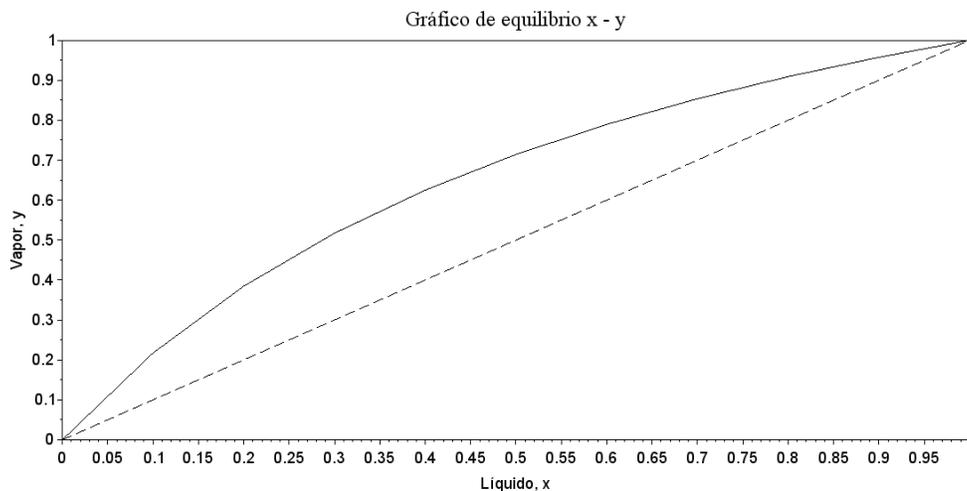
PASO 8: El algoritmo para la aplicación del método de McCabe-Thiele se muestra en el Algoritmo 4.14.

PASO 9 y 10: Solución

El primer paso para resolver problemas de destilación, según el Algoritmo 4.14 es realizar el diagrama de equilibrio. Para realizar éste, se utiliza el concepto de volatilidad relativa que mediante un conjunto de datos para x y la ecuación 3.78, se pueden obtener datos para y , entonces,

$$y = \frac{2.5x}{1 + 1.5x} \quad (\text{A})$$

En Scilab se ha programado al función **GRAF_EQUILIBRIO(alfa)**, cuyo argumento es la volatilidad relativa. Utilizando esta función con $alfa = 2.5$ se obtiene el siguiente gráfico. La línea discontinua representa la ecuación $y = x$.



- a) Para este literal, es necesario realizar un balance de materia. Como las fracciones están en peso, es necesario convertirlas a fracciones mol. Las fracciones molares son:

$$x_1^F = \frac{\frac{40}{78}}{\frac{40}{78} + \frac{60}{92}} = 0.44 \quad x_1^D = \frac{\frac{97}{78}}{\frac{97}{78} + \frac{3}{92}} = 0.974 \quad x_1^B = \frac{\frac{2}{78}}{\frac{2}{78} + \frac{98}{92}} = 0.0235$$

La alimentación debe convertirse en flujo molar, el peso molecular de la alimentación es

$$\overline{PM} = \frac{1}{\frac{x_A}{PM_A} + \frac{x_B}{PM_B}} = \frac{1}{\frac{0.4}{78} + \frac{0.6}{92}} = 85.83$$

Entonces,

$$\dot{n} = \frac{\dot{m}}{\overline{PM}} = \frac{30000 \text{ kg/h}}{85.83 \text{ kg/kmol}} = 349.5 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

De las ecuaciones 3.79,

$$D = 349.5 \left(\frac{0.44 - 0.0235}{0.974 - 0.0235} \right)$$

$$\mathbf{D = 153 \text{ kmol/h}}$$

$$B = 349.5 - 153$$

$$\mathbf{B = 196.5 \text{ kmol/h}}$$

b) Obtener el número de platos teóricos según los siguientes casos

Antes de resolver cada uno de los incisos, se mostrará como construir las líneas de operación (alimentación, rectificación y agotamiento) y como éstas han sido programadas para obtener la función **DESTILACION_MT ()**. Las ecuaciones para las líneas de rectificación y alimentación se pueden representar según las ecuaciones 3.80 y 3.81 como,

$$y_R = m_R x + b_R \tag{B}$$

$$y_A = m_A x + b_A \tag{C}$$

Siendo m_R y m_A las pendientes de las líneas de rectificación y alimentación, respectivamente; b_R y b_A los intercepto en y de las líneas de rectificación y alimentación respectivamente. Estas son,

$$m_R = \frac{R_D}{R_D + 1} \quad m_A = \frac{-q}{1 - q}$$

$$b_R = \frac{x_D}{R_D + 1} \quad b_A = \frac{x_F}{1 - q}$$

Para determinar las coordenadas en que interceptan estas dos líneas, se igualan las ecuaciones B y C, obteniendo la expresión para x ,

$$x_i = \frac{b_A - b_R}{m_R - m_A} \quad (D)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación B, el valor de y será

$$y_i = m_R \left(\frac{b_A - b_R}{m_R - m_A} \right) + b_R \quad (E)$$

De aquí, la línea de alimentación tiene como puntos (x_F, x_F) y (x_i, y_i) . La línea de rectificación los puntos (x_D, x_D) y (x_i, y_i) . La línea de agotamiento tiene los puntos (x_B, x_B) y (x_i, y_i) , aplicando la ecuación de la recta, se encuentra para la línea de agotamiento

$$y = m_{ag}x + b_{ag} \quad (F)$$

Siendo

$$m_{ag} = \frac{y_i - x_B}{x_i - x_B} \quad b_{ag} = y_i - m_{ag}x_i$$

- i. En este inciso, la alimentación es un líquido saturado, por lo tanto, $q = 1$ (se tomará un valor de 0.9999 como aproximación y facilitar los cálculos) y de la ecuación C se concluye que la línea de alimentación es una recta vertical. De las ecuaciones D y E, la línea de rectificación y agotamiento se interceptan en $x_i = x_F = 0.44$ y

$$m_R = \frac{3.5}{4.5} = 0.7778 \quad b_R = \frac{0.974}{4.5} = 0.2164$$

$$y_i = 0.7778(0.44) + 0.2164 = 0.56$$

Entonces, las líneas de operaciones tienen los puntos y las ecuaciones

- Línea de rectificación: (0.974,0.974) y (0.44,0.56); $y = 0.7778x + 0.2164$
- Línea de alimentación: (0.44,0.44) y (0.44,0.56)
- Línea de agotamiento: (0.0235,0.0235) y (0.44,0.56); $y = 1.288x - 0.00672$

El conocimiento de las ecuaciones sirve para construir los platos teóricos, como se muestra a continuación. De la ecuación 3.78 se tiene

$$x = \frac{-y}{y(\alpha - 1) - \alpha} \quad (G)$$

Partiendo de x_D , trazando una recta horizontal que intercepte la curva de equilibrio, cuyo valor de x se conoce mediante la ecuación G, para un valor constante de $y = 0.974$, esto es

$$x = \frac{-0.974}{0.974(2.5 - 1) - 2.5} = 0.937$$

Ahora se debe trazar una recta vertical que intercepte la curva para la línea de rectificación, con un valor constante de $x = 0.937$ y la ecuación para la línea de rectificación,

$$y = 0.7778(0.937) + 0.2164 = 0.945$$

Ahora, con este nuevo valor de y , se debe trazar una recta que intercepte la curva de equilibrio cuyo valor de x esta dado por la ecuación G. El proceso continúa hasta que el valor de x se menor a x_i , esto es, cuando se haya cambiado de la línea de rectificación a la de agotamiento. Este proceso se ha desarrollado en la función **DESTILACION_MT** (*alfa*, [*XF, XD, XB*], *RD, Q*) siendo *alfa* la volatilidad relativa, [*XF, XD, XB*] un vector con las fracciones en la alimentación, destilación y residuo, *RD* el reflujo y *Q*. Para este inciso,

DESTILACION_MT (2.5, [0.44, 0.974, 0.0235], 3.5, 1)

La Figura 3.25 muestra el proceso para este método, además, muestra que se requieren 11 platos o etapas teóricas, más uno para el hervidor, y la alimentación se da en el plato 6.

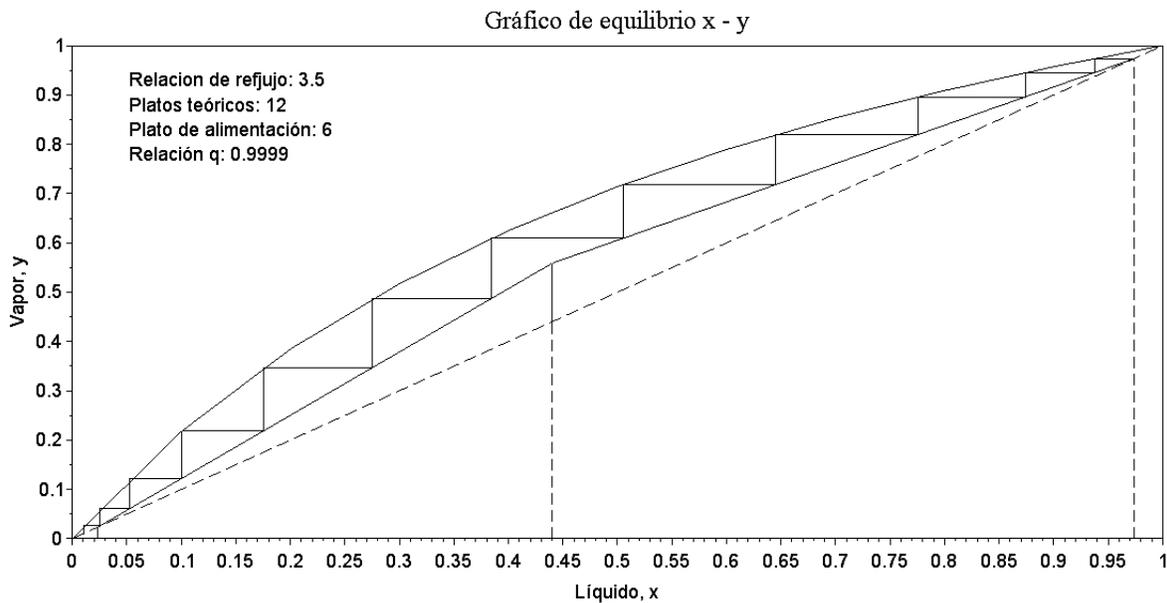


Figura 3.25 - Diagrama de McCabe-Thiele para $q = 1$.

ii. Para este sistema, la alimentación es líquida a 20°C con $C_{pL} = 0.44 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$. De la ecuación 3.82 para liquido frío,

$$q = 1 + \frac{C_{pL}(T_b - T_F)}{\lambda}$$

El valor de λ este dado como una ponderación de los λ_i , esto es

$$\lambda = \sum x_{Fi} \lambda_i = 0.44(7360) + 0.56(7960) = 7696 \frac{\text{cal}}{\text{g mol}}$$

Expresado en cal/g

$$\frac{\lambda}{PM} = \frac{7696}{85.83} = 89.66 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

Sustituyendo,

$$q = 1 + \frac{(0.44)(95 - 20)}{89.66} = 1.37$$

Llamando a la función **DESTILACION_MT ()** se obtiene la Figura 3.26, obteniéndose un total de 10 platos teóricos, uno para el hervidor y cuya alimentación se da en el plato 6.

DESTILACION_MT (2.5, [0.44, 0.974, 0.0235], 3.5, 1.37)

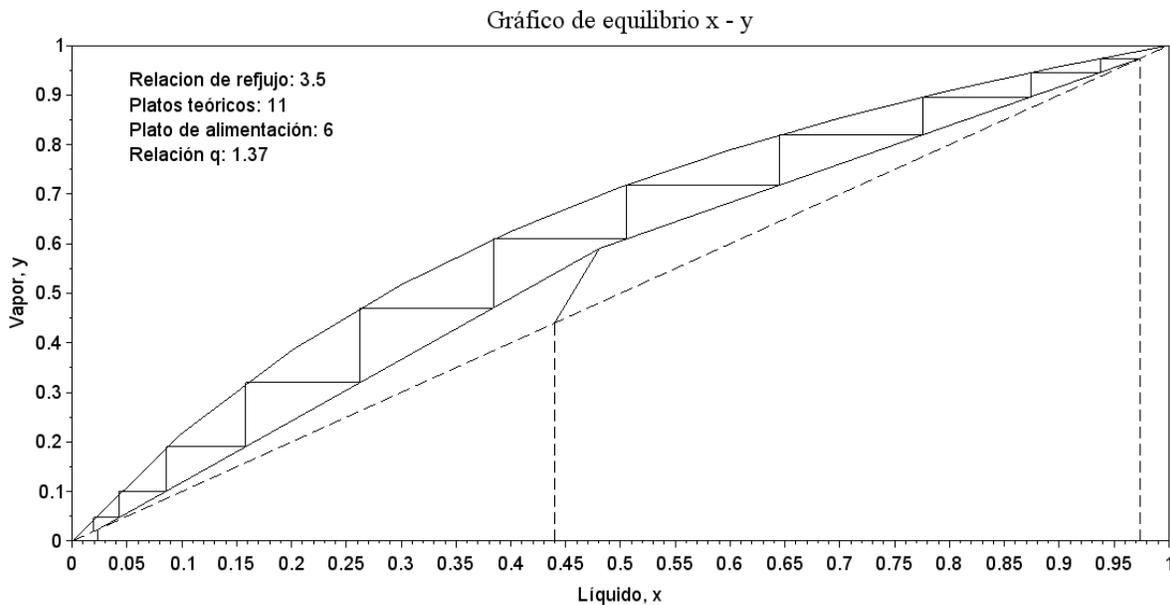


Figura 3.26 - Diagrama de McCabe-Thiele para $q = 1.37$.

iii. Para este caso, $q = 1/3$, es decir, se tiene una alimentación con mezcla liquido-vapor. Entonces,

DESTILACION_MT (2.5, [0.44, 0.974, 0.0235], 3.5, 0.3333)

La Figura 3.27 muestra que se requieren 12 platos teóricos más uno del hervidor, y la alimentación se da en el plato 7.

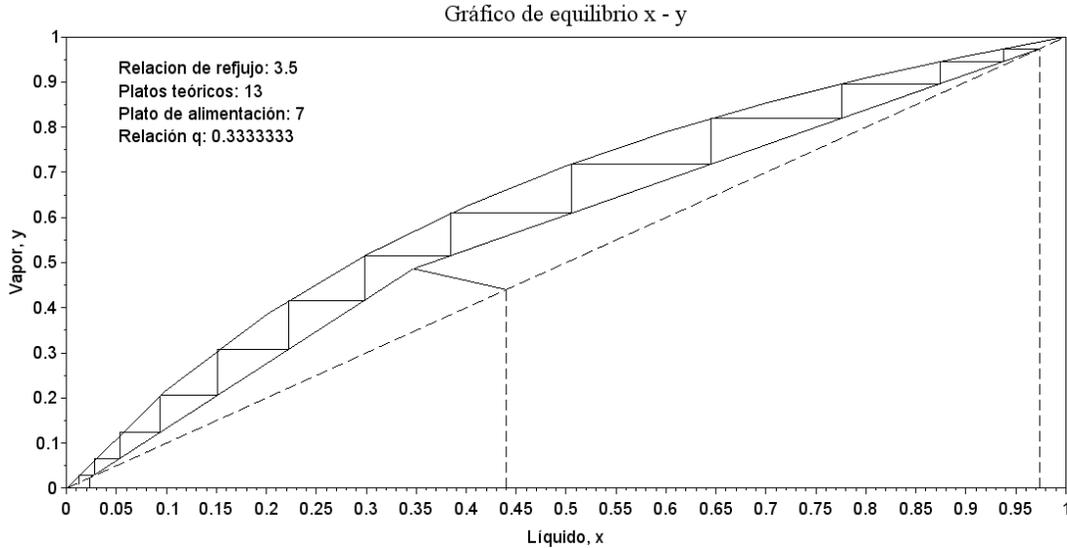


Figura 3.27 - Diagrama de McCabe-Thiele para $q = 1/3$.

c) Este literal se centra en el requerimiento de calefacción, en específico, la cantidad de vapor de agua necesaria para generar vapor \bar{V} que retorna a la columna según Figura 3.24. Como éste depende del valor de q , según ecuación 3.86,

$$\bar{V} = V - (1 - q)F$$

De la ecuación 3.74 se sabe que

$$V = D(R_D + 1) = \left(153 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}\right) (3.1 + 1) = 688.5 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Por lo tanto, con $F = 30000/85.83 = 349.5$

$$\bar{V} = 688.6 - 349.5(1 - q)$$

Por otra parte, la masa de vapor requerida está dada por la ecuación 3.87. Dado que el residuo está compuesto mayormente por Tolueno, $\lambda = \lambda_2 = 7960 \text{ cal/mol}$, es decir, como el calor latente del Tolueno puro.

$$m_s = \frac{\bar{V}\lambda}{\lambda_s}$$

Del Apéndice 7 de McCabe, Smith, & Harriot (2007) se encuentra que para 20 psi, $\lambda_s = 939 \text{ Btu/lb mol}$, en calorías esto equivale a 522 cal/g . Entonces,

$$m_s = 15.25[688.6 - 349.5(1 - q)]$$

Por lo tanto,

- i. Cuando $q = 1$, $m_s = 10,501.15 \text{ kmol/h}$ o 583 kg/h
 - ii. Cuando $q = 1.37$, $m_s = 12,473.2 \text{ kmol/h}$ o 692.5 kg/h
 - iii. Cuando $q = 0.3333$, $m_s = 6947.7 \text{ kmol/h}$ o 385.7 kg/h
- d) Ahora se debe trabajar con el condensador total, con el requerimiento de enfriamiento. Para este sistema, se cuenta con un flujo de agua que entra a 25°C y sale a 40°C . De la ecuación 3.88

$$m_w = \frac{V\lambda}{T_2 - T_1} = \frac{(688.5)(7960)}{40 - 25}$$

$$m_w = 365,364 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ o } \frac{20,286.7 \text{ kg}}{\text{h}}$$

La comparativa de los resultados se muestra en la Tabla 3.21.

Tabla 3.21 - Comparación de resultados con referencia para Problema 12.

Literal	Referencia	Calculo	Error (%)
a	$D = 153.4 \text{ kmol/h}$ $B = 196.6 \text{ kmol/h}$	$D = 153 \text{ kmol/h}$ $B = 196.5 \text{ kmol/h}$	$D = 0.26$ $B = 0.05$
b.i	Platos: 12 Alimentación: 7	Platos: 12 Alimentación: 6	0.00 14.3
b.ii	Platos: 11 Alimentación: 6	Platos: 11 Alimentación: 6	0.00 0.00
b.iii	Platos: 13 Alimentación: 7	Platos: 13 Alimentación: 7	0.00 0.00
c	$m_s^i = 10520 \text{ kmol/h}$ $m_s^{ii} = 12500 \text{ kmol/h}$ $m_s^{iii} = 6960 \text{ kmol/h}$	$m_s^i = 10501.15 \text{ kmol/h}$ $m_s^{ii} = 12473.2 \text{ kmol/h}$ $m_s^{iii} = 6947.7 \text{ kmol/h}$	$m_s^i = 0.18$ $m_s^{ii} = 0.21$ $m_s^{iii} = 0.18$
d	$m_w = 366160 \text{ kmol/h}$	$m_w = 365364 \text{ kmol/h}$	0.21

3.4.5.2 Problema 13: Enfriamiento de agua

No. Problema	13	Área de aplicación	Operaciones Unitarias														
Temática	Enfriamiento: sistema Aire-Agua																
Referencia	Ejemplo 21.2 de De la Cuestas & Martinez (2004)																
Enunciado	<p>Se enfría agua desde 110 °F (43.3 °C) hasta 80 °F (26.7 °C) en una torre, bajo condiciones tales que la altura de la unidad de transferencia es de 1.75 ft (0.5334 m). El aire penetra por el fondo de la torre a 75 °F (23.9 °C) y con una temperatura húmeda de 70°F (21.1 °C). a) Calcular la altura de la torre si se utiliza un caudal de aire 1.33 veces el caudal mínimo, despreciar la resistencia que ofrece la fase líquida a la transmisión de calor; b) Determinar la temperatura de salida del aire. Los datos para el diagrama de equilibrio se muestran a continuación.</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>T (°F)</th> <th>H (BTU/lbm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>60</td> <td>26.46</td> </tr> <tr> <td>70</td> <td>34.09</td> </tr> <tr> <td>80</td> <td>43.60</td> </tr> <tr> <td>90</td> <td>55.93</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>71.73</td> </tr> <tr> <td>110</td> <td>92.34</td> </tr> </tbody> </table>			T (°F)	H (BTU/lbm)	60	26.46	70	34.09	80	43.60	90	55.93	100	71.73	110	92.34
T (°F)	H (BTU/lbm)																
60	26.46																
70	34.09																
80	43.60																
90	55.93																
100	71.73																
110	92.34																

Resolución

PASO 1: Se trata de un problema de enfriamiento de agua en una torre de tiro forzado a contraflujo. Se proporcionan las temperaturas de entrada y salida del agua. De igual forma, se conoce la temperatura de entrada del aire, y la temperatura de bulbo húmedo de este. También se proporciona la relación entre el flujo de aire mínimo y el real, junto con la altura de unidades de transferencia.

PASO 2: La Figura 3.28 muestra el diagrama junto a las entradas y salidas del problema.

PASO 3: Se debe determinar la altura de la torre para un flujo de aire 1.33 veces mayor al mínimo. Así mismo, se debe encontrar la temperatura del aire a la salida de la torre.

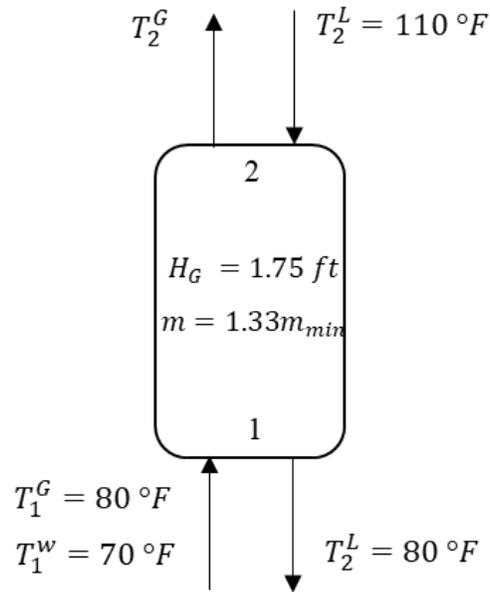


Figura 3.28 - Diagrama para proceso de enfriamiento de agua para Problema 13

PASO 4: Se especifica un problema cerrado de diseño y predicción.

PASO 5: Para el cálculo de la temperatura final del gas, se aplicará el método de Mickley para obtener el perfil de temperatura de la fase gaseosa dentro de la torre. En este caso, se asumirá que la resistencia de la fase líquida es despreciable, por lo tanto, la pendiente de la línea de unión es infinita ($\alpha = \infty$).

PASO 6: El enunciado proporciona la información necesaria

PASO 7: No requiere base de cálculo

PASO 8: Se aplica el método de Mickley. A lo largo de la resolución se irán explicando los pasos para el análisis de este tipo de problemas

PASO 9 y 10: Solución

El primer paso consiste en realizar el grafico de equilibrio $H_i - T_i$. Partiendo de los datos de la tabla del enunciado, se obtiene la Figura 3.29.

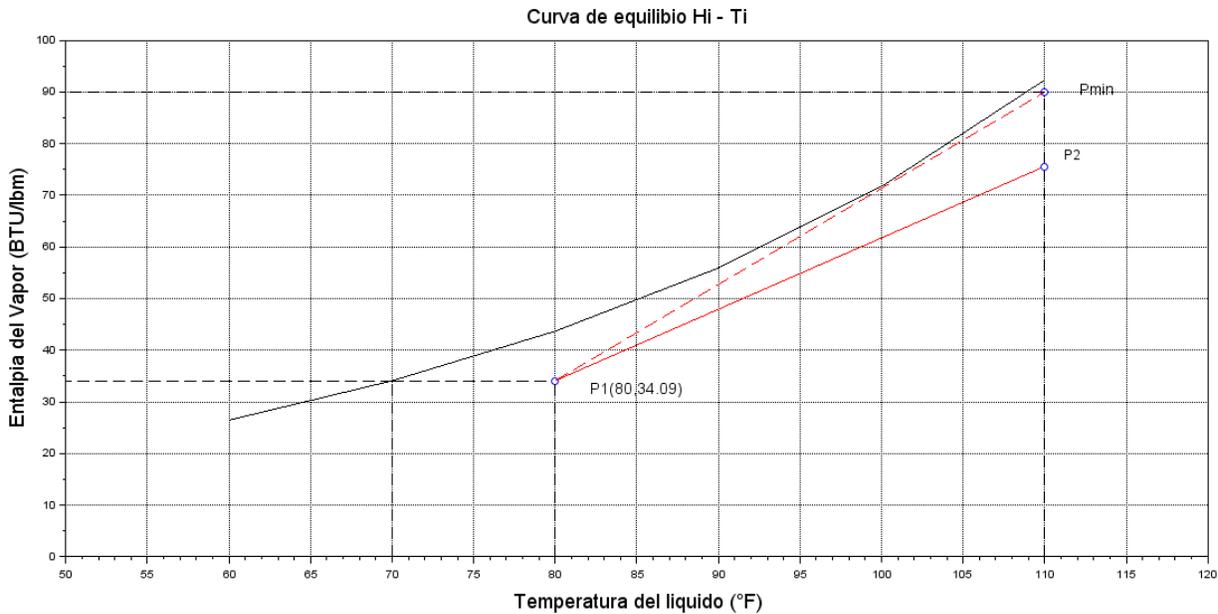


Figura 3.29 - Curva de equilibrio $H_i - T$ para Problema 13

Ahora, se debe determinar el punto pivote o punto inicial de la línea de operación. Para el sistema aire/agua, se sabe que la temperatura de bulbo húmedo coincide con la temperatura de saturación adiabática, por lo tanto, el punto pivote de la línea de operación estará a una temperatura de $80^{\circ}F$ y una entalpía igual a la que se encuentra en la curva de equilibrio con $T^w = 70^{\circ}F$. De la tabla del enunciado, $H(70^{\circ}F) = 34.09 \text{ BTU/lb}$, y el punto pivote será

$$P_1(80^{\circ}F, 34.09 \text{ BTU/lbm})$$

Como el agua sale a $110^{\circ}F$, la línea de operación debe terminar en este punto. Se sabe, según ecuación 3.87, que la pendiente de la línea de operación está dada por

$$\left(\frac{dH}{dT^L}\right)_{operacion} = \left(\frac{L_m C^L}{M}\right)_{operacion} = \frac{H_2 - H_1}{T_2^L - T_1^L}$$

Además, se sabe que $m_{operacion} = 1.33m_{min}$. La pendiente mínima de operación está dada por la recta tangente a la curva de equilibrio que toca al punto P_1 (línea roja discontinua en Figura 3.29). Así, trazando esta recta, se encuentra según la Figura 3.29 que la entalpía máxima es de $H_{max} = 90 \text{ BTU/lbm}$. Entonces,

$$\left(\frac{L_m C^L}{M}\right)_{min} = \frac{H_{max} - H_1}{T_2 - T_1} = \frac{90 - 34.09}{110 - 80} = 1.8637$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{L_m C^L}{M}\right)_{operacion} = \frac{1.8637}{1.33} = 1.4013$$

Evaluando para H_2

$$\frac{H_2 - 34.09}{110 - 80} = 1.4013 \quad H_2 = 76.13 \text{ BTU/lbm}$$

Conociendo los límites de operación, se pueden utilizar la ecuación 3.88 para evaluar el número de unidades de transferencia. La integral se puede resolver numéricamente o mediante la obtención de un polinomio que relaciones dH y $1/(H_i - H)$. El valor de H evaluada a cualquier temperatura T en la línea de operación viene dada por la recta de la línea de operación, esta recta es

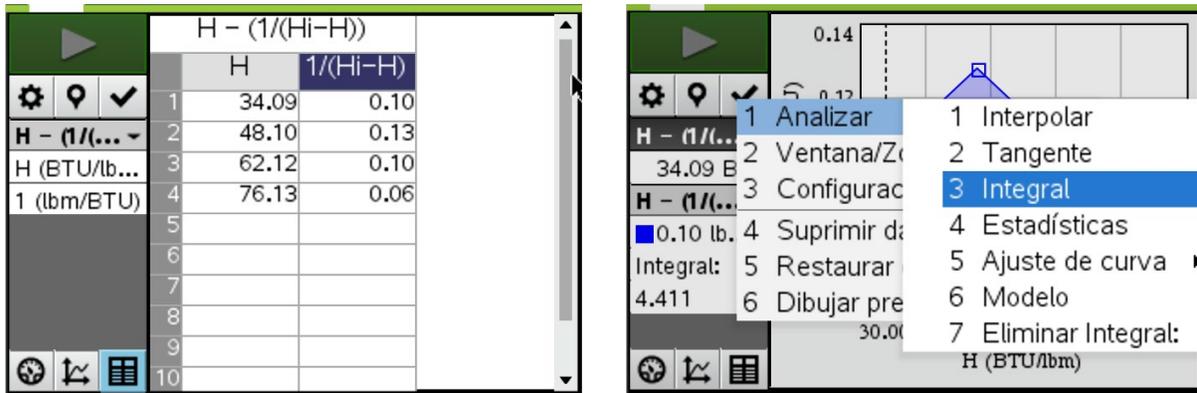
$$H = 1.4013(T - 80) + 34.09 \quad \left[\frac{BTU}{lbm}\right] \quad (A)$$

Con esta ecuación y los valores para H_i de la tabla del enunciado, se tiene el siguiente conjunto de datos,

T	H_i	H	$1/(H_i - H)$
80	43.69	34.09	0.1042
90	55.93	48.103	0.1278
100	71.73	62.116	0.1040
110	92.34	76.129	0.0617

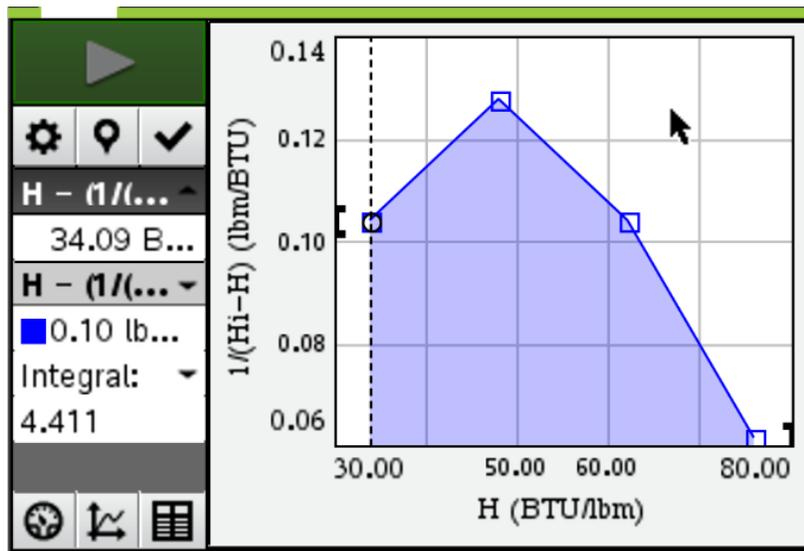
Debido a que los datos para H no están igualmente espaciado, no se puede aplicar un método de integración numérica, ni siquiera la cuadratura de Gauss, pues no se cuenta con una función que describa los datos. Sin embargo, es posible utilizar la herramienta Vernier DataQuest de la calculadora TI-Nspire CX CAS. Primeramente, se deben introducir los datos en la pestaña de estilo hoja de cálculo como muestra la Figura 3.30 a). Luego se debe ir a la pestaña de gráfico y sobre el grafico apretar la tecla *menu*, aparecerá un menú contextual, seleccionar *Analizar* y posteriormente *Integral* (Figura 3.30 b). El resultado de la integral se muestra en la Figura 3.30 c). Entonces,

$$\int_{34.09}^{76.13} \frac{dH}{H_i - H} = 4.41$$



a)

b)



c)

Figura 3.30 - Uso de herramienta Vernier DataQuest de calculadora TI para integrar datos.

De la ecuación 3.88,

$$Z = H_G N_G = (1.75 \text{ ft})(4.41)$$

$$Z = 7.71 \text{ ft}$$

Para determinar la temperatura de salida del aire, se utilizará el método gráfico de Mickley y con el fin de mostrar la aplicación, se asumirá que $\alpha = \infty$ en la ecuación 3.89. A continuación se mostraran las ecuaciones utilizadas para desarrollar la función **MICKLEY ()**.

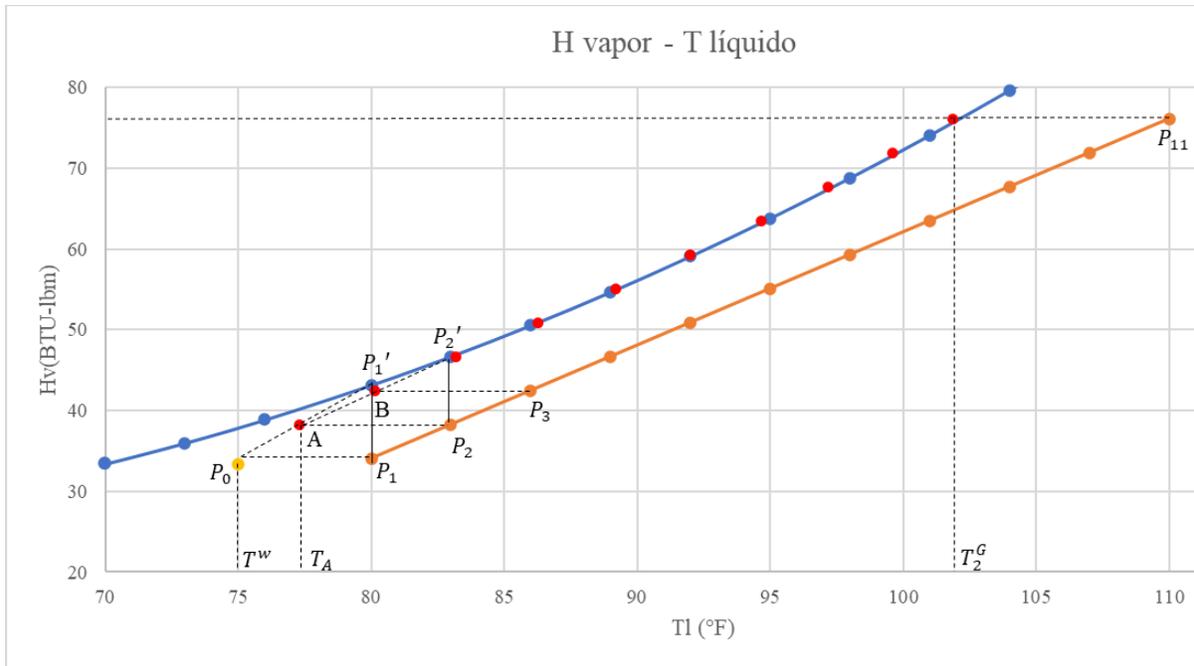


Figura 3.31 - Aplicación del método de Mickley para determinar temperatura de salida del aire en enfriamiento de agua.

Primero se debe de dividir la línea de operación en puntos igualmente espaciados, en este caso, se ha dividido en 10 puntos. Se sabe que la pendiente de la recta que une los puntos P_0 y P'_1 (Figura 3.31) está dada por

$$m_{\overline{P_0P'_1}} = \frac{H_{p'_1} - H_{P_1}}{T_{P_1} - T_0^G}$$

El punto A se encuentra en el intercepto de la recta $\overline{P_0P'_1}$ y la recta $\overline{AP_2}$, pero como la recta $\overline{AP_2}$ es una constante con $H_A = H_{P_1}$, la recta $\overline{AP'_1}$ tiene la pendiente

$$m_{\overline{AP'_1}} = \frac{H_{p'_1} - H_{P_2}}{T_{P_1} - T_A} = m_{\overline{P_0P'_1}}$$

De donde se deduce que

$$T_A = T_{P_1} - \frac{H_{p'_1} - H_{P_2}}{m_{\overline{P_0P'_1}}} \quad (B)$$

Por otra parte, al trazar la recta $\overline{AP'_1}$ se obtienen la pendiente

$$m_{\overline{AP_2'}} = \frac{H_{P_2'} - H_{P_2}}{T_{P_2} - T_A}$$

Siendo T_A dada por la ecuación B. El punto B viene dado por la intersección entre las rectas $\overline{AP_2'}$ y $\overline{BP_2'}$, siendo esta última constante con $H_B = H_{P_3}$, al tomar la recta $\overline{BP_2'}$ se encuentra la temperatura para B,

$$m_{\overline{BP_2'}} = \frac{H_{P_2'} - H_{P_3}}{T_{P_2} - T_B} = m_{\overline{AP_2'}}$$

De donde,

$$T_B = T_{P_2} - \frac{H_{P_2'} - H_{P_3}}{m_{\overline{AP_2'}}} \quad (C)$$

El proceso continuo hasta que la entalpía $H_{P'}$ sea igual a la entalpía final del líquido. De manera general, las ecuaciones se pueden representar como

$$T_i = T_{P_i} - \frac{H_{P_i'} - H_{P_{(i+1)}}}{m_i}$$

$$m_i = \frac{H_{P_i'} - H_{P_i}}{T_{P_i} - T_{P_{(i-1)}}} \quad (D)$$

$$H_i = H_{P_{(i+1)}}$$

Los puntos P_i' hacen referencia a los puntos evaluados en la línea de equilibrio, mientras que los puntos P_i son los evaluados en la línea de operación. Con el conjunto de ecuación D se ha desarrollado la función **MICKLEY (FI, FO, TOL, TFL, TOG)**, siendo FI la función de equilibrio, FO la función de la línea de operación, TOL y TFL la temperatura inicial y final del líquido, respectivamente, y TOG la temperatura inicial del gas.

Para obtener FI se ha realizado una regresión en Excel, para la cual se tiene

$$FI = H_i = 0.016T^2 - 1.4243T + 54.704$$

Mientras FO está dada por la ecuación A,

$$FO = H = 1.4013(T - 80) + 34.09$$

Entonces, al llamar la función, se genera el gráfico mostrado en la Figura 3.32

MICKLEY (FI , FO , 80 , 110 , 75)

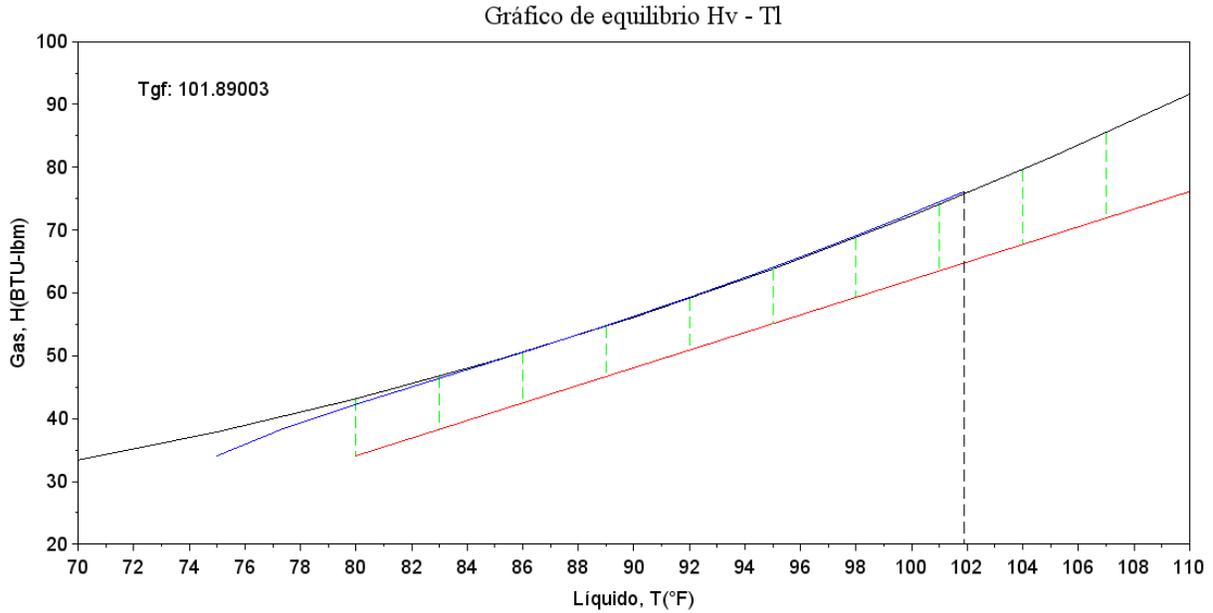


Figura 3.32 - Obtención del perfil de temperatura del gas (línea azul) del Problema 13

La Figura 3.32 muestra la curva de equilibrio (línea negra), la curva de operación (línea roja), las líneas de unión (en verde) dadas por la ecuación 3.89 y el perfil de temperatura para el gas (línea azul) dentro de la torre, esta curva termina a una temperatura de aproximadamente 102 °F, la temperatura final del gas.

3.4.6 Balance de materia y energía

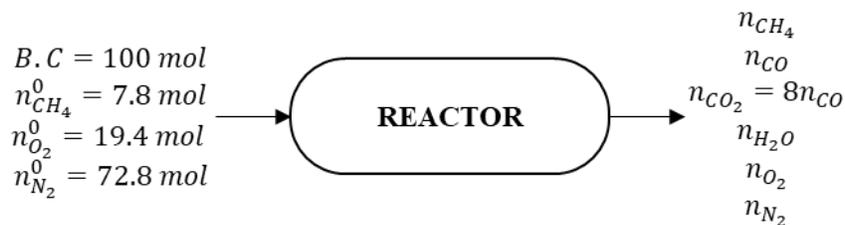
3.4.6.1 Problema 14: Balance de masa en sistemas reactivos. Grado de avance

No. Problema	14	Área de aplicación	Balance de Materia y Energía
Temática	Balance de masa en sistemas reactivos. Grado de avance		
Referencia	Ejemplo 4.7-1 Felder & Rousseau (2004)		
Enunciado	<p>Se quema metano con aire en un reactor de combustión continua en estado estacionario y se obtiene una mezcla de monóxido, dióxido de carbono y agua. Las reacciones que se efectúan son:</p> $CH_4 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$ $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ <p>La alimentación del reactor contiene 7.80%mol de CH_4, 19.4% de O_2 y 72.8% de N_2. El porcentaje de conversión del metano es 90.0% y el gas que sale del reactor contiene 8 mol de CO_2/mol de CO. Calcular la composición molar de la corriente de producto usando el balance por grado de avance.</p>		

Resolución

PASO 1: Se encuentra un problema de balance de materia en procesos reactivos donde intervienen dos reacciones químicas. En la alimentación se proporcionan las fracciones molares para el metano, oxígeno y nitrógeno, cuya combustión genera monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua, para una conversión del 90% de metano. Así mismo, para estas condiciones, se generan 8 mol de CO_2 /mol de CO .

PASO 2: El diagrama del proceso se muestra a continuación



PASO 3: Mediante la aplicación de un balance de masa por grado de avance, calcular la composición molar a la salida del reactor.

PASO 4: Se tiene un problema completamente definido para predecir las condiciones de salida.

PASO 5: Para un análisis de grado de avance, los moles de la especie i viene dado por

$$n_i = n_{0i} + \sum v_i \varepsilon_i \quad (\text{A90})$$

PASO 6: No requiere información adicional

PASO 7: Se utilizará una alimentación total de 100 mol

PASO 8: En la resolución se mostrarán los pasos a seguir para resolver el problema

PASO 9 y 10: Solución

Previo a la obtención de los resultados, es importante realizar un análisis de grados de libertad. Se tiene un total de 5 incógnitas ($n_{CH_4}, n_{CO}, n_{CO_2}, n_{H_2O}, n_{O_2}$), 2 reacciones independientes, 5 expresiones para ε_i , 1 balance para N_2 y 1 conversión específica para metano, entonces,

$$GL = 5 + 2 - 5 - 1 - 1 = 0$$

Por lo que el problema está completamente especificado. Dado a que el metano tiene una conversión del 90%,

$$n_{CH_4} = 7.8 \text{ mol}(1 - 0.9) = 0.78 \text{ mol}$$

Ahora se plantean las expresiones para ε_i

$$0.78 = 7.80 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

$$n_{CO} = \varepsilon_1$$

$$n_{CO_2} = \varepsilon_2 = 8n_{CO} = 8\varepsilon_1$$

$$n_{H_2O} = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2$$

$$n_{O_2} = 19.4 - 1.5\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2$$

De este sistema de ecuaciones, las incógnitas son n_{O_2} , n_{CO} , n_{H_2O} , ε_1 y ε_2 . Este sistema de ecuaciones puede ser resuelto fácilmente a mano, pero se utilizará la función **GAUSSLINE ()** para mostrar su aplicación en caso de sistemas más complejos. El sistema se reordena de la siguiente forma

$$\begin{array}{rccccrcr}
 & & & + \varepsilon_1 & + \varepsilon_2 & = & 7.02 \\
 n_{CO} & & & - \varepsilon_1 & & = & 0 \\
 & & & 8\varepsilon_1 & - \varepsilon_2 & = & 0 \\
 n_{H_2O} & & & - 2\varepsilon_1 & - 2\varepsilon_2 & = & 0 \\
 n_{O_2} & + & 1.5\varepsilon_1 & + & 2\varepsilon_2 & = & 19.4
 \end{array}$$

En forma matricial

$$m = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 7.02 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1.5 & 2 & 19.4 \end{bmatrix}$$

Llamando a la función **GAUSSLINE (m)** se tiene

$$\begin{aligned}
 n_{CO} &= 0.78 \text{ mol} & n_{H_2O} &= 14.00 \text{ mol} & n_{O_2} &= 5.75 \text{ mol} \\
 \varepsilon_1 &= 0.78 & \varepsilon_2 &= 6.24
 \end{aligned}$$

Como $n_{CO_2} = 8n_{CO} = 8(0.78 \text{ mol}) = 6.24 \text{ mol}$ y $n_{N_2} = n_{N_2}^0 = 72.8 \text{ mol}$, la composición molar a la salida es

$$y_{CO} = 0.78\% \quad y_{CO_2} = 6.24\% \quad y_{CH_4} = 0.78\% \quad y_{O_2} = 5.75\% \quad y_{N_2} = 72.8\% \quad y_{H_2O} = 14\%$$

Este sistema de ecuaciones se puede resolver mediante **Solve ()** de la calculadora TI Nspire CX CAS, con se muestra a continuación.

$$\text{solve} \left(\begin{array}{l} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 7.02 \\ n_{CO} - \varepsilon_1 = 0 \\ 8 \cdot \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0 \\ n_{H_2O} - 2 \cdot \varepsilon_1 - 2 \cdot \varepsilon_2 = 0 \\ n_{O_2} + 1.5 \cdot \varepsilon_1 + 2 \cdot \varepsilon_2 = 19.4 \end{array} \right), \varepsilon_1, \varepsilon_2, n_{CO}, n_{H_2O}, n_{O_2}$$

$$\varepsilon_1 = 0.78 \text{ and } n_{CO} = 0.78 \text{ and } n_{H_2O} = 14.04 \text{ and } n_{O_2} = 5.75 \text{ and } \varepsilon_2 = 6.24$$

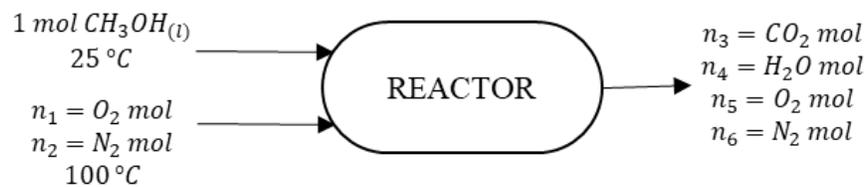
3.4.6.2 Problema 15: Balance simultaneo de masa y energía en sistemas reactivos

No. Problema	15	Área de aplicación	Balance de Materia y Energía
Temática	Balance simultaneo de masa y energía en sistemas reactivos		
Referencia	Ejemplo 9.5-4 Felder & Rousseau (2004)		
Enunciado	<p>Se quemará metanol liquido con 100% de aire en exceso. El ingeniero que diseña el horno debe calcular la temperatura más alta que tendrán que soportar las paredes del horno para elegir un material de construcción adecuado. Haga este cálculo, suponiendo que el metanol se alimenta a 25°C y el aire a 100°C.</p> $CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2H_2O_{(l)} + CO_2$		

Resolución

PASO 1: Este problema combina las bases del balance de materia y energía, en este caso, un proceso de combustión de metanol en un reactor para el cual se requiere calcular la temperatura máxima alcanzada (reactor adiabático). Al reactor se introduce metanol a 25 °C con 100% de aire en exceso a 100 °C.

PASO 2: El diagrama del proceso es



PASO 3: Determinar la temperatura máxima en condiciones adiabáticas que alcanzara el reactor, cuando el metanol se alimenta a 25 °C con aire al 100% de exceso y 100 °C.

PASO 4: Dado que el problema presenta una única solución, se trata de un problema cerrado para predecir la temperatura final del proceso.

PASO 5: Se tomará como referencia las condiciones de 25 °C y 1 atm. Dado que el proceso es adiabático, el modelo a utilizar es

$$\sum_{salida} n_i \hat{H}_i(T_{ad}) = -n_f \Delta \hat{H}_c^\circ + \sum_{entrada} n_i \hat{H}_i(T_{alimentacion}) \quad (A)$$

PASO 6: Para calcular $\Delta \hat{H}_c^\circ$ se requieren las entalpías de combustión $\Delta \hat{H}_{ci}^\circ$ de cada especie en la reacción, de la Tabla B.1 de Felder (2004),

$$(\Delta \hat{H}_c^\circ)_{CH_3OH} = 726.6 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta \hat{H}_c^\circ)_{O_2} = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta \hat{H}_c^\circ)_{N_2} = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta \hat{H}_c^\circ)_{CO_2} = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta \hat{H}_c^\circ)_{H_2O} = 0 \text{ kJ/mol}$$

También se requieren los valores de C_{pi} en términos de la temperatura para cada especie de los productos. La Tabla B.2 de Felder (2004) presenta estos valores

$$(C_p)_{CO_2} = 0.03611 + 4.233 \times 10^{-5} T - 2.887 \times 10^{-8} T^2 + 7.464 \times 10^{-12} T^3$$

$$(C_p)_{H_2O(g)} = 0.03346 + 0.688 \times 10^{-5} T + 0.7604 \times 10^{-8} T^2 - 3.593 \times 10^{-12} T^3$$

$$(C_p)_{O_2} = 0.02910 + 1.158 \times 10^{-5} T - 0.6076 \times 10^{-8} T^2 + 1.311 \times 10^{-12} T^3$$

$$(C_p)_{N_2} = 0.029 + 0.2199 \times 10^{-5} T + 0.5723 \times 10^{-8} T^2 - 2.871 \times 10^{-12} T^3$$

PASO 7: Se utilizará 1 mol de metanol alimentado.

PASO 8: En el proceso de resolución se mostrarán los pasos a seguir

PASO 9 y 10: A continuación, se detallan los pasos para resolver problemas de este tipo.

i. Realizar un balance de masa para conocer todos los flujos molares

Dado que el aire entra al 100%, el oxígeno de entrada es

$$n_1 = n_{O_2} = 2n_{O_2}^{teorico}$$

El oxígeno teórico se conoce por estequiometria, $n_{O_2}^{teorico} = 1.5 \text{ mol}$, entonces,

$$n_1 = 2(1.5 \text{ mol}) = 3 \text{ mol } O_2$$

El n_{N_2} es

$$n_2 = n_{N_2} = \frac{3 \text{ mol}}{0.21} * 0.79 = 11.28 \text{ mol}$$

Los demás flujos por estequiometria

$$n_3 = 1 \text{ mol } CH_3OH \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CH_3OH} = 1 \text{ mol } CO_2$$

$$n_4 = 1 \text{ mol } CH_3OH \times \frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } CH_3OH} = 2 \text{ mol } H_2O$$

$$n_5 = 3 \text{ mol} - 1 \text{ mol } CH_3OH \times \frac{1.5 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } CH_3OH} = 1.5 \text{ mol } O_2$$

$$n_6 = 11.28 \text{ mol } N_2$$

ii. Evaluar las entalpias en las respectivas corrientes

Tomando como referencia CH_3OH , O_2 y N_2 a $25^\circ C$ y 1 atm. A estas condiciones se puede tomar $\hat{H}_{CH_3OH} = 0$, para el aire a las condiciones de alimentación ($100^\circ C$), la Tabla B.8 de Felder (2004) muestra que

$$\hat{H}_{aire}(100^\circ C) = 2.191 \text{ kJ/mol}$$

La entalpia de combustión $\Delta\hat{H}_c^\circ$, se tiene

$$\Delta\hat{H}_c^\circ = \left(v_{CO_2}(\Delta\hat{H}_c^\circ)_{CO_2} + v_{H_2O}(\Delta\hat{H}_c^\circ)_{H_2O} \right)_{\text{productos}} - \left(v_{CH_3OH}(\Delta\hat{H}_c^\circ)_{CH_3OH} + v_{O_2}(\Delta\hat{H}_c^\circ)_{O_2} \right)$$

$$\Delta\hat{H}_c^\circ = ((1)(0) + 2(0)) - \left((1) \left(726.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + (1.5)(0) \right) = -726.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Entonces,

$$\begin{aligned}
& -n_f \Delta \hat{H}_c^\circ + \sum_{\text{entrada}} n_i \hat{H}_i(T_{\text{alimentacion}}) \\
& = -(1 \text{ mol } CH_3OH) \left(-726.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\
& + \left[(1 \text{ mol } CH_3OH) \left(0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + (14.28 \text{ mol aire}) \left(2.191 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] = 757.9 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

Para la corriente de producto, se toma como referencia $CO_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $N_{2(g)}$ y $H_2O_{(g)}$ a 25°C . La entalpia de salida está dada por la energía necesaria para elevar la temperatura de los productos desde la temperatura de referencias hasta la T_{ad} más la energía para evaporar el agua líquida, esto es

$$\sum_{\text{salida}} n_i \hat{H}_i(T_{ad}) = n_4 (\Delta \hat{H}_v)_{H_2O} + \int_{25^\circ\text{C}}^{T_{ad}} \left(\sum n_i C_{pi} \right) dT$$

La entalpia de vaporización para agua a 25°C se puede obtener mediante la correlación presentada por Perry & Green (2008), cuya forma es

$$\Delta H_v = C1(1 - T_r)^{C2+C3T_r+C4T_r^2} \quad [J/kmol]$$

Con $C1 = 5.2054 \times 10^7$, $C2 = 0.3199$, $C3 = -0.212$ y $C4 = 0.25795$. Para T_c , según Tabla B.1 de Smith, Van Ness, & Abbott (2005), 647.1 K . La temperatura reducida es $T_r = 298.15/647.1 = 0.4607$. Sustituyendo en la ecuación

$$(\Delta H_v)_{H_2O} = (5.2054 \times 10^7) (1 - 0.4607)^{(0.3199) + (-0.212)(0.4607) + (0.25795)(0.4607)^2}$$

$$(\Delta H_v)_{H_2O} = 4.387 \times 10^7 \frac{\text{J}}{\text{kmol}} \text{ o } 43.87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Por lo tanto,

$$n_4 (\Delta \hat{H}_v)_{H_2O} = (2 \text{ mol}) \left(43.87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = 87.74 \text{ kJ}$$

Para evaluar la integral, es necesario obtener $\sum n_i C_{pi}$. La Tabla 3.22 ha sido generada en Excel mediante la función **SUMAPRODUCTO ()**.

Tabla 3.22 - Obtención de ΔA , ΔB , ΔC , ΔD para el polinomio de C_p del problema 15

Especie	n_i	A	B	C	D
CO2	1	0.03611	4.23E-05	-2.887E-08	7.46E-12
H2O	2	0.03346	6.88E-06	7.60E-09	-3.59E-12
O2	1.5	0.0291	1.16E-05	-6.08E-09	1.31E-12
N2	11.28	0.029	2.20E-06	5.72E-09	-2.87E-12
	$\sum n_i C_{pi}$	0.4738	9.82647E-05	4.1779E-08	-30.14E-12

Entonces,

$$\sum n_i C_{pi} = 0.4738 + 9.8264 \times 10^{-5} T + 4.1779 \times 10^{-8} T^2 - 30.14 \times 10^{-12} T^3$$

Al evaluar la integral,

$$\begin{aligned} \int_{25^\circ\text{C}}^{T_{ad}} \left(\sum n_i C_{pi} \right) dT \\ = -11.8759 + 0.4738 T_{ad} + 4.91 \times 10^{-5} T_{ad}^2 + 1.3926 \times 10^{-8} T_{ad}^3 \\ - 7.535 \times 10^{-12} T_{ad}^4 \end{aligned}$$

Para la salida se tiene entonces,

$$\begin{aligned} \sum_{\text{salida}} n_i \hat{H}_i(T_{ad}) \\ = 75.8641 + 0.4738 T_{ad} + 4.91 \times 10^{-5} T_{ad}^2 + 1.3926 \times 10^{-8} T_{ad}^3 \\ - 7.535 \times 10^{-12} T_{ad}^4 \end{aligned}$$

Por la ecuación A se tiene,

$$75.8641 + 0.4738 T_{ad} + 4.91 \times 10^{-5} T_{ad}^2 + 1.3926 \times 10^{-8} T_{ad}^3 - 7.535 \times 10^{-12} T_{ad}^4 = 757.9$$

o

$$7.535 \times 10^{-12} T_{ad}^4 - 1.3926 \times 10^{-8} T_{ad}^3 - 4.91 \times 10^{-5} T_{ad}^2 - 0.4738 T_{ad} + 682 = 0$$

Este polinomio de cuarto orden se puede resolver por los métodos numéricos para determinar raíces. En este caso se utilizarán las función programadas previamente y la función **nsolver()** de la calculadora TI Nspire CX CAS.

Para la ejecución de la función **NEWGRAPH()**, previamente se ha declarado a t como un polinomio mediante la función **poly()** propia de Scilab. Posteriormente se ha creado el polinomio y se ha asignado a la variable f . Luego se llama a la función **NEWGRAPH()**, cuyo valor inicial se toma como 1200 (el cual se ha observado desde el grafico de la función f) y se obtienen un resultado de 1257 °C, esto se muestra en la Figura 3.33.

```

Scilab 6.1.0 Console

--> //Obtención de la temperatura adiabática

--> f=7.535*(10^-12)*(t^4)-1.3926*(10^-8)*(t^3)-4.91*(10^-5)*(t^2)-0.4738*t + 682;

--> NEWGRAPH(f,1200,0.0005)

Iteración   Error relativo
1.000000    0.045489
2.000000    0.000142
ans =

    1257.00962315448919
    
```

Figura 3.33 - Obtención en Scilab de la temperatura adiabática en combustión de metanol.

Si se aplican los demás métodos para obtención de raíces, se obtienen los resultados del siguiente recuadro

Tabla 3.23 - Aplicacion de los distintos metodos de raices para obtener la temperatura adiabatica del problema 15.

Método	Función	Valor inicial	Solución
Bisección	BISEC (f, x_l, x_u, e)	$x_l = 1200$ $x_u = 1300$	1249.6
Falsa posición	FALSAPOS (f, x_l, x_u, e)	$x_l = 1200$ $x_u = 1300$	1257.0
Secante	SECANTE (f, x_1, x_0, e)	$x_1 = 1300$ $x_0 = 1200$	1257.0

Evaluados para un error $e = 0.0005$

En la calculadora TI Nspire CX CAS la asignación se hace como

$$nSolve(7.535x10^{-12}T_{ad}^4 - 1.3926x10^{-8}T_{ad}^3 - 4.91x10^{-5}T_{ad}^2 - 0.4738T_{ad} + 682 = 0, t)$$

Y el resultado obtenido es de 1257 °C. Ambos resultados son iguales, y difieren respecto al resultado de la referencia en 0.08%.

3.4.7 Procesos de separación y manejo de sólidos

3.4.7.1 Problema 16: Sedimentación

No. Problema	16	Área de aplicación	Operaciones unitarias																						
Temática	Sedimentación																								
Referencia	Ejemplo 22.7 Foust, Wenzel, Clump, Maus, & Andersen (2006)																								
Enunciado	<p>Un lodo biológico de una planta de tratamiento secundario de desechos debe concentrarse de 2500 mg/L a 10900 mg/L, en un espesador continuo. El flujo de la unidad es 4.5×10^6 L/día. Determine el área requerida a partir de los datos de prueba intermitente que se presentan en la siguiente tabla.</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>θ (min)</th> <th>Z (cm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>51</td></tr> <tr><td>1</td><td>43.5</td></tr> <tr><td>2</td><td>37.0</td></tr> <tr><td>3</td><td>30.6</td></tr> <tr><td>5</td><td>23.0</td></tr> <tr><td>8</td><td>17.9</td></tr> <tr><td>12</td><td>14.3</td></tr> <tr><td>16</td><td>12.2</td></tr> <tr><td>20</td><td>11.2</td></tr> <tr><td>25</td><td>10.7</td></tr> </tbody> </table>			θ (min)	Z (cm)	0	51	1	43.5	2	37.0	3	30.6	5	23.0	8	17.9	12	14.3	16	12.2	20	11.2	25	10.7
θ (min)	Z (cm)																								
0	51																								
1	43.5																								
2	37.0																								
3	30.6																								
5	23.0																								
8	17.9																								
12	14.3																								
16	12.2																								
20	11.2																								
25	10.7																								

Resolución

PASO 1: El problema muestra una serie de datos recolectados mediante un experimento de laboratorio (prueba de sedimentación), en el cual se observa el comportamiento de una muestra de lodo

biológico. Los datos se recolectan en una tabla en la cual se registra la variación de la altura de interfase (líquido transparente y sólidos suspendidos) con respecto al tiempo.

PASO 2: La Figura 3.34 ofrece una la visualización de las zonas de sedimentación en los espesadores continuos esto es útil para visualizar el procedimiento que se debe desarrollar para lograr el objetivo del problema.

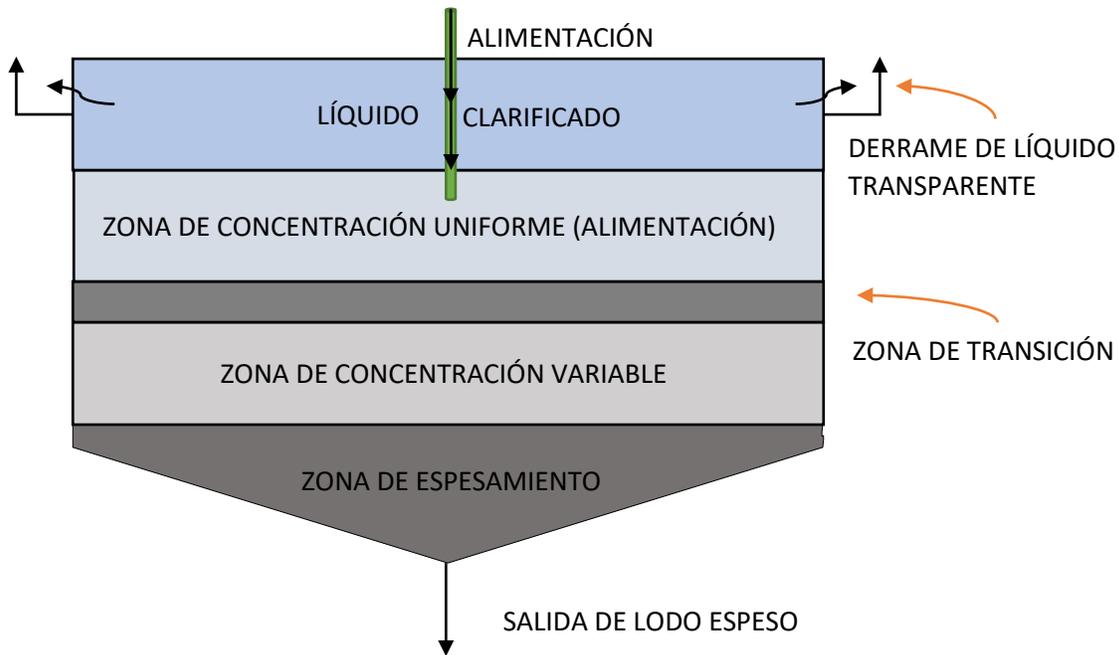


Figura 3.34 - Zonas de sedimentación en espesadores continuos. Adaptado de Foust (2007)

PASO 3: Utilizando los datos proporcionados por el problema, se debe determinar el área del espesador requerida para poder llevar la concentración de lodos desde $2500 \frac{mg}{l}$ (alimentación) a $10,900 \frac{mg}{l}$ (lodo espeso).

PASO 4: Debido al enunciado del problema se infiere que este es de tipo cerrado. De una única solución. Mas específicamente es un problema de cálculo de diseño.

PASO 5: Para resolver el problema se debe tener en cuenta ciertos principios básicos útiles en de sedimentación. Mas específicamente el método propuesto por Talmadge y Fitch. El cual se basa en un método gráfico y utilización de las ecuaciones A y B.

$$Z_u = \frac{Z_o C_o}{C_u} \tag{A}$$

$$A = \frac{L_o \theta_u}{Z_o} \quad (B)$$

Aquí, C_0 y C_u se interpretan como las concentraciones de lodos en la alimentación y a la salida del espesador respectivamente y Z_0 como la altura inicial de la interfase y θ_u es el tiempo que tarda el lodo en salir del espesador. Con ecuación A se calcula la altura de interface en la cual se garantiza que la concentración de la muestra es C_u y la ecuación B es útil para calcular el área mínima A requerida por el espesado para garantizar lodo saliendo a la concentración C_u .

PASO 6: Se cuenta con toda la información requerida.

PASO 7: No es necesario establecer una base de cálculo.

PASO 8: Para la resolución del problema se debe elaborar una gráfica de altura de interface versus tiempo de sedimentación (curva z/θ). Identificar la velocidad de sedimentación libre (velocidad de sedimentación alta y casi constante en intervalos pequeños de tiempo) y la velocidad de concentración alta (velocidad de sedimentación lenta casi constante en intervalos cortos de tiempo). Al interceptar las dos líneas de velocidad constante se forma un ángulo de bisección. Luego se traza una línea desde el vértice del ángulo de bisección hasta la curva z/θ , donde estas crucen se lee θ_c y z_c (tiempo y altura de compresión respectivamente). Se traza la tangente de la curva z/θ , en el tiempo θ_c , la cual debe interceptar con la altura Z_u (calculado utilizando la ecuación A) en algún punto, donde estas intercepten se lee el tiempo θ_u el cual se utiliza en la ecuación B para determinar el área mínima requerida por el espesador.

PASOS 9 Y 10: Se den analizar ordenar los datos de la prueba.

θ (min)	Z (cm)
0	51
1	43.5
2	37.0
3	30.6
5	23.0
8	17.9
12	14.3
16	12.2
20	11.2
25	10.7

$$C_o = 2500 \text{ mg/l} \quad C_u = 10900 \text{ mg/l} \quad L_o = 4.5 \times 10^6 \text{ l/dia} = 3125000 \text{ l/min}$$

- i. Utilizando Excel se elabora la curva z/θ .
- ii. Se traza la línea de velocidad constante tanto de velocidad de sedimentación libre y de velocidad de sedimentación lenta (líneas color verde y naranja respectivamente en la Figura 3.35)
- iii. El ángulo de bisección es el ángulo que se forma entre la línea verde y naranja en la Figura 3.35 desde donde se traza la línea de color rojo que une el ángulo de disección y el punto de compresión situado en la curva z/θ .
- iv. Se leen los valores de $\theta_c = 6.8 \text{ min}$ y $Z_c = 19.9$ de la Figura 3.35)
- v. Se calcula la altura Z_u utilizando la ecuación A,

$$Z_u = \frac{Z_o C_o}{C_u} = \frac{51.0 * 2500}{10900} = 11.6972 \text{ (cm)}$$

- vi. Se traza la línea tangente (línea TG) al punto de compresión de la curva z/θ (línea color rosa). Se lee $\theta_u = 10.8 \text{ min}$ en la intersección de TG y la línea de Z_u constante (línea color verde Figura 3.36).
- vii. Utilizando la ecuación B se calcula el área mínima necesaria.

$$A = \frac{L_o \theta_u}{Z_o} = \frac{(3125000) \cdot 10.8}{51} = 661764.71 \text{ cm}^2$$

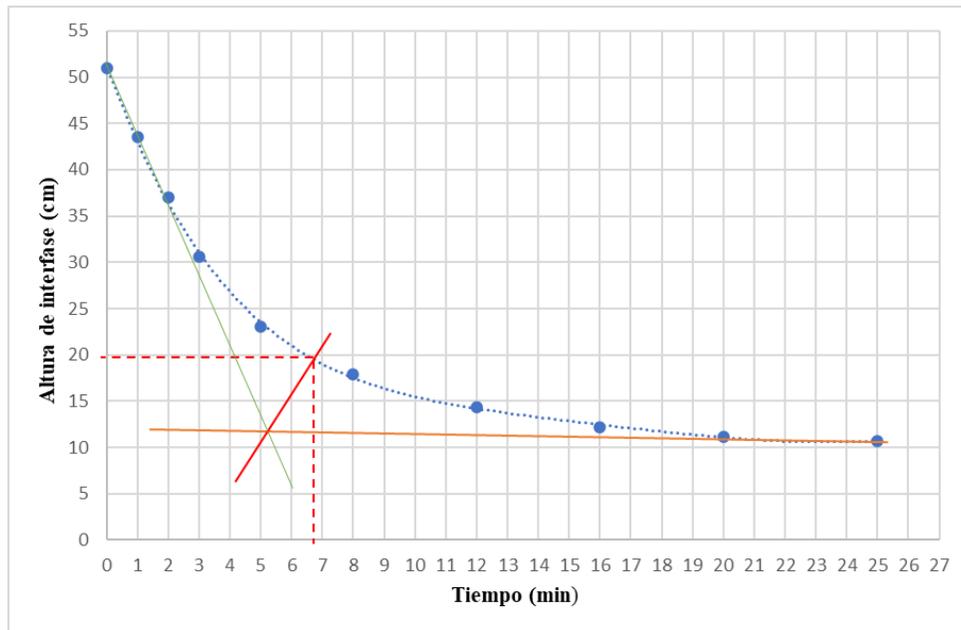


Figura 3.35 - Curva z/θ y ángulo de bisección (Excel).

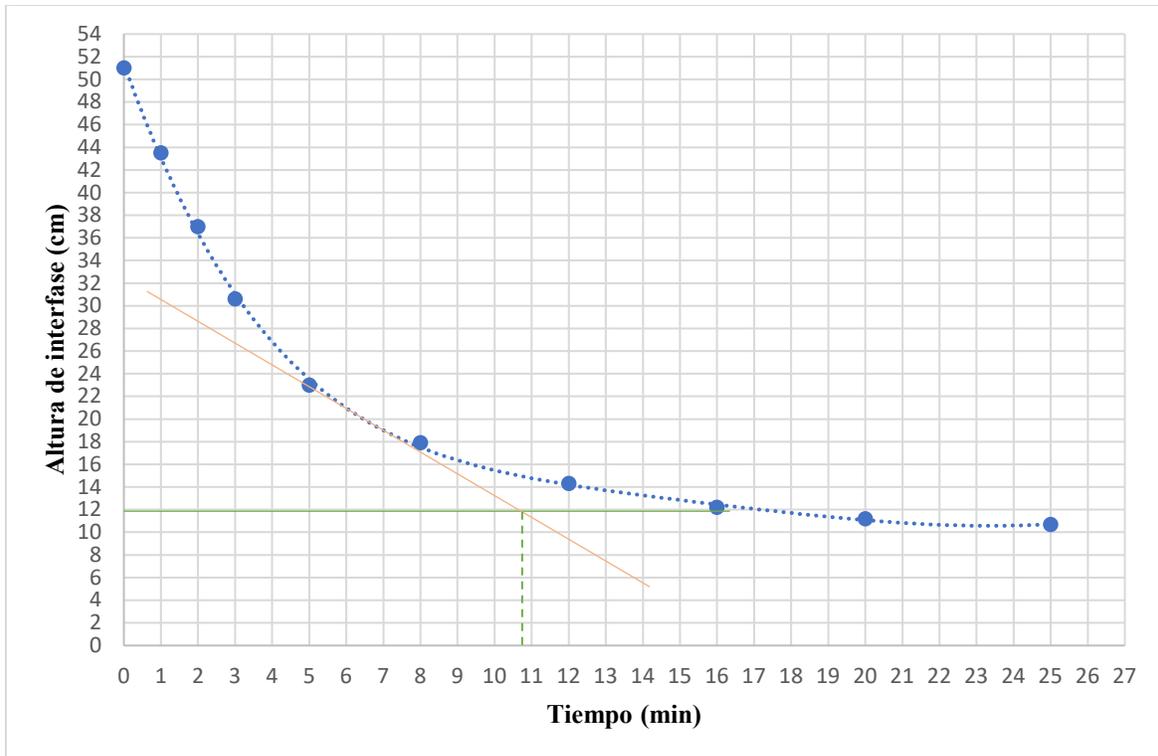


Figura 3.36 - Curva z/θ y altura Z_u (Excel)

PASO 11: Para el análisis del error del procedimiento seguido con respecto al seguido por Foust (2006), se llama al método `err()`, con el cual se determina el error existente entre el valor verdadero (valor obtenido por Foust (2006) = 6.92×10^5) y el valor calculado.

$$err(661764.71, 6.92 \times 10^5) = 0.04568888238238035$$

Con lo cual se comprueba que el proceso seguido es fiable ya que presenta un error del 1.5 % con respecto al valor tomado como verdadero.

4 RESULTADOS

La selección de los problemas *tipo* que han sido resueltos en el presente trabajo de grado, fueron seleccionados basados en una matriz de ponderación de criterios, la cual se muestra en la Tabla 3.1. Los primeros tres criterios tienen la mayor ponderación debido a que guardan relación con los objetivos del trabajo. En total, se seleccionaron 16 problemas, repartidos de la siguiente forma: Termodinámica Química (4), Ingeniería de las Reacciones Químicas (3), Operaciones Unitarias I (3), Operaciones Unitarias II (1), Operaciones Unitarias III (2), Balance de Materia y Energía (2) y, Procesos de Separación y Manejo de Sólidos (1).

A continuación, se muestran los resultados de la metodología empleada, se comparan los resultados y se muestra la documentación de los algoritmos y códigos elaborados.

4.1 Análisis de la metodología propuesta

Como se mencionó, la metodología propuesta para la resolución de los problemas está basada en las metodologías planteadas por los autores mostrados en la Tabla 2.7 así como en el Flujograma 2.1. La metodología trata de condensar la información relevante de estas metodologías, así como de dar una visión general del problema a resolver.

La aplicación de esta metodología es aplicable a cualquier problema, dentro o fuera de ingeniería, y su aplicación ha resultado relevante en el trabajo de grado. Esta se ha separado en tres partes:

- 1) Planteamiento general del problema. Aquí los problemas son estudiados desde una perspectiva general, se trata de entender qué se requiere y con qué se cuenta. Dentro de esta parte, el PASO 2 ha sido de mucha ayuda para entender la situación del problema, el hecho de poder ver el problema gráficamente, colocando los valores conocidos y desconocidos, así como la relación de flujos, permite tener una idea de cómo empezar a enfrentar el problema. Esto lleva al planteamiento del objetivo, donde se ha especificado que se requiere del problema y con que se cuenta para ello.
- 2) Planteamiento específico de cada temática. Aquí es necesario el conocimiento teórico de la temática relacionada al problema. Para ello, y con aplicación al trabajo de grado, al inicio de cada asignatura se han propuesto un conjunto de ecuaciones (modelos) que describen matemáticamente un tema. Esto se ve implícito en el PASO 5, donde la identificación del modelo matemáticos y las posibles asunciones simplifican el cálculo. Tal es el caso del

Problema 2, donde la aplicación de la ecuación 3.23 se puede simplificar cuando la fase gas se toma como ideal (esto es $\{\Phi_i\} = 1$), y el cálculo se resume a solo determinar el coeficiente de actividad de la fase líquida. Una vez establecido el modelo, el PASO 6 establece buscar información adicional para resolver el problema que, como se ha identificado a lo largo del trabajo, pueden ser propiedades críticas (T_c, P_c, V_c, Z_c y ω), propiedades energéticas (como entalpía y energía de Gibbs de formación y combustión estándar, calores específicos), propiedades propias de fluidos (densidad, presión de vapor, viscosidad, etc) y de materiales (rugosidades, diámetros, cédulas en caso de tuberías), cuyas fuentes de información son brindadas en cada problema.

Muchos problemas no requieren establecer una base de cálculo (PASO 7) ya que el mismo enunciado brinda flujos o cantidades de materia. La aplicación de este paso es común en la asignatura de BME 115. El PASO 8 es la aplicación del conocimiento teórico adquirido en la asignatura específica, por ello es importante contar con una base teórica sólida, en este paso es importante identificar y desarrollar un algoritmo con el que se pueda resolver el problema, así para los problemas resueltos, se desarrollaron flujogramas o algoritmos que permitieron obtener una solución de manera sistemáticas. Además, este paso se apoya en los pasos establecidos anteriormente.

Los pasos 9 y 10 básicamente se pueden condensar en un único paso, la obtención de los resultados implica ejecutar la metodología seleccionada. Finalmente, el PASO 11 ha sido útil para identificar fallos y mejoras en la resolución.

- 3) Desarrollo computacional. Esta parte es opcional en la metodología, no todos los problemas a los que se enfrenta un estudiante de Ingeniería Química requieren ser programados en un computador, como se ha identificado a lo largo del trabajo. Sin embargo, se ha tomado en cuenta debido al objetivo del trabajo de grado. En todos los problemas resueltos se ha utilizado una herramienta computacional para obtener respuestas. El algoritmo del PASO 12 puede ser el mismo planteado en el PASO 8 o desarrollarse uno nuevo para codificarlo en una computadora. Los pasos 13 a 15 han sido aplicados previamente (desarrollo de las funciones para métodos numéricos) como después de la resolución del problema (desarrollo de funciones específicas de cada temática). Este desarrollo junto con la documentación (PASO 16) se explican en el apartado 4.3.

4.2 Validación de resultados

A continuación, se resaltan los resultados más relevantes en la resolución de los problemas

Problema 1:

Como muestra la Tabla 3.4, el error porcentual de los resultados es menor al 5%. Los resultados que presenta el valor más alto son para el factor de compresibilidad Z (3.14%) y para el volumen (3.16%), la principal causa de esta discrepancia es que el cálculo de Z es por interpolación (tanto en la referencia como en el trabajo de investigación) la cual se puede ver afectada por los datos y los decimales. Por otra parte, como el volumen depende de Z , este también presenta un error similar. Aun así, los resultados son aceptados dentro del porcentaje de error.

Problema 2:

Este problema se ha resuelto de dos formas: 1) mediante funciones individuales, esto es, mandando a llamar desde consola las funciones específicas para realizar cálculos, como los coeficientes virales; 2) mediante el desarrollo de la función $PHIB()$ que determina el cálculo directo de los coeficientes de fugacidad. La Tabla 3.5 muestra que con esta última función se obtienen errores más bajos (menores a 0.05%), debido a que la computadora utiliza más decimales que lo utilizados para la resolución manual del mismo. También, es importante mencionar que el desarrollar esta función ahorra tiempo de cálculo para obtener los coeficientes de fugacidad de una mezcla, no solo para dos componentes, sino para n componentes.

Problema 3:

La Tabla 3.6 muestra la comparativa de errores porcentuales. Todos los literales presentan errores insignificantes respecto a la referencia. Sin embargo, el literal d) para el cálculo de x_1 presenta un error del 6.7% que es superior al 5% establecido. A pesar de ello, el valor para la temperatura y la concertación de x_2 , lo que compensa el error de x_1 .

Por otra parte, el desarrollo de las funciones para el cálculo de punto de rocío y burbuja han simplificado los cálculos iterativos manuales, los resultados devueltos por estas funciones son rápidas, más aún cuando el modelo se puede considerar como semi ideal. Así mismo, el uso de Excel ha sido de mucha ayuda para la resolución de la concentración en el azeótropo, tanto Solver como Buscar Objetivo han arrojado los mismos resultados.

Problema 4:

En la resolución de este problema se ha encontrado que, al aplicar los métodos para la obtención de la constante de equilibrio, no se obtiene un resultado similar al de la referencia, como muestra la Tabla 3.7. Sin embargo, en la referencia Garg & Rao (2013), cuya solución se ha hecho directamente en Scilab, el resultado sí es similar al obtenido en la resolución que se presenta. Esta discrepancia con los errores en la referencia, ha introducido error en los demás resultados, siendo para $y_{C_4H_{10}}$ un error del 20%.

Por otra parte, el desarrollo de la función `KEQ()` ha resultado útil para simplificar el cálculo manual de las constantes de equilibrio para sistemas de reacciones. Así mismo, la aplicación de la función `NONLINEAL()` ha devuelto resultados idénticos a los proporcionados por la resolución del sistema en la calculadora TI Nspire. Sin embargo, para sistemas más grandes o complejos se recomienda utilizar únicamente la calculadora TI ya que esta facilita la introducción del sistema no lineal.

Problema 5:

En la resolución de este problema ha sido evidente la importancia de conocer cómo aplicar métodos estadísticos para analizar datos. Tanto la aplicación de Excel como las funciones previamente desarrolladas han sido utilizadas para obtener regresiones. La función `REG_LINEAL()` arroja resultados similares a los que Excel devuelve para una regresión lineal o polinomial, esto se puede notar en la Figura 3.10.

Así mismo, la aplicación de Solver de Excel y la función `REG_NO_LINEAL()` para sistemas no lineales es de gran utilidad, como se muestra en la Figura 3.11 y Figura 3.12. Sin embargo, la aplicación de la función `REG_NO_LINEAL()` requiere de varias iteraciones o no converger sino se le introducen los valores iniciales adecuados. Como muestra la Figura 3.13, un valor inicial lejano al valor verdadero introduce grandes errores, y como se muestra, este valor puede oscilar durante las iteraciones.

Como muestra la Tabla 3.11, los modelos cinéticos obtenidos en la resolución son similares a los obtenidos por la referencia. Se han obtenido errores elevados para los métodos del polinomio e integral, con errores de 4 y 4.8% respectivamente. El método de regresión no lineal es resuelto por

la referencia únicamente por mínimos cuadrados en Polymath, cuyo resultado es similar al obtenido en este trabajo, con un error del 0.24%.

Para identificar qué modelo es mejor, se utilizó el método de mínimos cuadrados como muestra la Tabla 3.12. Aquí, se deduce que el método Solver de Excel arroja mejores ajustes para los parámetros α y k , el cual minimiza la suma de cuadrados a 7.18.

Problema 6:

Si bien en este problema no se cuenta con una solución por parte de la referencia, se ha considerado importante para la implementación de los sistemas de reactores.

La aplicación de Solver para sistemas de ecuaciones no lineales ha mostrado ser muy útil, los resultados obtenidos por este son iguales a los obtenidos por la función Solve de la calculadora TI Nspire CX CAS. Así mismo, la aplicación de Solver para minimizar funciones es muy útil para comparar sistemas de reactores con volumen mínimo, como es el caso del literal c). Aquí es importante mencionar que, de los tres métodos para obtener el volumen mínimo, el método de la derivada y la minimización son los mejores para obtener resultados más exactos, el método gráfico debe utilizarse como una estimación inicial del valor para la conversión. En este mismo sentido, se logró minimizar la función para τ de un RFP con recirculación, obteniéndose una rápida convergencia. Una forma alternativa de obtener el valor de R es mediante la calculadora TI, donde una vez resulta la integral, se puede utilizar Solve para resolver a R . Sin embargo, en muchas ocasiones la calculadora tarda en converger o no converge debido a los valores altos de R .

Problema 7:

Como se muestra en el recuadro final del problema, los errores porcentuales obtenidos están dentro del 5% aceptado. En la resolución de este problema ha resultado evidente la aplicación de integrales numéricas, al igual que en el problema original, se han aplicado los métodos de Simpson 1/3 y Simpson 3/8. Recordando que ambos métodos requieren que los datos estén igualmente espaciados, se han separados las integrales en los tiempos de 0 a 10 y 10 a 14. En el caso de la aplicación de Simpson 3/8, es requerido que los datos sean pares.

Otra alternativa más exacta para obtener las integrales es la aplicación de Vernier DataQuest de la calculadora TI Nspire CX CAS, cuya aplicación se muestra en la Figura 3.30 del Problema 13.

Problema 8:

El problema es fácilmente programable, en la fuente es resuelto mediante una hoja de cálculo. Al aplicar la metodología propuesta se programó en Scilab tres funciones **VELOCIDAD_FLUIDO ()**, **ENER_FRICCION9 ()** y **ITERACION ()** esta última fue pensada con el fin de hacer más eficiente el proceso de iteración. Dado a que el problema en ambos procesos de resolución de problema se utilizan herramientas computacionales el error entre métodos es muy pequeño (0.0083%).

Problema 9:

Al aplicar la metodología al problema en la fase del planteamiento específico de la temática se identifica que debido al carácter iterativo de las ecuaciones a resolver y del carácter iterativo del mismo procedimiento a seguir la complejidad de las funciones a programar incrementa considerablemente específicamente al utilizar el programa Scilab. Por ello se opta por utilizar la hoja de cálculo que pone a disposición la calculadora programable TI-Nspire CX CAS. El resultado obtenido con el desarrollo de la metodología propuesta tiene un alto porcentaje de error (140.46 %) con respecto a obtenido por la fuente. Esto se debe a la falta de información en el planteamiento del problema por lo cual se opta por asumir algunos datos necesarios en el cálculo de pérdidas totales de energía.

Problema 10:

Con la resolución del problema utilizando la metodología propuesta, se obtienen los resultados del caudal para cada ramal involucrado en el sistema de tuberías. Los cuales tienen errores que van desde 0.98 hasta 12.83, este último se consideran un muy alto respecto al 5% mínimo aceptable. Al realizar algunos balances de masa tanto para los caudales calculados como para los caudales dados por la referencia y comparar los resultados de los mismos con respecto a un resultado ideal. Los resultados calculados siguiendo la metodología propuesta presentan un mejor ajuste según la Tabla 3.18. Por ello se considera que los resultados obtenidos son muy válidos.

Problema 11:

La comparación de los resultados del recuadro al final del problema muestra valores superiores al 5%. Estos son causados principalmente por los métodos de cálculo, en primer lugar, los autores

calculan la temperatura de saturación por interpolación, para la resolución del trabajo, se ha utilizado la ecuación de Antoine de la B.2 de Smith, Van Ness, & Abbott (2005). Así mismo, como las propiedades energéticas interpoladas (obtenidas de la Tabla A.7 de Garcia & Barreiro (1980)) dependen de la temperatura, se introduce una discrepancia al momento de interpolar.

Problema 12:

Como muestra la Tabla 3.21, los errores están muy por debajo del valor mínimo aceptado. Únicamente el plato de alimentación del inciso b.i muestra un error del 14.3%, esto puede ser debido a que se ha tomado el valor de $q = 0.9999$, que es una aproximación para realizar los cálculos en Scilab.

El desarrollo de esta función ha facilitado grandemente el entendimiento de los procesos de destilación. Si bien la función `DESTILACION_MT()` se basa en los platos ideales, se puede ajustar para obtener como argumento la eficiencia y poder mostrar los platos reales.

Problema 13:

Al comparar el resultado de la referencia con el obtenido aquí, se tiene que los resultados discrepan en 11.8%. Esto se debe a las aproximaciones y observaciones gráficas realizadas, los autores leen en la curva de equilibrio que la entalpia máxima es de 89.4 BTU/lb, mientras que en el cálculo del trabajo se ha leído como 90 BTU/lb, si bien la diferencia no es mucha, al obtener el pendiente mínimo el resultado discrepa en 1.1%. Otro factor de error puede ser la forma en que se obtiene la integral, sin embargo, no se conoce la metodología utilizada por los autores.

Si bien el cálculo de la temperatura de salida del gas no está en el problema original, se ha tomado a bien colocarlo para mostrar su aplicación y como este puede ser resuelto en una herramienta computacional. La función `MICKLEY()` ha sido de utilidad no solo para conocer la temperatura de salida del gas, sino también para obtener el perfil de esta a lo largo de la torre de enfriamiento, cuyo parámetro es importante para el control. Esta función se limita a $\alpha = \infty$, pero arroja una aproximación para tener una idea del comportamiento del sistema.

Problema 14:

Los resultados obtenidos en la resolución del problema son iguales a los de la referencia. Así mismo, la aplicación de la función `GAUSSLINE()` como la calculadora TI son idénticos. Una

alternativa para la resolución de este tipo de balances es mediante el balance por especies moleculares y especies atómicas, como los describe la referencia.

Problema 15:

Como se mencionó en la parte final del problema, el error porcentual respecto a la referencia es del 0.08%, por lo que la respuesta es básicamente la misma. Por otra parte, la aplicación de las herramientas computacionales para obtener la raíz del polinomio de cuarto orden han resultado ser útiles y además, presentan resultados similares. Sin embargo, la función `BISEC()` presenta un valor inferior al esperado, lo cual es cierto debido a que este método no es muy exacto.

Problema 16:

El error calculado al comparar el resultado obtenido con el aportado por la fuente es muy razonable, ya que ambos métodos abordan el problema de forma gráfica.

4.3 Descripción de funciones desarrolladas

En esta sección se detallan las funciones desarrolladas para la resolución de problemas a lo largo del trabajo de investigación. Así mismo, se presentan algunas limitaciones y condiciones de aplicación en cada herramienta de computación utilizada.

La Tabla 4.1 describe las funciones desarrolladas a partir de la teoría de los métodos numéricos. Todas estas funciones se encuentran en un único archivo denominado METODOS NUMERICOS en las carpetas para Scilab y TI Basic, para ejecutarlas, deben ser cargadas en la consola de las herramientas utilizadas, en el caso de Scilab, se puede cargar la carpeta mediante la función `exec()`, de la siguiente forma,

```
exec('ruta de acceso',-1)
```

Desde la calculadora TI Basic, se debe cargar a la librería y luego llamarla desde la consola. Gracias a que las funciones están dentro de un mismo archivo, algunas pueden ser llamadas desde una función para ser ejecutada, tal es el caso de la función `NOLINEAL()` que llama a la función `GAUSSLINE()` para resolver el sistema lineal.

Por otra parte, la Tabla 4.2 describe las funciones desarrolladas para Termodinámica Química, estas funciones están basadas en la teoría expuesta por Smith, Van Ness, & Abbott en las versiones de 1996 y 2005. La mayoría de funciones han sido desarrolladas únicamente en Scilab debido a que resultan ser más complejas en los cálculos, especialmente aquellas como los cálculos de equilibrio líquido-vapor (punto de rosío y burbuja). Así mismo, algunas funciones requieren llamar a métodos numéricos, como es el caso de la función `ZCAL()`, que llama a la función `NEWGRAPH()` para obtener la raíz de la ecuación para Z. Para ello, al inicio del archivo `TERMODINAMICA QUIMICA`, se ha utilizado la función `exec()` con la ruta de acceso del archivo `METODOS NUMERICOS` (la ruta de acceso debe ser modificada en cada ordenador a ejecutar)

En la Tabla 4.3 se describe las funciones para Operaciones Unitarias, las funciones `DESTILACION_MT()` y `MICKLEY()` han sido desarrolladas exclusivamente para Scilab ya que requieren procesos largos y gráficos.

La Tabla 4.4 muestra las funciones utilizadas que son propias de cada herramienta computacional, para mayor información consultar `help()` desde la consola de Scilab, Texas Instrument (2021) para calculadora TI Nspire y para Excel visitar <https://support.microsoft.com/en-us/excel>.

Tabla 4.1 - Descripción de funciones para métodos numéricos

No.	Nombre	Función
1	<i>BISEC</i> (<i>fx</i> , <i>x1</i> , <i>xu</i> , <i>e</i>)	Determina la raíz de un polinomio por el método de la bisección, siendo <i>fx</i> el polinomio, <i>x1</i> valor inferior, <i>xu</i> el valor superior y <i>e</i> el error aceptable.
2	<i>FALSAPOR</i> (<i>fx</i> , <i>x1</i> , <i>xu</i> , <i>e</i>)	Determina la raíz de un polinomio por el método de la falsa posición. Parámetros igual a los de <i>BISEC</i> ()
3	<i>NEWRAPH</i> (<i>fx</i> , <i>x0</i> , <i>e</i>)	Determina la raíz de un polinomio por el método de Newton-Raphson. Siendo <i>fx</i> el polinomio, <i>x0</i> el valor inicial y <i>e</i> el error.
4	<i>SECANTE</i> (<i>fx</i> , <i>x1</i> , <i>x0</i> , <i>e</i>)	Determina la raíz de un polinomio por el método de la secante. Siendo <i>fx</i> el polinomio, <i>x1</i> equivalente a <i>x(-1)</i> , <i>x0</i> el valor inicial de y <i>e</i> el error.
5	<i>NOLINEAL</i> (<i>x0</i> , <i>fun</i> , <i>jac</i>)	Determina la solución de un sistema de ecuaciones no lineales. Siendo <i>x0</i> el vector fila de valores iniciales para las variables, <i>fun</i> una función que contienen las ecuaciones y <i>jac</i> , la matriz jacobiana con las derivadas de las funciones.
6	<i>GAUSSLINE</i> (<i>m</i>)	Determina la solución de un sistema de ecuaciones lineales cuyos coeficientes e igualdades se almacenan en una matriz <i>m</i> .
7	<i>SIMPSON13</i> (<i>mxy</i> , <i>xi</i> , <i>xf</i>)	Determina la integral numérica por el método de Simpson 1/3 de un conjunto de datos almacenados en <i>mxy</i> , siendo <i>xi</i> y <i>xf</i> los límites inferior y superior de la integral.
8	<i>TRAPCOMP</i> (<i>mxy</i> , <i>xi</i> , <i>xf</i>)	Determina la integral numérica por el método del trapecio compuesto de un conjunto de datos almacenados en <i>mxy</i> , siendo <i>xi</i> y <i>xf</i> los límites inferior y superior de la integral.
9	<i>SIMPSON38</i> (<i>mxy</i> , <i>xi</i> , <i>xf</i>)	Determina la integral numérica por el método de Simpson 3/8 de un conjunto de datos almacenados en <i>mxy</i> , siendo <i>xi</i> y <i>xf</i> los límites inferior y superior de la integral.
10	[<i>coef</i> , <i>r2</i>]= <i>REG_LINEAL</i> (<i>mxy</i> , <i>grado</i>)	Obtienen la regresión lineal o polinomial de un conjunto de datos almacenados en una matriz <i>mxy</i> y definiendo el <i>grado</i> de ajuste. Tiene como salida a un vector columna de los coeficientes (<i>C0</i> , <i>C1</i> , <i>CN</i>) y el coeficiente de correlación R^2
11	[<i>p</i> , <i>r2</i>]= <i>REG_NO_LINEAL</i> (<i>m</i> , <i>p0</i> , <i>f</i> , <i>df</i>)	Obtiene la regresión no lineal de un conjunto de datos. Siendo <i>m</i> la matriz de valores <i>x</i> y <i>y</i> , <i>p0</i> los valores iniciales de los parámetros, <i>f</i> la función para obtener la regresión y <i>df</i> contiene a las derivadas parciales de la función <i>f</i> respecto a cada parámetro. Devuelve los valores de los parámetros en <i>p</i> y el coeficiente de correlación <i>r2</i> .

Continúa...

Tabla 4.1 - Descripción de funciones para métodos numéricos (Continuación)

No.	Nombre	Función
12	<i>INTER_LINEAL</i> (m, vr)	Realizan la interpolación de un conjunto de datos vr , basado en un conjunto de datos x-y almacenados en una matriz m . Esta puede ser lineal, cuadrada, utilizando el polinomio de interpolación de Newton y utilizando el polinomio de interpolación de Lagrange según la terminación del nombre de la función. Como parámetros de salida estas funciones devuelven una matriz de dos columnas (“x”, “y”) (punto donde a interpolar, resultado de la interpolación)
13	<i>INTER_CUADRADA</i> (m, vr)	
14	<i>INTER_NEWTON</i> (m, vr)	
15	<i>INTER_LAGRANGE</i> (m, vr)	
16	<i>DER_CENTRADA</i> (m, vr, n)	Determinan la derivada numérica, mediante la utilización de las fórmulas para derivadas finitas de tipo centrada, hacia adelante y hacia atrás según la terminación del nombre la función. Dichas funciones devuelven una matriz de dos columnas cuya primera columna contiene los puntos donde se desea evaluar la derivada y en la segunda columna el valor de la derivada evaluada en el punto deseado. Siendo m la matriz de datos, vr los valores donde se requiere la derivada y n el tipo, esto es, de 3 o 5 puntos.
17	<i>DER_ADELANTE</i> (m, vr, n)	
18	<i>DER_ATRAS</i> (m, vr, n)	
19	<i>PASO</i> (m)	Se trata de una función auxiliar que verifica si los valores de la variable independiente (“x”) se encuentran igualmente espaciados, en caso de que lo estén, determina la diferencia existente entre los valores de la serie y lo devuelve como parámetro de salida. Si la serie no se encuentra igualmente espaciada devuelve un valor constante de 0.005 ideal para el cálculo derivadas finitas
20	<i>VECTOR</i> (a, h, y)	Función auxiliar que genera y devuelve un vector columna de 7 filas igualmente espaciado.
21	<i>err</i> ($xi, xant$)	Función auxiliar que determina el error relativo entre un valor xi y su respectivo valor anterior $xant$. Útil para los procesos que requieren convergencia
22	<i>graficoerror</i> (m)	Función auxiliar que grafica el error relativo versus las iteraciones antes de convergencia.

Tabla 4.2 - Descripción de funciones para Termodinámica Química.

No.	Nombre	Función
1	$ZCAL(tr, pr, w, ecu, fase)$	Genera el polinomio para Z, dependiendo de la ecuación <i>ecu</i> (1. RW; 2. SRW; 3. PR) y la fase del compuesto (1. Vapor; 2. Líquido).
2	$HRZ(z, tr, pr, w, ecu)$	Determina Hr/RT mediante EoS, seleccionando la ecuación mediante el argumento <i>ecu</i> (1. RW; 2. SRW; 3. PR)
3	$SRZ(z, tr, pr, w, ecu)$	Determina Sr/R mediante EoS, seleccionando la ecuación mediante el argumento <i>ecu</i> (1. RW; 2. SRW; 3. PR)
4	$PEOS(tr, w, ecu)$	Devuelve los parámetros de la ecuación cúbica genérica dependiendo de la ecuación seleccionada <i>ecu</i> (1. RW; 2. SRW; 3. PR)
5	$HRB(tr, pr, w)$	Calcula la entalpía residual mediante el segundo coeficiente virial
6	$SRB(tr, pr, w)$	Calcula la entropía residual mediante el segundo coeficiente virial
7	$BTR(tr)$	Calcula los parámetros B0, B1, dB0/dTr y dB1/dTr
8	$HCPI(ti, tf, a, b, c, d)$	Determina la integral para la entalpía del gas ideal, integrando desde la temperatura inicial <i>ti</i> hasta la temperatura final <i>tf</i> . Utilizar las constantes A, B, C y D para Cp de Smith et al (2005)
9	$SCPI(ti, tf, a, b, c, d)$	Determina la integral para la entropía del gas ideal, integrando desde la temperatura inicial <i>ti</i> hasta la temperatura final <i>tf</i> . Utilizar las constantes A, B, C y D para Cp de Smith et al (2005)
10	$HEVAP(trn, trf, pc)$	Calcula la entalpía de ebullición para una temperatura reducida <i>trf</i> de interés. Se basa en las ecuaciones de Riedel y Watson.
11	$PHIB(t, p, y, tc, pc, vc, zc, w)$	Calcula el coeficiente de fugacidad para los componentes de una mezcla. Todos los argumentos, a excepción de t y p, son vectores fila
12	$ANTOINE(a, b, c, t)$	Determina la presión de saturación mediante la ecuación de Antoine, constantes basadas en Smith et al (2005) o modelo similar.
13	$WILSON(t, x, v, a)$	Determina el coeficiente de actividad mediante el modelo de Wilson. Todos los argumentos, menos t, son vectores filas.
14	$[p, y]=BURBUJAP(t, x, modelo)$	Calcula el punto de Burbuja P, conociendo la temperatura <i>t</i> y el conjunto de concentraciones <i>x</i> , expresadas como vector fila. El argumento <i>modelo</i> comprende la semi idealidad (valor de cero) o no idealidad (valor predeterminado de 1)

Continúa...

Tabla 4.2 - Descripción de funciones para Termodinámica Química (Continuación)

No.	Nombre	Función
15	$[p, x]=ROCIOP(t, y, modelo)$	Calcula el punto de Rocío P, conociendo la temperatura t , el conjunto de concentraciones x , expresadas como vector fila. El argumento modelo comprende la semi idealidad (valor de cero) o no idealidad (valor predeterminado de 1)
16	$[t, y]=BURBUJAT(p, x, modelo)$	Calcula el punto de Burbuja T, conociendo la presión p , el conjunto de concentraciones x , expresadas como vector fila. El argumento modelo comprende la semi idealidad (valor de cero) o no idealidad (valor predeterminado de 1)
17	$[t, x]=ROCIOT(p, y, modelo)$	Calcula el punto de Rocío T, conociendo la presión p , el conjunto de concentraciones y , expresadas como vector fila. El argumento modelo comprende la semi idealidad (valor de cero) o no idealidad (valor predeterminado de 1)
18	$HDCPI(t_0, t, da, db, dc, dd)$ $SDCPI(t_0, t, da, db, dc, dd)$	Funciones para calcular la integral de H y S en la constante de equilibrio químico segun ecuaciones 4.46 y 4.47. Siendo t_0 la temperatura de referencia, t la temperatura de operación, da , db , dc y dd los delta de los coeficientes para el polinomio de C_p .
19	$KEQ(t, v, cp, h_0, g_0)$	Calcula la constante de equilibrio para una o más reacciones químicas. Aquí, t es la temperatura de operación, v es una matriz con los coeficientes estequiométricos en cada reacción (incluyendo signo), cp es una matriz con las constantes de C_p , h_0 un vector fila con las entalpías de formación estándar de cada especie, y g_0 un vector fila con las energías de Gibbs de formación estándar de cada especie

Tabla 4.3 - Descripción de funciones para Operaciones Unitarias

No.	Nombre	Función
1	<i>DESTILACION_MT</i> (<i>alfa, x, rd, q</i>)	Realiza el grafico de destilación mediante el método de McCabe - Thiele. Siendo <i>alfa</i> la volatilidad relativa de la mezcla, <i>x</i> un vector fila con las concentraciones [<i>XF, XD, XB</i>], <i>rd</i> la razón de reflujo y <i>q</i> la relación de alimentación
2	<i>MICKLEY</i> (<i>fi, fo, tol, tfl, tog</i>)	Realizar la curva para el perfil de temperatura de salida del gas en una torre de enfriamiento mediante el método de Mickley. Siendo <i>fi</i> una función que describe la curva de equilibrio, <i>fo</i> la función que describe la línea de operación, <i>tol</i> la temperatura inicial del líquido, <i>tfl</i> la temperatura final del líquido y <i>tog</i> la temperatura inicial del gas.
3	<i>GRAF_IQUILIBRIO</i> (<i>alfa</i>)	Grafica la curva de equilibrio x-y basada en la ecuación de la volatilidad relativa <i>alfa</i> .
4	<i>ENER_FRICCION9</i> (<i>Vec, V₂</i>)	Útil para determinar la pérdida de energía por fricción utilizando la ecuación 3.70 la cual es una abstracción realizada por Saldarriaga (2007) en su capítulo 2. De entrada, recibe un vector V_1 de la forma: $Vec = [H(m), Z_2(m), Km(m)]$ Y el valor de velocidad como segundo parámetro $V_2 = V(m/s)$
5	<i>VELOCIDAD_FLUIDO</i> (<i>vec, hf</i>)	Permite determinar la velocidad de flujo de un fluido partir de propiedades dinámicas del flujo y propiedades de la sustancia en estudio. Para ello utiliza la ecuación 3.71. Consta de dos parámetros de entrada: El vector $vec = [Dr(m), L(m), e(m), v(\frac{m^2}{s})]$ Y un valor de pérdida de energía por fricción (<i>hf</i>)
6	<i>CAUDAL</i> (<i>v, d</i>)	Fácil de utilizar y útil para determinar el caudal de una corriente de fluido. Utiliza la ecuación 3.72 despejada para caudal. Utiliza como parámetros $V =$ Velocidad de flujo del fluido y $d =$ diámetro interno de la tubería en estudio.

Continúa...

Tabla 4.3 - Descripción de funciones para Operaciones Unitarias (Continuación)

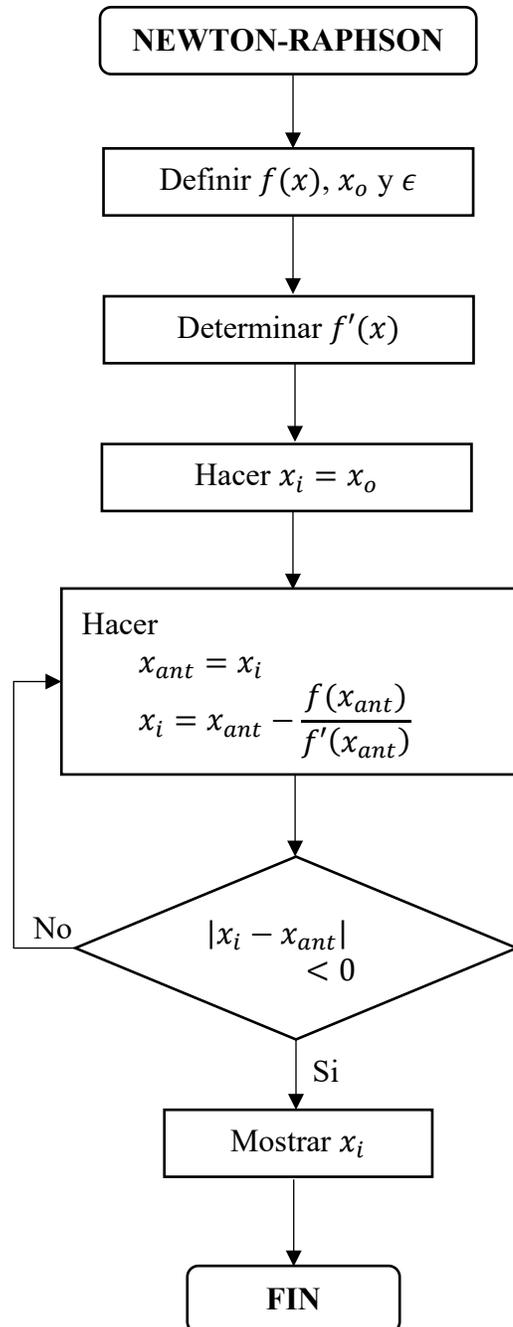
No.	Nombre	Función
7	VELOCIDAD (q, dr)	Devuelve la velocidad de un flujo de fluido utilizando la ecuación 3.72. Consta de dos parámetros de entrada $q =$ caudal del flujo de fluidos $dr =$ diámetro interno de la sección de tubería
8	REYNOLDS (vdf, v)	Utiliza la ecuación 3.74 para calcular el número de Reynolds. El primer parámetro es un vector $vdf = [dr(m), \rho(kg/m^3), \mu(pa \cdot s)]$
9	ITERACION ($vec1, vec2$)	Se utiliza únicamente para realizar el proceso iterativo del problema 1 de OPU 1. Como parámetros recibe dos vectores el vector $Vec2 = [H(m), Z_2(m), Km(m)]$ Y el vector $vec1 = [Dr(m), L(m), e(m), v(\frac{m^2}{s})]$

Tabla 4.4 - Funciones propias de Scilab y TI Basic

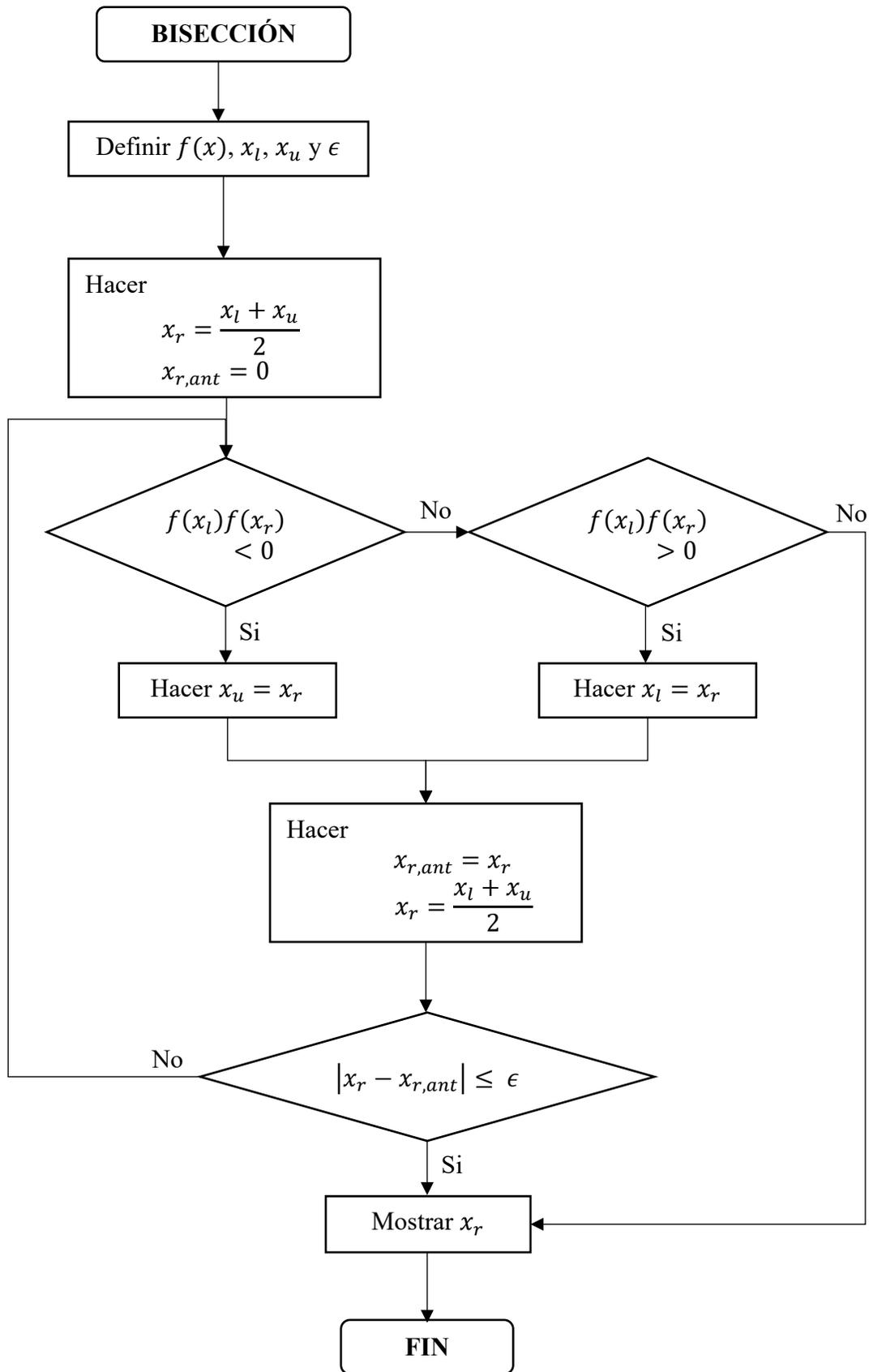
No.	Nombre	Función
1	<i>poly()</i>	Define un polinomio a partir de sus raíces o coeficientes, la forma de declarar es $poly(vec, nombre, 'tipo')$ Siendo vec un vector fila que contiene a las raíces o los coeficientes, $nombre$, el nombre de la variable a declarar, $tipo$ puede ser r si son las raíces o c si son los coeficientes.
2	<i>intg()</i>	Define una integral, en la forma $intg(a, b, f)$ Siendo a y b los límites de integración inferior y superior, respectivamente, y f la función a integrar.
4	<i>nsolve</i> <i>Solve</i>	Buscan iterativamente una solución numérica real aproximada para una o un sistema de ecuaciones. $nsolve(sistema\ de\ ecuaciones, variables)$

4.4 Documentación de algoritmos y códigos elaborados

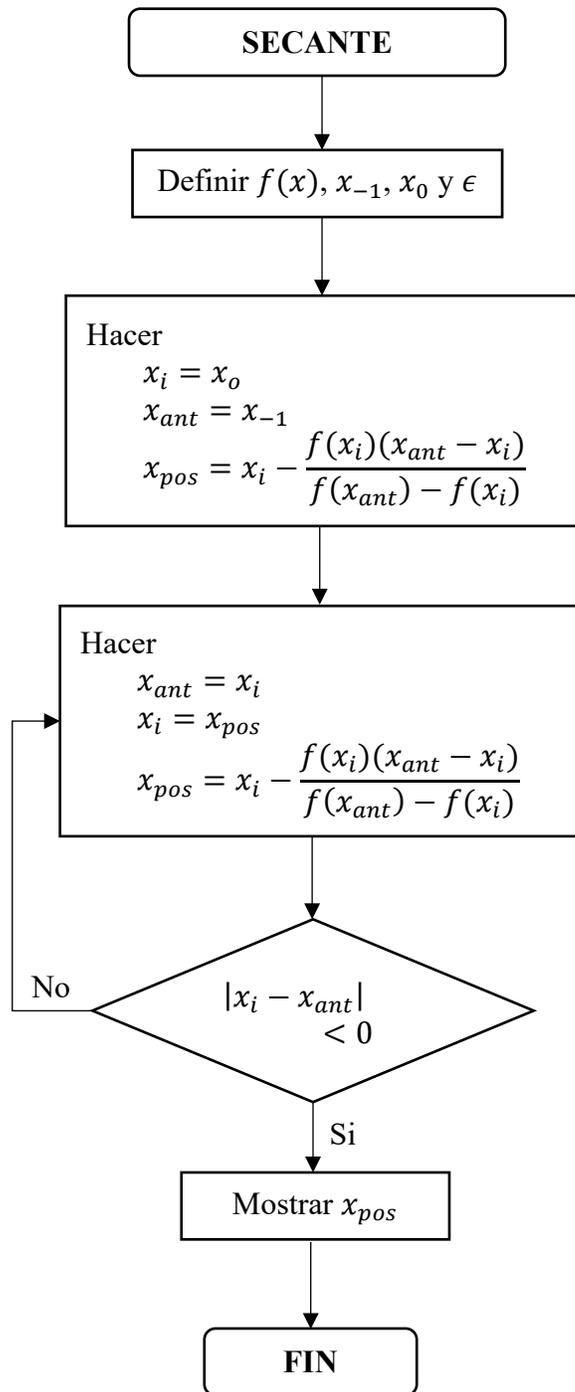
4.4.1 Diagramas de flujo



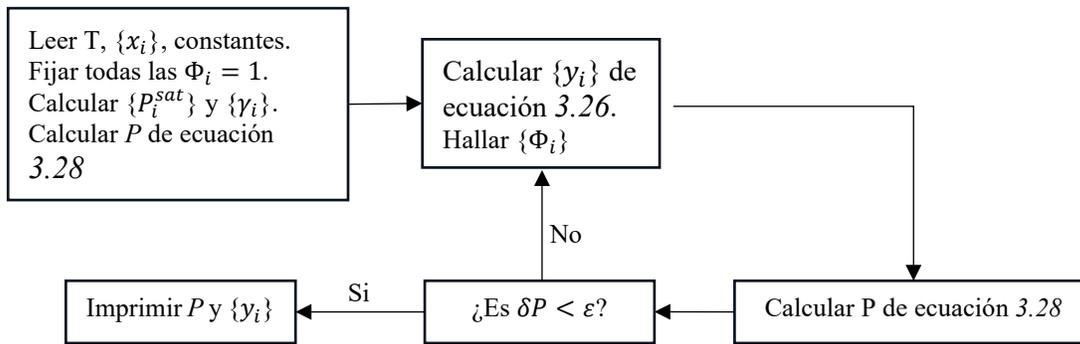
Flujograma 4.1 - Método de Newton/Raphson



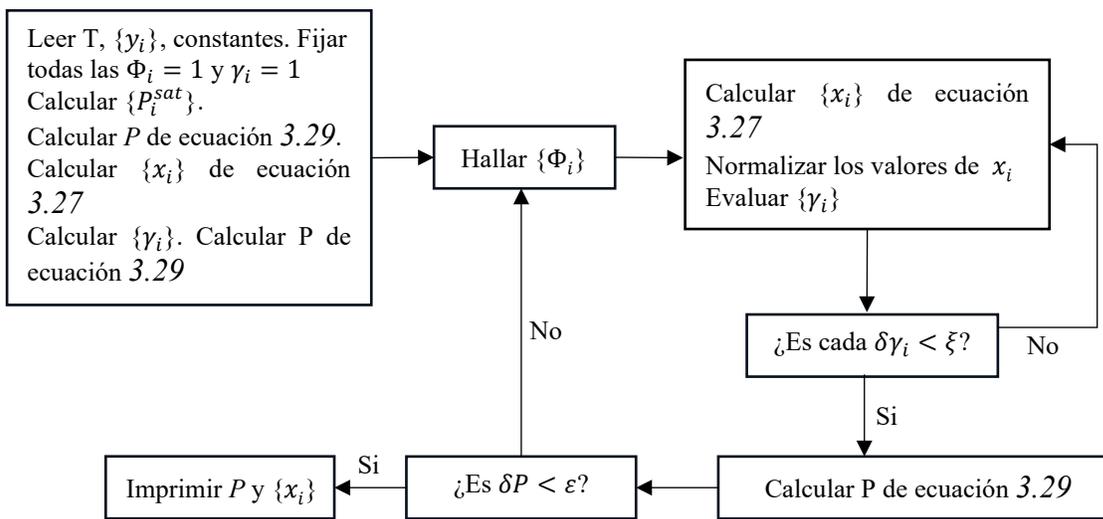
Flujograma 4.2 - Método de la bisección



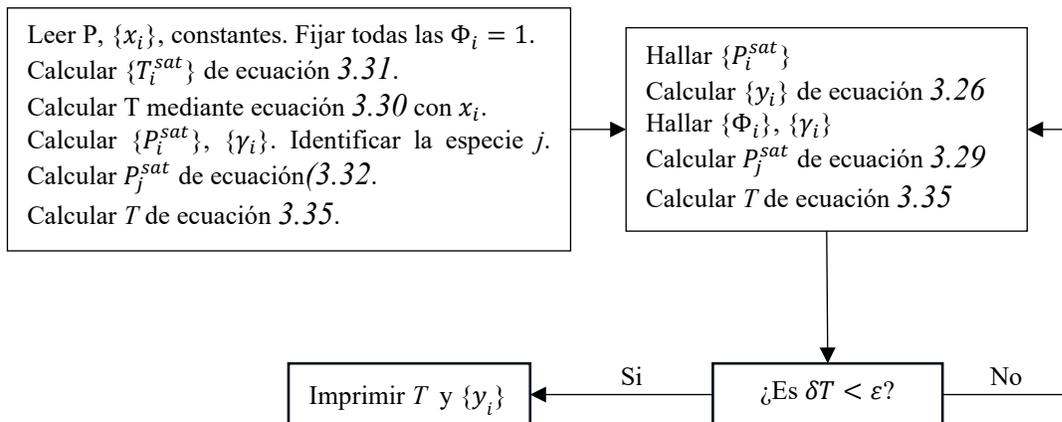
Flujograma 4.4 - Método de la bisección.



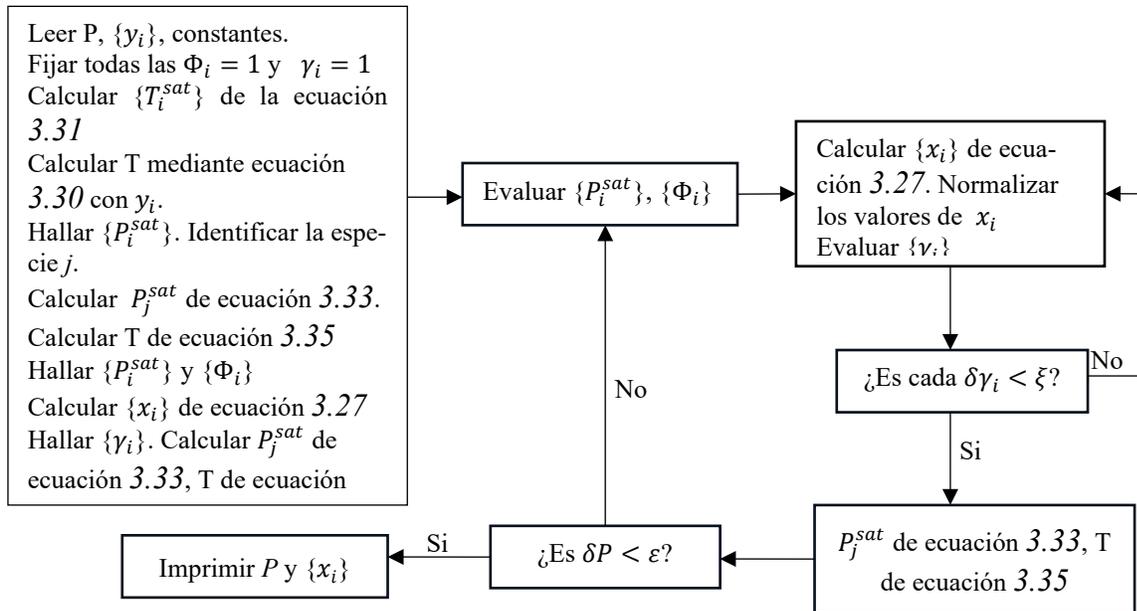
Flujograma 4.5 – Cálculo para BURBUJA P



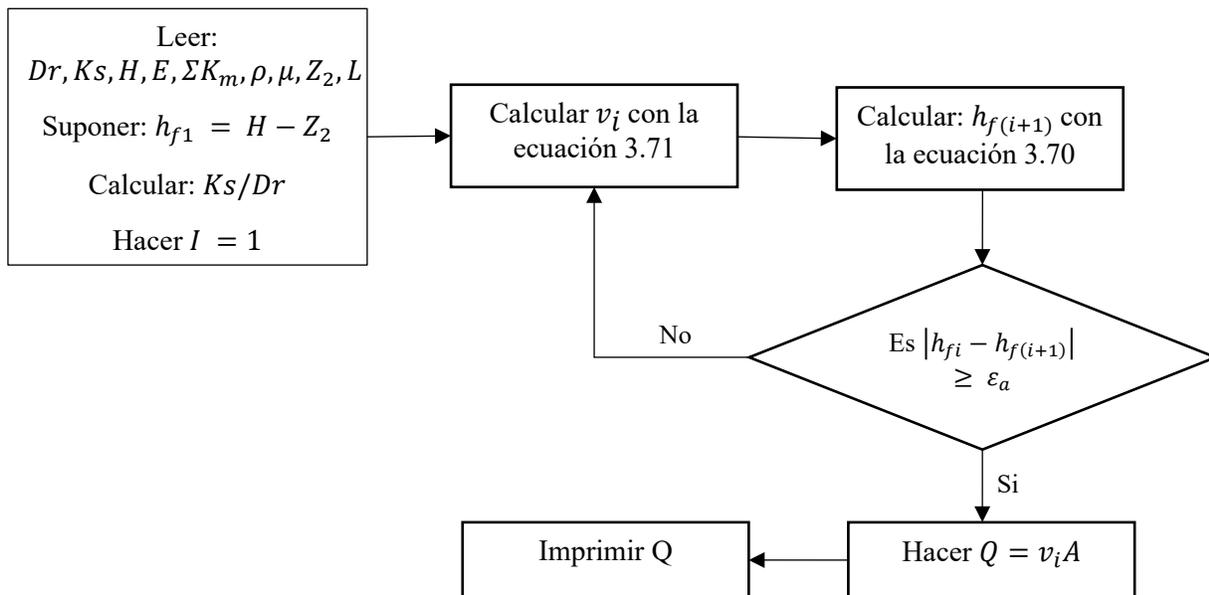
Flujograma 4.6 – Cálculo para ROCIO P



Flujograma 4.7 - Cálculo para BURBUJA T



Flujograma 4.8 - Cálculo para ROCIO T.



Flujograma 4.9 – Resolución de problema para comprobación de diseño de tuberías

4.4.2 Algoritmos

Algoritmo 4.1 – Pivoteo de Gauss

1. Definir la matriz aumentada
2. Seleccionar el pivote (s_i) de cada fila con mayor valor absoluto
3. Dividir el primer valor de cada fila entre su correspondiente pivote para obtener la relación $|a_{i1}|/s_i$.
4. Seleccionar el valor mayor de $|a_{i1}|/s_i$, y mover la fila que lo contiene a la fila número 1. El orden de los valores para s_i cambiará de acuerdo con este intercambio de filas.
5. Convertir en ceros la diagonal inferior, utilizando como pivote la fila 1 y obteniendo los multiplicadores convenientes para la eliminación de valores.
6. Repetir desde el paso tres partiendo el análisis desde la siguiente fila, el intercambio llevara la fila pivote a la fila 2 y así sucesivamente hasta completar la matriz triangular.
7. Obtener los valores de x_i mediante la ecuación 2.15.

Algoritmo 4.2 – Newton/Raphson extendido

1. Plantear las funciones en un vector columna
2. Obtener la matriz jacobiana de las funciones mediante sus derivadas parciales
3. Obtener los valores iniciales para iterar
4. Armar el sistema lineal según ecuación 2.19
5. Hacer $x = x_0$ y resolver el sistema lineal para $[\delta]$ mediante, por ejemplo, pivoteo de Gauss
6. Evaluar el nuevo de x
7. Regresar al paso 5 y resolver el sistema con el nuevo valor de x , hasta logara convergencia.

Algoritmo 4.3 – Regresión lineal

1. Definir la matriz Z para los valores de la o las variables independientes
2. Definir el vector columna para los valores de la variable dependiente
3. Armar el sistema lineal según ecuación 2.32
4. Resolver el sistema para el vector columna de parámetros, aplicando cualquier método para sistemas lineales.
5. Evaluar la suma de cuadrados y el error con ecuación 2.41
6. Obtener el coeficiente de correlación R^2 mediante ecuación 2.40

Algoritmo 4.4 – Regresión no lineal

1. Definir la matriz Z con las derivadas parciales de la función respecto a los parámetros a estimar.
2. Definir el vector columna de diferencias entre los valores observados de y y los obtenidos por el modelo.
3. Definir los valores iniciales de los parámetros y resolver el sistema de la ecuación 2.43 según método de la matriz inversa.
4. Obtener $\{\Delta A\}$ y determinar el nuevo valor de los parámetros mediante ecuación 2.47
5. Repetir al paso 3 hasta lograr convergencia.

Algoritmo 4.5 – Propiedades termodinámicas (modelo problema 1)

1. Plantear el camino termodinámico
2. Seleccionar el modelo para el cálculo de propiedades
3. Definir propiedades conocidas (T_c, P_c, ω, T_n)
4. Definir las condiciones de operación, así como las condiciones de referencia (T_0, P_0, H_0, S_0).
 - 4.1 Como P_0 es la presión de saturación a T_0 y no se conocen las constantes Antoine (según enunciado de problemas), es necesario utilizar la ecuación 3.10.
 - 4.2 Realizar el sistema lineal con (T_c, P_c) y (T_n, P_n). Llamar a la función GAUSSLINES () y resolver para las incógnitas.
 - 4.3 Definir la función $P_0 = f(T_0)$ según ecuación 3.10 y calcular P_0
5. Calcular todas las propiedades reducidas
6. Determinar la entalpía y entropía de vaporización mediante la función HEVAP () .
7. Calcular las propiedades residuales a las condiciones de referencia mediante las funciones HRB () y SRB () .
8. Evaluar la integral para entalpía y entropía del gas ideal mediante las funciones HCPI () y SCPI () .
9. Evaluar las propiedades residuales en las condiciones de operación, mediante correlaciones generalizadas.
 - 9.1 Si no se tiene valores exactos para T_r y P_r , utilizar la función INTER_DOBLE () para realizar una interpolación doble.
 - 9.2 Evaluar las propiedades residuales con las funciones HRG () , SRG () y ZGEN ()
10. Calcular las propiedades requeridas y mostrar los resultados.

Algoritmo 4.6 – Coeficiente de fugacidad

1. Seleccionar el modelo para el cálculo del coeficiente de fugacidad
2. Definir las propiedades críticas de las especies en la mezcla
3. Determinar las propiedades críticas de mezcla, así como las propiedades reducidas.
4. Calcular los coeficientes virales B mediante la ecuación 3.21.
 - 4.1 Calcular B^0 y B^1 mediante la función $BTR()$ para cada especie y las interacciones entre estas.
 - 4.2 Calcular δ_{ik} y δ_{ij}
5. Determinar los coeficientes de fugacidad para cada especie en la mezcla y mostrar.

Algoritmo 4.7 – BURBUJA P

1. Establecer T y $\{x_i\}$.
2. Definir el modelo para calcular $\{\gamma_i\}$
3. Definir propiedades críticas de las especies
4. Definir las constantes para la ecuación de Antoine
5. Hacer $\Phi_i = 1$
6. Calcular $\{P_i^{sat}\}$ mediante la función ANTOINE () y $\{\gamma_i\}$ mediante el modelo seleccionado del paso 2.
7. Calcular P mediante la ecuación 3.28
8. Calcular $\{y_i\}$ mediante ecuación 3.26
9. Hallar $\{\Phi_i\}$ mediante ecuación 3.24
 - 9.1 Evaluar $\hat{\phi}_i$ mediante función PHIB ()
 - 9.2 Evaluar ϕ_i^{sat} mediante la función PHIB() con $P = P^{sat}$ y $y = 1$
10. Calcular P mediante ecuación 3.28
11. ¿Es $\delta P < \varepsilon$? Si es afirmativo, pasar al paso 12, de lo contrario regresar al paso 8
12. Imprimir P y $\{y_i\}$

Algoritmo 4.8 – BURBUJA T

1. Establecer P y $\{x_i\}$.
2. Definir el modelo para calcular $\{\gamma_i\}$
3. Definir propiedades críticas de las especies
4. Definir las constantes para la ecuación de Antoine

Continúa...

Algoritmo 4.8 – BURBUJA T (Continuación)

5. Hacer $\Phi_i = 1$
6. Calcular $\{T_i^{sat}\}$ mediante ecuación 3.31. Calcular T con ecuación 3.30 y x_i
7. Calcular $\{P_i^{sat}\}$ mediante la ecuación función ANTOINE () y determinar $\{\gamma_i\}$ según el modelo del paso 2. Identificar la especie j .
8. Calcular P_j^{sat} de ecuación 3.32. Calcular T de ecuación 3.35
9. Hallar $\{P_i^{sat}\}$
10. Calcular $\{y_i\}$ de ecuación 3.26
11. Hallar $\{\Phi_i\}$ mediante ecuación 3.24
 - 11.1 Evaluar $\hat{\phi}_i$ mediante función PHIB ()
 - 11.2 Evaluar ϕ_i^{sat} mediante la función PHIB() con $P = P^{sat}$ y $y = 1$
12. Determinar $\{\gamma_i\}$ según el modelo del paso 2
13. Calcular P_j^{sat} de ecuación 3.32. Calcular T de ecuación 3.35
14. ¿Es $\delta T < \varepsilon$? Si es afirmativo pasar al paso 15, de lo contrario regresar al paso 9
15. Imprimir T y $\{y_i\}$

Algoritmo 4.9 – ROCIO T

1. Establecer T y $\{y_i\}$.
2. Definir el modelo para calcular $\{\gamma_i\}$
3. Definir propiedades críticas de las especies
4. Definir las constantes para la ecuación de Antoine
5. Hacer $\Phi_i = 1$ y $\gamma_i = 1$
6. Calcular $\{T_i^{sat}\}$ de la ecuación 3.31
7. Calcular T mediante ecuación 3.30 con y_i .
8. Hallar $\{P_i^{sat}\}$ mediante la función ANTOINE (). Identificar la especie j .
9. Calcular P_j^{sat} de ecuación 3.33.
10. Calcular T de ecuación 3.35
11. Hallar $\{P_i^{sat}\}$ con la función ANTOINE () y $\{\Phi_i\}$ con PHIB ()
12. Calcular $\{x_i\}$ de ecuación 3.27
13. Hallar $\{\gamma_i\}$ según el modelo del paso 2. Calcular P_j^{sat} de ecuación 3.27, T de ecuación 3.35
14. Hallar $\{P_i^{sat}\}$ con la función ANTOINE () y $\{\Phi_i\}$ con PHIB ()

Continúa...

Algoritmo 4.9 – ROCIO T (Continuación)

15. Calcular $\{x_i\}$ de ecuación 3.27 y normalizarlos.
16. Hallar $\{\gamma_i\}$ según el modelo del paso 2.
17. ¿Es cada $\delta\gamma_i < \xi$? Si es verdadero, pasar al paso 18, de lo contrario volver al paso 15
18. Calcular P_j^{sat} de ecuación 3.33, T de ecuación 3.35
19. ¿Es $\delta P < \varepsilon$? Si es verdadero pasar al paso 20, de lo contrario volver al paso 14
20. Imprimir T y $\{y_i\}$

Algoritmo 4.10 – ROCIO P

1. Establecer T y $\{x_i\}$.
2. Definir el modelo para calcular $\{\gamma_i\}$
3. Definir propiedades críticas de las especies
4. Definir las constantes para la ecuación de Antoine
5. Hacer $\Phi_i = 1$
6. Calcular $\{T_i^{sat}\}$ mediante ecuación 3.31. Calcular T con ecuación 3.30 y x_i
7. Calcular $\{P_i^{sat}\}$ mediante la ecuación función ANTOINE () y determinar $\{\gamma_i\}$ según el modelo del paso 2. Identificar la especie j.
8. Calcular P_j^{sat} de ecuación 3.32. Calcular T de ecuación 3.35
9. Hallar $\{P_i^{sat}\}$
10. Calcular $\{y_i\}$ de ecuación 3.26
11. Hallar $\{\Phi_i\}$ mediante ecuación 3.24
 - 11.3 Evaluar $\hat{\phi}_i$ mediante función PHIB ()
 - 11.4 Evaluar ϕ_i^{sat} mediante la función PHIB() con $P = P^{sat}$ y $y = 1$
12. Determinar $\{\gamma_i\}$ según el modelo del paso 2
13. Calcular P_j^{sat} de ecuación 3.32. Calcular T de ecuación 3.35
14. ¿Es $\delta T < \varepsilon$? Si es afirmativo pasar al paso 15, de lo contrario regresar al paso 9
15. Imprimir P y $\{y_i\}$

Algoritmo 4.11 – Concentraciones en equilibrio

1. Definir las condiciones de operación
2. Establecer los compuestos y coeficientes estequiométricos
3. Establecer las propiedades y constantes de las especies
4. Establecer las fracciones en función del grado de avance según ecuación 3.48
5. Identificar el modelo para K (gas real o ideal)
6. Calcular la o las constantes de equilibrio para el sistema, utilizar la función $KEQ()$
7. Resolver el modelo para la coordenada de reacción y calcular las fracciones molares del paso 4
8. Imprimir los valores de y_i

Algoritmo 4.12 – Constante de equilibrio químico ($KEQ()$)

//Aplicable tanto a reacciones simples como múltiples

1. Definir las condiciones de operación
2. Establecer los coeficientes estequiométricos con su respectivo signo
3. Establecer las constantes para C_p de los compuestos
4. Establecer los valores para H_0 y G_0 de referencia
5. Calcular los delta de las constantes para C_p
6. Calcular H y G de reacción a las condiciones dadas
7. Calcular K mediante la ecuación 3.42
 - 7.1 Determinar K_0 mediante ecuación 3.43
 - 7.2 Determinar K_1 mediante ecuación 3.44
 - 7.3 Calcular las integrales mediante las funciones $HDCPI()$ y $SDCPI()$
 - 7.4 Calcular K_2 mediante ecuación 3.45
8. Imprimir los valores de K

Algoritmo 4.13 – Análisis de datos cinéticos

1. Postular el modelo de la ley de velocidad según los modelos de las ecuaciones 3.52 y 3.53.
2. Seleccionar el tipo de reactor y el balance molar. Aplicación de la ecuación 3.54 para reactor intermitente
3. Procesar los datos en términos de la variable medida, esta puede ser N_A , C_A o P_A . El balance molar puede ser reescrito en términos de la variable medida.
4. Buscar simplificaciones, como puede ser que uno de los reactivos este en exceso o que la fracción mol de uno de los reactivos en fase gas sea pequeña.
5. Aplicar cualquiera o todos de los siguientes métodos de análisis para datos cinéticos
 - 5.1 Análisis diferencial. La ecuación 3.56 permite obtener el orden de reacción y la constante k por medio de una regresión lineal de $\ln(-dC_A/dt)$ contra $\ln C_A$. Para esto:
 - 5.1.1 Obtener $(-dC_A/dt)$ mediante métodos gráficos, derivadas finitas o mediante la obtención de un polinomio y su posterior derivada.
 - 5.1.2 Graficar $\ln(-dC_A/dt)$ contra $\ln C_A$, hacer un análisis de regresión lineal y obtener la pendiente (orden de reacción) y k .
 - 5.2 Método integral. Consiste en integral la ecuación 3.55 asumiendo valores para α .
 - 5.2.1 Reordenar la ecuación integrada de tal forma que $C_A = f(t)$.
 - 5.2.2 Graficar esta función. Si este grafico es lineal, el orden asumido es correcto y se puede obtener el orden de reacción y k por regresión lineal.
 - 5.2.3 Si el grafico no es lineal, asumir un nuevo orden y regresar al paso 5.2.1.
 - 5.2.4 Si ya se ha supuesto un ordenes de 1, 2 o 3 y no dan una línea recta, proseguir a regresión no lineal
 - 5.3 Regresión no lineal. Aplicar los métodos adecuados para obtener la regresión no lineal de los parámetros del modelo cinético.
6. Analizar el modelo de ley de velocidad e identificar el mejor ajuste. Para esto, es necesario calcular el coeficiente de correlación para cada modelo seleccionado.

Algoritmo 4.14 – Método McCabe-Thiele

1. Construir el diagrama de equilibrio x - y aplicando el concepto de volatilidad relativa de la ecuación 3.69.
2. Trazar verticales en el gráfico de equilibrio para x_D , x_F y x_B que corten a la curva de equilibrio
3. Localizar la línea de alimentación, previamente calculando q según el estado de la alimentación y la ecuación 3.72
4. Trazar la línea de operación de rectificación haciendo que y sea igual al intercepto $x_D/(R_D + 1)$ de la ecuación 3.71 y uniéndola con el punto (x_D, x_D) .
5. Trazar la línea de agotamiento que pasa por el punto (x_D, x_D) y la intercepción de la línea de rectificación con la de alimentación.
6. Tazar los escalones paso a paso, partiendo de la composición x_D . Se supondrá que el primer plato corresponde al condensador total.
7. Identificar al plato de alimentación como aquel triangulo que tiene un vértice en la línea de rectificación y otro en la de agotamiento.

4.4.3 Pseudocodigos

a) Métodos numéricos

Pseudocódigo 1 – BISEC()

```
FUNCION r = BISEC(fx,xl,xu,e)
  MIENTRAS (fx(xl)*f(xu)>0)
    IMPRIMIR "No cumple con el criterio f(xl)*f(xu)<0"
    IMPRIMIR "Introducir el nuevo valor inicial inferior xl"
    LEER xl
    IMPRIMIR "Introducir el nuevo valor inicial superior xu"
    LEER xu
  FIN MIENTRAS

  HACER xr = (xu+xl)/2
  DEFINIR xrant = 0
  DEFINIR iteración =1
  LLAMAR a función err(xr,xant) y asignar a variable dif

  MIENTRAS (dif > e)
    DEFINIR condición = fx(xl)*f(xu)
    SI (consicion < 0) ENTONCES
      HACER xu = xr
    FIN SI
    SI (consicion > 0) ENTONCES
      HACER xl = xr
    FIN SI
    SI (consicion == 0) ENTONCES
      PARAR;
    FIN SI

    HACER xrant = xr
    HACER xr = (xu+xl)/2
    HACER iteracion = iteracion + 1

    LLAMAR a función err(xr,xant) y asignar a variable dif
  FIN MIENTRAS
  HACER r = xr
  RETORNAR r
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 2 – FALSAPOS()

```
FUNCION r = FALSAPOS(fx,xl,xu,e)
  MIENTRAS (fx(xl)*f(xu)>0)
    IMPRIMIR "No cumple con el criterio f(xl)*f(xu)<0"
    IMPRIMIR "Introducir en nuevo valor inicial inferior xl"
    LEER xl
    IMPRIMIR "Introducir en nuevo valor inicial superior xu"
    LEER xu
  FIN MIENTRAS
  HACER xr = (fx(xu)*(xl-xu))/(fx(xl)-fx(xu))
  DEFINIR xrant = 0
  DEFINIR iteración =1
  LLAMAR a función err(xr,xant) y asignar a variable dif
```

Continua...

Pseudocódigo 2 – FALSAPOS() (Continuacion)

```
MIENTRAS (dif > e)
  DEFINIR condición = fx(xl)*f(xu)
  SI (consicion < 0) ENTONCES
    HACER xu = xr
  FIN SI
  SI (consicion > 0) ENTONCES
    HACER xl = xr
  FIN SI
  SI (consicion == 0) ENTONCES
    PARAR;
  FIN SI

  HACER xrant = xr
  HACER xr = (fx(xu)*(xl-xu)/(fx(xl)-fx(xu)))
  HACER iteracion = iteracion + 1

  LLAMAR a función err(xr,xant) y asignar a variable dif
FIN MIENTRAS
HACER r = xr
RETORNAR r
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 3 – NEWGRAPH()

```
FUNCION r = NEWGRAPH(fx,x0,e)
  DETERMINAR df/dx y asignar a variable dfx

  DEFINIR iteracion =1
  HACER xant = x0
  HACER xi = xant - (fx(xant)/dfx(xant))
  LLAMAR a funcion err(xi,xant) y asignar a variable dif
  MIENTRAS (dif > e)
    HACER xant = xi
    HACER xi = xant - (fx(xant)/dfx(xant))
    LLAMAR a función err(xi,xant) y asignar a variable dif
  FIN MIENTRAS
  HACER r = XR; RETORNAR r
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 4 – SECANTE()

```
FUNCION r = SECANTE(fx,x1,x0,e)
  HACER xi = x0
  HACER xant = x1
  HACER xpos = xi - ((fx(xi)*(xant-xi))/(fx(xant)-fx(xi)))
  DEFINIR iteracion = 1

  LLAMAR a función err(xpos,xant) y asignar a variable dif
  MIENTRAS (dif > e)
    HACER xi = x0
    HACER xant = x1
    HACER xpos = xi - ((fx(xi)*(xant-xi))/(fx(xant)-fx(xi)))
    HACER iteracion = iteracion + 1
    LLAMAR a función err(xpos,xant) y asignar a variable dif
  FIN MIENTRAS
  HACER r = xpos
  RETORNAR r
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 5 – NOLINEAL()

```
FUNCION sol = NOLINEAL(x0, fun, jac)
  HACER x = x0
  OBTENER numero de columnas de jac(x) y ASIGNAR a var
  DIMENSIONAR a m como matriz de var filas por (var + 1) columnas

  DEFINIR iteracion = 1
  DEFINIR dif = 1

  MIENTRAS
    HACER jacCopy = jac(x)
    HACER f = fun(x)

    PARA i = 1;1;var
      PARA j = 1;1;(var + 1)
        SI (j == var + 1) ENTONCES
          m(i,j) = -f(i,1)
        SINO
          m(i,j) = jacCopy(i,j)
        FIN SI
      FIN PARA
    FIN PARA
    LLAMAR a función GAUSSLINE(m) y ASIGNAR a sigma
    HACER xant = x
    HACER x = x + sigma'
    LLAMAR a función err(x,xant) y asignar a variable dif
  FIN MIENTRAS
  HACER sol = x
  RETORNAR sol
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 6 – GAUSSLINE()

```
FUNCION x = GAUSSLINE (m)
  OBTENER numero de filas de m y ASIGNAR a fil
  OBTENER numero de columnas de m y ASIGNAR a col

  DIMENSIONAR a s como matriz de fil filas por 1 columna
  DIMENSIONAR a as como matriz de fil filas por 1 columna
  DIMENSIONAR a x como matriz de fil filas por 1 columna

  DEFINIR ii = 1

  MIENTRAS (ii <= (col -2))
    SI (ii = 1) ENTONCES
      PARA i = ii;1;fil
        s(i,1) = m(i,1)
        PARA j = 2;1;(col-1)
          SI (m(i,j)>s(i,1)) ENTONCES
            s(i,1) = m(i,j)
          FIN SI
        FIN PARA
      FIN PARA
    FIN SI

    PARA i = 1;1;fil
      SI (i > ii) ENTONCES
        as(i,1) = abs(m(i,ii))/s(i,1)
      SINO
        as(i,1) = 0
      FIN SI
    FIN PARA

    DEFINIR valor = s(ii,1)
    DEFINIR fila = ii

    PARA i = ii;1;(fila-1)
      SI (as(i+1,1) > valor) ENTONCES
        valor = as(i+1,1)
        fila = i + 1
      FIN SI
    FIN PARA

    SI (fila <> ii) ENTONCES
      PARA k = 1;1;col
        mcopy = m(ii,k)
        m(ii,k) = m(fila,k)
        m(fila,k) = mcopy
      FIN PARA
      scopy = s(ii,1)
      s(ii,1) = s(fila,1)
      s(fila,1) = scopy
    FIN SI

    PARA k = 1;1;fila
      SI (k <> ii) ENTONCES
        DEFINIR mul = m(k,ii)/m(ii,ii)
```

Continúa...

Pseudocódigo 6 – GAUSSLINE() (Continuación)

```
        PARA jj = 1;1;(fil-1)
            PARA z = 1;1;col
                SI (jj+1 == k) ENTONCES
                    m(jj+1,z) = m(jj+1,z)=mul*m(ii,z)
                FIN SI
            FIN PARA
        FIN PARA
    FIN SI
FIN PARA

HACER ii = ii + 1

FIN MIENTRAS

DEFINIR suma = 0

PARA i = fil;-1;1
    PARA j = i+1;1;fil
        suma = suma + m(i,j)*x(j,i)
    FIN PARA
    x(i,1) = (1/m(i,i))*(m(i,col)-suma)
FIN PARA
RETORNAR x
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 7 – SIMPSOM13()

```
FUNCION integ = SIMPSOM13 (mxy,xi,xf,h)
    OBTENER numero de filas de mxy y ASIGNAR a datos
    HACER h = abs(xf-xi)/(datos-1)
    DEFINIR sumpar = 0
    DEFINIR sumimpar = 0

    PARA i = 2;1;(datos-1)
        ASIGNAR a mod el modulo de i/2
        SI (mod == 0) ENTONCES
            sumpar = sumpar + mxy(i,2)
        SINO
            sumimpar = sumimpar + mxy(i,2)
        FIN SI
    FIN PARA

    HACER integ = (h/3)*(mxy(1,1) + 4*sumimpar + 2*sumpar + mxy(datos,2))

    RETORNAR integ
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 8 – TRAPCOMP()

```
FUNCION integ = TRAPCOMP (mxy, xi, xf)
  OBTENER numero de filas de mxy y ASIGNAR a datos
  HACER h = abs(xf-xi)/(datos-1)
  DEFINIR suma = 0

  PARA i =2;1;(datos-1)
    suma = suma + mxy(i,2)
  FIN PARA

  HACER integ = (h/2) *(mxy(1,2) + 2*suma + m(datos,2))
  RETORNAR integ
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 9 – REGLINEAL()

```
FUNCION [coef, r2] = REGLINEAL(matz,maty,grado)
  OBTENER numero de filas de matz y ASIGNAR a zfila
  OBTENER numero de columnas de matz y ASIGNAR a zcol

  DIMENSIONAR a zcopy como matriz de zfila filas por (grado + 1) columna
  DIMENSIONAR a mata como matriz de (grado + 1) filas por 1 columna
  DIMENSIONAR a matzt como matriz de (grado + 1) filas por zfila columna

  PARA i = 1;1 zfila
    PARA j = 1;1;(grado+1)
      SI (j > 2) ENTONCES
        zcopy(i,j) = matz(i,2)^(j-1)
      SINO
        zcopy(i,j) = matz(i,2)
      FIN SI
    FIN PARA
  FIN PARA

  PARA i = 1;1;(gardo+1)
    PARA j = 1;1;zfila
      matzt(i,j) = zcopy(j,i)
    FIN PARA
  FIN PARA

  //Metodo de la matriz inversa
  HACER coef = ((matzt*zcopy)^-1)*(matzt*maty)

  DEFINIR suma = 0
  PARA i = 1;1;xfila
    suma = suma + maty(i,1)
  FIN PARA

  HACER med = suma/zfila

  DEFINIR st = 0
  PARA i = 1;1;zfila
    st = st +(maty(i,1)-med)^2
  FIN PARA

  DEFINIR sumal = 0
```

Continúa...

Pseudocódigo 9 – REGLINEAL() (Continuación)

```
PARA i = 1;1;zfila
    DEFINIR suma2 = 0
        PARA j = 1;1;(grado+1)
            suma2 = suma2 + (coef(j)*szopy(i,j))
        FIN PARA
    suma1 = suma1 + (maty(i,1)-suma2)^2
FIN PARA

HACER sr = suma1
HACER r2 = (st-sr)/st

RETORNAR coef
RETORNAR r2
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 10- REG_NO_LINEAL()

```
FUNCION [p, r] = REG_NO_LINEAL(m,p0,f,df)
    OBTENER el numero de fila de m y ASIGNAR a n
    OBTENER el numero de columnas de p0 y ASIGNAR a var
    DIMENSIONAR a z como una matriz de n filas por var columnas
    DIMENSIONAR a a como una matriz de 1 fila por var columnas

    HACER a = p0
    HACER criterio = false (variable buleana)
    HACER iteracion = 1

    MIENTRAS (criterio <> true)
        PARA i = 1:1:var
            PARA j = 1:1:n
                HACER derMat = df(m(j,1), a)
                HACER z(j,i) = derMat(i,1)
            FIN PARA
        FIN PARA

        //Obteniendo matrez D de diferencias
        PARA i = 1:1:n
            HACER d(i,1) = m(i,2) - f(m(i,1), a)
        FIN PARA

        //Obteniendo parámetros de la iteracion i
        OBTENER la transpuesta de z y asignar a zt
        HACER aAnt = a
        HACER da = ((zt*z)^-1)*(zt*d) //Método de la matriz transpuesta

        OBTENER transpuesta de da y ASIGNAR a dat
        HACER a = aAnt + dat //Nuevo valor para a

        HACER criterio = true
        PARA i = 1:1:var
            LLAMAR a err(a(i), aAnt(i)) y ASIGNAR a dif
            HACER matErr(iteracion, 1) = iteracion
            HACER matErr(iteracion, i+1) = dif
```

Continúa...

Pseudocódigo 10 - REG_NO_LINEAL() (Continuación)

```

        SI (dif <= 0.00005)
            HACER estado = true
        SINO
            HACER estado = false
        FIN SI

        HACER criterio = criterio && estado
    FIN PARA

    HACER iteracion = iteracion + 1
FIN MIENTRAS

//Calculo de la media de los datos
HACER suma = 0
PARA i = 1:1:n
    HACER suma = suma + m(i, 2)
FIN PARA
HACER med = suma/n

//Calculo de St y Sr
HACER st = 0
PARA i = 1:1:n
    HACER st = st + (m(i,2) - med)^2
FIN PARA

HACER sr = 0
PARA I = 1:1:n
    HACER sr = sr + (m(i,2)-f(m(i,1), a))^2
FIN PARA

RETORNAR p = a
RETORNAR r = (st - sr)/st

    LLAMAR a graficoerror(matErr)
FIN FUNCION

```

Pseudocódigo 11 - INTER_LINEAL()

```

FUNCIÓN IntLineal = INTE_LINEAL (m, vr)
    DEFINIR n = número de filas de m
    DEFINIR f = número de columnas de vr
    DEFINIR mr = matriz de ceros con f filas y 2 columnas
    PARA i = 1; 1; n-1
        PARA y = 1; 1; f
            SI (m (i,1) <= vr(y) Y vr(y) <= m(i+1,1)) ENTONCES
                HACER mr (y,1) = vr(y)
                HACER mr (y,2) = m(i,2) + (m(i+1,2) - m(i,2)) / (m(i+1,1) - m(i,1)) * (vr(y) -
m(i,1))
            FIN SI
            SI (i == 1 Y vr(y) <= m(i,1)) ENTONCES
                HACER mr (y,1) = vr(y)
                HACER mr (y,2) = m(i,2) + (m(i+1,2) -
m(i,2)) / (m(i+1,1) - m(i,1)) * (vr(y) - m(i,1))
            FIN SI

```

Continúa...

Pseudocódigo 11 – INTER_LINEAL() (Continuación)

```

        SI (i == n-1 Y vr(y) <= m(i+1,1)) ENTONCES
            HACER mr (y,1) = vr(y)
            HACER mr (y,2) = m(i,2) + (m(i+1,2) - m(i,2)) / (m(i+1,1) - m(i,1)) * (vr(y) -
m(i,1))
        FIN SI
            HACER y = y+1
        FIN PARA
    HACER i = i + 1
    FIN PARA
    IMPRIMIR mr
FIN FUNCIÓN

```

Pseudocódigo 12 – INTER_CUADRADA()

```

FUNCIÓN IntCuadrada = INTER_CUADRADA (m, vr)
    DEFINIR n = número de filas de m
    DEFINIR f = número de columnas de vr
    DEFINIR mr = matriz de ceros con f filas y 2 columnas
        SI n > 2
            PARA i = 1; 1; n-2
                HACER b0 = m(i,2)
                HACER b1 = (m(i+1,2) - m(i,2)) / (m(i+1,1) - m(i,1))
                HACER b21 = (m(i+2,2) - m(i+1,2)) / (m(i+2,1) - m(i+1,1))
                HACER b22 = (m(i+1,2) - m(i,2)) / (m(i+1,1) - m(i+2,1))
                HACER b23 = m(i+2,1) - m(i,1)
                HACER b2 = (b21 - b22) / b23
                PARA i = 1; 1; f
                    SI (m(i,1) <= vr(y) Y vr(y) <= m(i+2,1)) ENTONCES
                        HACER mr(y,1) = vr(y)
                        HACER mr(y,2) = b0 + b1 * (vr(y) - m(i,1)) +
m(i+1,1)
                                b2 * (vr(y) - m(i,1)) * (vr(y) -
m(i+1,1))
                    FIN SI
                    SI (i == 1 Y vr(y) <= m(i,1)) ENTONCES
                        HACER mr(y,1) = vr(y)
                        HACER mr(y,2) = b0 + b1 * (vr(y) - m(i,1)) +
m(i+1,1)
                                b2 * (vr(y) - m(i,1)) * (vr(y) -
m(i+1,1))
                    FIN SI
                    SI (i == n-2 Y vr(y) >= m(i,1)) ENTONCES
                        HACER mr(y,1) = vr(y)
                        HACER mr(y,2) = b0 + b1 * (vr(y) - m(i,1)) +
m(i+1,1)
                                b2 * (vr(y) - m(i,1)) * (vr(y) -
m(i+1,1))
                    FIN SI
                HACER y = y + 1
            FIN PARA
        FIN PARA
    IMPRIMIR "Los pares ordenados problema son: "
    RETORNAR mr
FIN FUNCIÓN

```

Pseudocódigo 13 – INTER_NEWTON()

```
FUNCION Newton = INTER_NEWTON (m, vr)
  DEFINIR f = número de columnas del vector vr
  DEFINIR n = número de filas de la matriz m
  DEFINIR mp = zeros(n, n+1)
  PARA i = 1;1;n
    HACER mp(i,1) = m(i,1)
    HACER mp(i,2) = m(i,2)
  FIN PARA

  DENIFNIR z = 1
  DEFINIR X = variable utilizada en un polinomio
  PARA y = 1;1;n
    HACER y = y + 1
    PARA i = y-1;1;n
      HACER k = (i-1*z)
      HACER mp(i,y) = (mp(i,y-1) - mp(i-1,y-1)) / (mp(i,1) - mp(k,1))
      HACER i = i+1
    FIN PARA
  HACER z = z + 1
  FIN PARA
  DEFINIR y = 2
  DEFINIR it = 1
  DEFINIR new = mp(1,2)
  PARA i = 2;1;n
    HACER it = it*(x-mp(i-1,1))
    HACER y = y+1
    HACER new = new+(mp(i,y)*it)
    HACER i = i+1
  FIN PARA

  DEFINIR mr = matriz de ceros de 2 columnas por f filas
  PARA i = 1;1;f
    HACER mr(i,1) = vr(i)
    HACER mr(i,2) = al resultado de evaluar el polinomio New
    sustituyendo el valor vr (i) en lugar de la variable x.
  FIN PARA
  RETORNAR mr
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 14 – INTER_LAGRANGE()

```
FUNCION Lagrange = INTER_LAGRANGE (m, vr)
  DEFINIR n = número de filas que tiene la matriz m
  DEFINIR lx = Matriz de una columna y n número de filas
  DEFINIR x = variable polinomial
  PARA i = 1;1;n
    PARA j = 1;1;n
      SI (j < > i) ENTONCES
        HACER lx(i,1) = lx(i,1) * (x-m(j,1)) / (m(i,1) - m(j,1))
      FIN SI
    HACER j = j + 1
  FIN PARA
  HACER i = i+1
  FIN PARA
```

Continúa...

Pseudocódigo 14 – INTER_LAGRANGE() (Continuación)

```

DEFINIR rvdv = 0
  PARA i = 1;1;n
    HACER rvdv = rvdv+lx(i,1)*m(i,2)
  FIN PARA

DEFINIR r = número de columnas que contiene el vector vr
DEFINIR tr = Matriz de CEROS de 2 columnas y r número filas
PARA i = 1;1;r
  HACER tr(i,1) = vr(i)
  HACER tr(i,2) = Resultado de evaluar x = vr(i) en el polinomio
rvdv
FIN PARA
RETORNAR tr
FIN FUNCIÓN

```

Pseudocódigo 15 – DER_CENTRADA()

```

FUNCIÓN derivada = DERIVADA_CENTRADA (m, vr)
  DEFINIR r = número de columnas que tiene el vector vr
  DEFINIR md = Matriz de CEROS de 2 columnas y r número de filas.
  DEFINIR ff = Vector de CEROS de r número de columnas
  LLAMAR a la función PASO(m) y asignar el valor a la variable h
  PARA a = 1; 1; r
    HACER md(a,1) = vr(a)
    LLAMAR a la función VECTOR(vr, h, 1) y asignarlo a la variable f
    LLAMAR a la función INTER_LAGRANGE(m, fT) y asignarla a la variable ff
    HACER x = 4
    HACER md(a,2) = (-ff(x+2,2)+8*ff(x+1,2)-8*ff(x-1,2)+ff(x-2,2))/(12*h)
  FIN PARA
  RETORNAR md
FIN FUNCIÓN

```

Pseudocódigo 16 – DER_ADELANTE()

```

FUNCIÓN derivada = DERIVADA_ADELANTE (m, vr)
  DEFINIR r = número de columnas del vector vr
  DEFINIR md = matriz de CEROS de dos columnas y r filas
  DEFINIR f = Vector de CEROS de 7 columnas
  LLAMAR a la función PASO(m) y ASIGNAR el valor a la variable h
  PARA a = 1;1;n
    LLAMAR a la función VECTOR(vr, h, 2) y asignarlo a la variable f
    LLAMAR a la función INTER_LAGRANGE(m, fT) y asignarla a la variable ff
    HACER x = 1
    HACER md(a,2) = (-ff(x+2,2)+4*ff(x+1,2)-3*ff(x,2))/(2*h)
  FIN PARA
  RETORNAR md
FIN FUNCIÓN

```

Pseudocódigo 17 – DER_ATRAS()

```

FUNCION derivada = DERIVADA_ATRAS (m, vr)
  DEFINIR r = número de columnas del vector vr
  DEFINIR md = matriz de CEROS de dos columnas y r filas
  LLAMAR a la función PASO(m) y asignar valor a la variable h
  PARA a = 1;1;n
    LLAMAR a la función VECTOR(vr, h, 3) y asignarlo a la variable f
    LLAMAR a la función INTER_LAGRANGE (m, fT) y asignarla a la variable ff
    HACER x = 1
    HACER md (a, 2) = (3*ff(x, 2) - 4*ff(x-1, 2) + ff(x-2, 2)) / (2*h)
  FIN PARA
  RETORNAR md
FIN FUNCION

```

b) Termodinámica química**Pseudocódigo 18 – ZCAL()**

```

FUNCION z = ZCAL(tr, pr, w, ecu, fase)
  //Asignación de parámetros según EoS
  LLAMAR a función PEOS() y asignar a vector [atr, sigma, eps, omega, psi, zc]

  //Cálculo de beta y q
  HACER zbeta = omega*pr/tr
  HACER q = (psi*atr)/(omega*tr)

  //Selección de cálculo según fase
  SI (fase == 1) ENTONCES //Vapor
    HACER fz = -z+1+zbeta-q*zbeta*
      ((z-zbeta)/((z+eps*zbeta)(z+sigma*zbeta)))
    LLAMAR a función NEWRAPH(fz, 1, 0.0005) y asignar resultado a z
  //Puede ser otro método para raíces
  SINO SI (fase == 2) ENTONCES //Líquido
    HACER fz = -z+zbeta+(z+eps*zbeta)*(z+sigma*zbeta)*
      ((1+zbeta-1)/(q*zbeta))
    LLAMAR a función NEWRAPH(fz, zbeta, 0.0005) y asignar resultado a z
  //Puede ser otro método para raíces
  FIN SI
  RETORNAR r
FIN FUNCION

```

Pseudocódigo 19 – HRZ()

```

FUNCION hrz = HRZ(z, tr, pr, w, ecu) //Devuelve Hr/RT
  //Asignación de parámetros según EoS
  LLAMAR a función PEOS() y asignar a vector [atr, sigma, eps, omega, psi, zc]

  //Asignando valor de la derivada dlna(Tr)/dLn(Tr)
  SI (ecu == 1) ENTONCES
    HACER datr = -0.5
  SINO SI (ecu == 2) ENTONCES
    HACER datr = (0.48+1.574*w-0.176*w2)*(tr/atr)2

```

Continúa...

Pseudocódigo 19 – HRZ() (Continuación)

```
SINO SI (ecu == 3) ENTONCES
    HACER datr = (0.374664+1.5422*w-0.26992*w^2)*(tr/atr)^2
FIN SI

//Cálculo de beta y q
HACER zbeta = omega*pr/tr
HACER q = (psi*atr)/(omega*tr)
//Calculo de I
SI (sigma <> eps) ENTONCES
    HACER I = (1/(sigma-eps))*ln((z+sigma*zbeta)/(z+eps*zbeta))
SINO SI (sigma == eps) ENTONCES
    HACER I = zbeta/(z+eps*zbeta)
FIN SI

HACER hrz = z-1+(datr-1)*q*I
RETORNAR hrz
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 20 – SRZ()

```
FUNCION hrz = SRZ (z, tr, pr, w, ecu)
    //Asignación de parámetros según EoS
    LLAMAR a función PEOS() y asignar a vector [atr, sigma, eps, omega, psi,
zc]

    //Asignando valor de la derivada dlna(Tr)/dLn(Tr)
    SI (ecu == 1) ENTONCES
        HACER datr = -0.5
    SINO SI (ecu == 2) ENTONCES
        HACER datr = (0.48+1.574*w-0.176*w^2)*(tr/atr)^2
    SINO SI (ecu == 3) ENTONCES
        HACER datr = (0.374664+1.5422*w-0.26992*w^2)*(tr/atr)^2
    FIN SI

    //Cálculo de beta y q
    HACER zbeta = omega*pr/tr
    HACER q = (psi*atr)/(omega*tr)
    //Calculo de I
    SI (sigma <> eps) ENTONCES
        HACER I = (1/(sigma-eps))*ln((z+sigma*zbeta)/(z+eps*zbeta))
    SINO SI (sigma == eps) ENTONCES
        HACER I = zbeta/(z+eps*zbeta)
    FIN SI
    HACER srz = ln(z-zbeta)+datr*q*I
    RETORNAR hrz
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 21 – PEOS()

```
FUNCION [atr, sigma, eps, omega, psi, zc] = PEOS(tr,w,ecu)
//Asignación de parámetros según modelo de EoS
SI (ecu == 1) ENTONCES//RW
    HACER atr = tr^-0.5
    HACER sigma = 1
    HACER eps = 0
    HACER omega = 0.08664
    HACER psi = 0.42748
    HACER zc = 1/3
SINO SI (ecu == 2) ENTONCES//SRW
    HACER atr = (1+(0.48+1.574*w-0.176*w^2)*(1-(tr^0.5)))^2
    HACER sigma = 1
    HACER eps = 0
    HACER omega = 0.08664
    HACER psi = 0.42748
    HACER zc = 1/3
SINO SI (ecu == 3) ENTONCES//PR
    HACER atr = (1+(0.37464+1.5422*w-0.26992*w^2)*(1-(tr^0.5)))^2
    HACER sigma = 2.41421
    HACER eps = -0.41421
    HACER omega = 0.0773
    HACER psi = 0.45724
    HACER zc = 0.20740
FIN SI
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 22 – HRB()

```
FUNCION hrb = HRB(tr,pr,w)
    LLAMAR a funcion BTR(tr) y asignar a vector [b0,b1,db0,db1]
    HACER hrb = pr*(b0-tr*db0+w*(b1-tr*db1))
    MOSTRAR hrb
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 23 – SRB()

```
FUNCION srb = SRB(tr,pr,w)
    LLAMAR a funcion BTR(tr) y asignar a vector [b0,b1,db0,db1]
    HACER srb = -pr*(db0+w*db1)
    MOSTRAR srb
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 24 – BTR()

```
FUNCION [b0,b1,db0,db1] = BTR(tr)
    b0=0.083-(0.422/tr^1.6)
    b1=0.139-(0.172/tr^4.2)
    db0=0.675/tr^2.6
    db1=0.722/tr^5.2
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 25 – HRG()

```
FUNCION hrg = HRG(hr0,hr1,w)
  hrg = hr0+w*hr1
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 26 – SRG()

```
FUNCION srg = SRG(hr0,hr1,w)
  srg = sr0+w*sr1
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 27 – ZGEN()

```
FUNCION z = ZGEN(hr0,hr1,w)
  z = zr0+w*zr1
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 28 – HCPI()

```
FUNCION hcpi = HCPI(ti,tf,a,b,c,d)
  //Definición de la función para Cp
  FUNCION cph = CPH(t)
    HACER cph = a + b +c*t^2 + d*t^-2
  FIN FUNCION

  hcpi = intg (ti,tf,CPH)//Funcion intg es propia Scilab para integrar
  RETORNAR hcpi
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 29 – SCPI()

```
FUNCION scpi = SCPI(ti,tf,a,b,c,d)
  //Definición de la función para Cp
  FUNCION cps = CPS(t)
    HACER cps= (a/t) + b +c*t + d*t^-3
  FIN FUNCION

  scpi = intg (ti,tf,CPS)//Funcion intg es propia Scilab para integrar
  RETORNAR hcpi
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 30 – HEVAP()

```
FUNCION hlv = HEVAP (trn,trf,pc)
  HACER hn = 1.092*(ln(pc)-1.013)/(0.93-trn)

  SI (0.57 < trn O trn < 0.71) ENTONCES
    n = 0.74*trn - 0.116
  SINO SI () ENTONCES
    n= 0.3
  SINO SI () ENTONCES
    n = 0.41
  FIN SI

  HACER hlv = h *((1 - trf)/(1 - trn))^n
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 31 – PHIB()

```
FUNCION fug = PHIB(t,p,y,tc,pc,vc,zc,w)
  OBTENER numero de columnas de y y ASIGNAR a ncomp
  DIMENSIONAR a tcij, pcij, vcij, zcij, wij, bij como matrices de ncomp
  filas por ncomp columna

  //Calculo de las propiedades cruzadas
  PARA i = 1:1:ncomp
    PARA j = 1:1:ncomp
      SI (j == i) ENTONCES
        HACER tcij(i,j)=tc(1,i)
        HACER wij(i,j)=w(1,i)
        HACER zcij(i,j)=zc(1,i)
        HACER vcij(i,j)=vc(1,i)
        HACER pcij(i,j)=pc(1,i)
      SINO
        HACER tcij(i,j)=(tc(1,i)*tc(1,j))^0.5;
        HACER wij(i,j)=(w(1,i)+w(1,j))/2;
        HACER zcij(i,j)=(zc(1,i)+zc(1,j))/2;
        HACER
        vcij(i,j)=(((vc(1,i)^(1/3))+vc(1,j)^(1/3)))/2)^3
        HACER pcij(i,j)=zcij(i,j)*83.14*tcij(i,j)/vcij(i,j)
      FIN SI
    FIN ARA
  FIN PARA

  //Calculo de los coeficientes viriales
  PARA i = 1:1:ncomp
    PARA j = 1:1:ncomp
      HACER trij = t/tcij(i,j)
      LLAMAR a funcion BTR(trij) y asignar a vector [b0, b1]
      HACER coefb = b0+wij(i,j)*b1
      HACER bij(i,j) = (83.14*tcij(i,j)/pcij(i,j))*coefb
    FIN PARA
  FIN PARA

  //Calculo de los coeficientes de fugacidad
  PARA k = 1:1:ncomp
    DEFINIR suma =0
```

Continúa...

Pseudocódigo 31 – PHIB() (Continuación)

```
    PARA i = 1:1:ncomp
        HACER sigik = 2*bij(i,k)-bij(i,i)-bij(k,k)
        PARA j=1:1:ncomp
            HACER sigij = 2*bij(i,j)-bij(i,i)-bij(j,j)
            HACER suma = suma + y(1,i)*y(1,j)*(2*sigik-sigij)
        FIN PARA
    FIN PARA
    HACER fug (k,1) =
        exp((p/(83.14*t))*(bij(k,k)+0.5*suma))
FIN PARA
RETORNAR fug
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 32 – ANTOINE()

```
FUNCION psat = ANTOINE(a,b,c,t)//T en K
    HACER psat = exp(a-b/(c+t-273.15))
    RETORNAR psat
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 33 – WILSON()

```
FUNCION coefact = WILSON(t,x,v,a)
    OBTENER numero de columnas de x y ASIGNAR a ncomp

    //Calculo de parámetros. R en cal/mol K
    PARA i = 1:1:ncomp
        PARA j = 1:1:ncomp
            SI (i <> j) ENTONCES
                HACER A(i,j) = (v(j)/v(i))*exp(-a(i)/(1.9872*t))
            SINO
                HACER A(i,j) = 1
            FIN SI
        FIN PARA
    FIN PARA

    //Calculo del coeficiente de actividad
    PARA i = 1:1:ncomp
        sumal = 0
        PARA j=1:1:ncomp
            sumal = sumal + x(j)*A(i,j)
        FIN PARA

        suma2 = 0
        PARA k =1:1:ncomp
            suma3 = 0
            PARA j = 1:1:ncomp
                suma3 = suma3 + x(j)*A(k,j)
            FIN PARA
            suma2 = suma2 + (x(k)*A(k,i)/suma3)
        FIN PARA
        HACER lny(i) = 1- ln(sumal)-suma2
    FIN PARA

    HACER coefact = exp(lny); RETORNAR coefact; FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 34 – VANLAAR()

```

FUNCION coefact = VANLAAR(a,x)
  HACER coefact(1,1)=exp(a(1,1)*(1+(a(1,1)*x(1,1))/(a(1,2)*x(1,2))))
  HACER coefact(1,2)=exp(a(1,2)*(1+(a(1,2)*x(1,2))/(a(1,1)*x(1,1))))
  RETORNAR coefact
FIN FUNCION

```

Pseudocódigo 35 – MARGULES()

```

FUNCION coefact = MARGULES(a,x)
  HACER coefact(1,1)=exp(a(1)*(1+(a(1)*x(1)/a(2)*x(2)))^(-2))
  HACER coefact(1,2)=exp(a(2)*(1+(a(2)*x(2)/a(1)*x(1)))^(-2))
  RETORNAR coefact
FIN FUNCION

```

Pseudocódigo 36 – BUEBUJAP()

```

FUNCION [p,y] = BURBUJAP(t,x,modelo)

  LLAMAR funcion datos(modelo) y asignar a vector
[opc,vi,aij,ctn1,ctn2,tc,pc,vc,zc,w]

  HACER phi = [1,1]

  //Calculo de Psat en bar (1/100)
  LLAMAR a funcion PSAT(ctn1(1), ctn1(2), ctn1(3),t) y ASIGNAR a
psat(1)/100
  LLAMAR a funcion PSAT(ctn2(1), ctn2(2), ctn2(3),t) y ASIGNAR a
psat(2)/100

  SI (opc == 1) ENTONCES
    LLAMAR a funcion WILSON (t,x,vi,aij) y asignar a act
  SINO SI (opc == 2) ENTONCES
    LLAMAR a funcion VANLAAR (aij,x) y asignar a act
  SINO SI (opc == 3) ENTONCES
    LLAMAR a funcion MARGULES (aij,x) y asignar a act
  FIN SI

  HACER dif = 1
  HACER iteracion = 1

  HACER pit = (x(1)*act(1)*psat(1)/phi(1)) +
(x(2)*act(2)*psat(2)/phi(2))
  HACER yit(1,1) = x(1)*act(1)*psat(1)/(phi(1)*pit)
  HACER yit(1,2) = x(2)*act(2)*psat(2)/(phi(2)*pit)

  HACER mgraf(1,1) = iteracion
  HACER mgraf(1,2) = dif

  MIENTRAS (dif > 0.0005)
    //Calculo de PHI = phi/phisat
    SI (modelo == 1) ENTONCES
      LLAMAR a funcion PHIB(t,pit,yit,tc,pc,vc,zc,w) y asignar a phii

```

Continúa...

Pseudocódigo 36 – BUEBUJAP() (Continuación)

```
        PARA i=1;1;2
            phisat(i) = PHIB(t,psat(i),1,tc(i),pc(i),vc(i),zc(i),w(i))
            phi(i) = phii(i)/phisat(i)
        FIN PARA
    FIN SI

    //Calculo de P
    pitant = piy
    HACER pit = (x(1)*act(1)*psat(1)/phi(1)) +
(x(2)*act(2)*psat(2)/phi(2))
    //Calculo de {yi}
    HACER yit(1,1) = x(1)*act(1)*psat(1)/(phi(1)*pit)
    HACER yit(1,2) = x(2)*act(2)*psat(2)/(phi(2)*pit)

    LLAMAR a funcion err(pit,pitant) y asignar a dif
    HACER iteracion = iteracion +1

    HACER mgraf(iteracion,1) = iteracion
    HACER mgraf(iteracion,2) = dif
FIN MIENTRAS
IMPRIMIR "¿Desea mostrar gráfico de convergencia?"
IMPRIMIR "1. SI"
IMPRIMIR "2. NO"
LEER opcGraf

SI (opcGraf == 1) ENTONCES
    LLAMAR a funcion graficoerror(mgraf)
FIN SI

RETORNAR p = pit*100 //Mostrando en kPa
RETORNAR y = yit
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 37 – ROCIOP()

```
FUNCION [p,x] = ROCIOP(t,y,modelo)

    LLAMAR funcion datos(modelo) y asignar a vector
    [opc,vi,aij,ctn1,ctn2,tc,pc,vc,zc,w]

    HACER phi = [1,1]
    HACER act = [1,1]
    //Calculo de Psat en bar (1/100)
    LLAMAR a funcion PSAT(ctn1(1), ctn1(2), ctn1(3),t)/100 y ASIGNAR a
    psat(1)
    LLAMAR a funcion PSAT(ctn2(1), ctn2(2), ctn2(3),t)/100 y ASIGNAR a
    psat(2)

    HACER pit = 1/((y(1)*phi(1)/(act(1)*psat(1))) +
    (y(1)*phi(1)/(act(1)*psat(1))))
    HACER xit(1,1) = (y(1)*phi(1)*pit)/(act(1)*psat(1))
    HACER xit(1,2) = (y(2)*phi(2)*pit)/(act(2)*psat(2))
```

Continúa...

Pseudocódigo 37 – ROCIOP() (Continuación)

```
SI (opc == 1) ENTONCES
    LLAMAR a funcion WILSON (t,xit,vi,aij) y asignar a act
SINO SI (opc == 2) ENTONCES
    LLAMAR a funcion VANLAAR (aij,xit) y asignar a act
SINO SI (opc == 3) ENTONCES
    LLAMAR a funcion MARGULES (aij,xit) y asignar a act
FIN SI

HACER pitAnt = pit
HACER pit = 1/((y(1)*phi(1)/(act(1)*psat(1)))+
              (y(1)*phi(1)/(act(1)*psat(1))))

LLAMAR a funcion err(pit,pitAnt) y ASIGNAR a dif
HACER iteracion = 1
HACER mgraf(1,1) = iteracion
HACER mgraf(1,2) = dif

MIENTRAS (dif > 0.0005)
    SI (modelo == 1) ENTONCES
        LLAMAR a funcion PHIB(t,pit,y,tc,pc,vc,zc,w) y asignar a phii
        PARA i=1;1;2
            phisat(i) = PHIB(t,psat(i),1,tc(i),pc(i),vc(i),zc(i),w(i))
            phi(i) = phi(i)/phisat(i)
        FIN PARA
    FIN SI

    HACER dif1 = 1; dif2 = 1
    HACER it = 1

    MIENTRAS (dif1 > 0.0005 Y dif2 > 0.0005)
        HACER xit(1,1) = (y(1)*phi(1)*pit)/(act(1)*psat(1))
        HACER xit(1,2) = (y(2)*phi(2)*pit)/(act(2)*psat(2))

        //Normalizando valores
        HACER xit(1,1) = xit(1,1)/(xit(1,1)+xit(1,2))
        HACER xit(1,2) = xit(1,2)/(xit(1,1)+xit(1,2))

        HACER actAnt = act
        SI (opc == 1) ENTONCES
            LLAMAR a funcion WILSON (t,xit,vi,aij) y asignar a act
        SINO SI (opc == 2) ENTONCES
            LLAMAR a funcion VANLAAR (aij,xit) y asignar a act
        SINO SI (opc == 3) ENTONCES
            LLAMAR a funcion MARGULES (aij,xit) y asignar a act
        FIN SI

        LLAMAR a funcion err(act(1),actAnt(1)) y ASIGNAR a dif1
        LLAMAR a funcion err(act(2),actAnt(2)) y ASIGNAR a dif2

        HACER it = it + 1
    FIN IENTRAS

HACER pitAnt = pit
HACER pit = 1/((y(1)*phi(1)/(act(1)*psat(1)))+
              (y(1)*phi(1)/(act(1)*psat(1))))
```

Continúa...

Pseudocódigo 37 – ROCIOP() (Continuación)

```
LLAMAR a funcion err(pit,pitAnt) y ASIGNAR a dif
HACER iteracion = iteracion + 1

FIN MIENTRAS

HACER mgraf(iteracion,1) = iteracion
HACER mgraf(iteracion,2) = dif

IMPRIMIR "¿Desea mostrar gráfico de convergencia?"
IMPRIMIR "1. SI"
IMPRIMIR "2. NO"
LEER opcGraf

SI (opcGraf == 1) ENTONCES
    LLAMAR a funcion graficoerror(mgraf)
FIN SI

RETORNAR p = pit*100
RETORNAR x = xit
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 38 – BURBUJAT()

```
FUNCION [t,y] = BURBUJAT(p,x,modelo)
    LLAMAR funcion datos(modelo) y asignar a vector
    [opc,vi,aij,ctn1,ctn2,tc,pc,vc,zc,w]

    HACER phi = [1,1]

    HACER tsat(1) = (ctn1(2)/(ctn1(1)-ln(p))-ctn1(3))+273.15
    HACER tsat(2) = (ctn2(2)/(ctn2(1)-ln(p))-ctn2(3))+273.15

    HACER tit = x(1)*tsat(1)+x(2)*tsat(2)

    LLAMAR a funcion PSAT(ctn1(1), ctn1(2), ctn1(3),t) y ASIGNAR a psat(1)
    LLAMAR a funcion PSAT(ctn2(1), ctn2(2), ctn2(3),t) y ASIGNAR a psat(2)

    SI (opc == 1) ENTONCES
        LLAMAR a funcion WILSON (tit,x,vi,aij) y asignar a act
    SINO SI (opc == 2) ENTONCES
        LLAMAR a funcion VANLAAR (aij,x) y asignar a act
    SINO SI (opc == 3) ENTONCES
        LLAMAR a funcion MARGULES (aij,x) y asignar a act
    FIN SI

    //Seleccionando a especie 1 como j;
    HACER j = 1
    HACER psatj = p/(((x(1)*act(1)/phi(1))*(psat(1)/psat(j)))+
        ((x(2)*act(2)/phi(2))*(psat(2)/psat(j))))

    HACER titAnt = tit
    HACER tit = (ctn1(2)/(ctn1(1)-ln(psatj))-ctn1(3))+273.15
    LLAMAR a funcion err(tit,titAnt) y ASIGNAR a dif
    HACER iteracion = 1
```

Continúa...

Pseudocódigo 38 – BURBUJAT() (Continuación)

```
HACER mgraf(1,1) = iteracion
HACER mgraf(1,2) = dif

MIENTRAS (dif > 0.0005)
    LLAMAR a funcion PSAT(ctn1(1), ctn1(2), ctn1(3), t) y ASIGNAR a
    psat(1)
    LLAMAR a funcion PSAT(ctn2(1), ctn2(2), ctn2(3), t) y ASIGNAR a
    psat(2)

    HACER yit(1,1) = x(1)*act(1)*psat(1)/(phi(1)*p)
    HACER yit(1,2) = x(2)*act(2)*psat(2)/(phi(2)*p)

    SI (modelo == 1) ENTONCES
        LLAMAR a funcion PHIB(tit,p/100,yit,tc,pc,vc,zc,w) y asignar a
        phii
        PARA i=1;1;2
            phisat(i) = PHIB(tit,psat(i)/100,1,tc(i),pc(i),vc(i),zc(i),w(i))
            phi(i) = phi(i)/phisat(i)
        FIN PARA
        FIN SI

        SI (opc == 1) ENTONCES
            LLAMAR a funcion WILSON (tit,x,vi,aij) y asignar a act
        SINO SI (opc == 2) ENTONCES
            LLAMAR a funcion VANLAAR (aij,x) y asignar a act
        SINO SI (opc == 3) ENTONCES
            LLAMAR a funcion MARGULES (aij,x) y asignar a act
        FIN SI

        HACER psatj = p/(((x(1)*act(1)/phi(1))*(psat(1)/psat(j)))+
            ((x(2)*act(2)/phi(2))*(psat(2)/psat(j))))
        HACER titAnt = tit
        HACER tit = (ctn1(2)/(ctn1(1)-ln(psatj))-ctn1(3))+273.15

        LLAMAR a funcion err(tit,titAnt) y ASIGNAR a dif

        HACER iteracion = iteracion + 1

        HACER mgrafiteracion1,1) = iteracion
        HACER mgraf(iteracion,2) = dif
    FIN MIENTRAS

    IMPRIMIR "¿Desea mostrar gráfico de convergencia?"
    IMPRIMIR "1. SI"
    IMPRIMIR "2. NO"
    LEER opcGraf

    SI (opcGraf == 1) ENTONCES
        LLAMAR a funcion graficoerror(mgraf)
    FIN SI

    RETORNAR t = tit
    RETORNAR y = yit
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 39 – ROCIOT()

```
FUNCION [t, x] = ROCIOT(p, y, modelo)

    LLAMAR funcion datos(modelo) y asignar a vector
    [opc, vi, aij, ctn1, ctn2, tc, pc, vc, zc, w]

    HACER phi = [1, 1]
    HACER act = [1, 1]

    HACER tsat(1) = (ctn1(2)/(ctn1(1)-ln(p))-ctn1(3))+273.15
    HACER tsat(2) = (ctn2(2)/(ctn2(1)-ln(p))-ctn2(3))+273.15

    HACER tit = x(1)*tsat(1)+x(2)*tsat(2)

    LLAMAR a funcion PSAT(ctn1(1), ctn1(2), ctn1(3), t)/100 y ASIGNAR a
    psat(1)
    LLAMAR a funcion PSAT(ctn2(1), ctn2(2), ctn2(3), t)/100 y ASIGNAR a
    psat(2)

    //Seleccionaao la especie j
    HACER j = 1
    HACER psatj = p*((y(1)*phi(1)/act(1))*(psat(j)/psat(1))
        + (y(2)*phi(2)/act(2))*(psat(j)/psat(2)))
    HACER tit = (ctn1(2)/(ctn1(1)-ln(psatj))-ctn1(3))+273.15

    LLAMAR a funcion PSAT(ctn1(1), ctn1(2), ctn1(3), t) y ASIGNAR a psat(1)
    LLAMAR a funcion PSAT(ctn2(1), ctn2(2), ctn2(3), t) y ASIGNAR a psat(2)

    HACER xit(1,1)=(y(1)*phi(1)*p)/(act(1)*psat(1))
    HACER xit(1,2)=(y(2)*phi(2)*p)/(act(2)*psat(2))

    actAnt = act
    SI (opc == 1) ENTONCES
        LLAMAR a funcion WILSON (tit,xit,vi,aij) y asignar a act
    SINO SI (opc == 2) ENTONCES
        LLAMAR a funcion VANLAAR (aij,xit) y asignar a act
    SINO SI (opc == 3) ENTONCES
        LLAMAR a funcion MARGULES (aij,xit) y asignar a act
    FIN SI

    HACER psatj = p*((y(1)*phi(1)/act(1))*(psat(j)/psat(1))+
        (y(2)*phi(2)/act(2))*(psat(j)/psat(2)))

    HACER titAnt = tit
    HACER tit = (ctn1(2)/(ctn1(1)-ln(psatj))-ctn1(3))+273.15
    LLAMAR a funcion err(tit,titAnt) y ASIGNAR a dif

    HACER iteracion = 1

    HACER mgraf(iteracion, 1) = iteracion
    HACER mgraf(iteracion, 2) = dif

    SI (modelo == 1) ENTONCES
        LLAMAR a funcion PHIB(tit,p/100,y,tc,pc,vc,zc,w) y asignar a phii
```

Continúa...

Pseudocódigo 39 – ROCIOT() (Continuación)

```
    PARA i=1;1;2
        phisat(i) =
PHIB(tit,psat(i)/100,1,tc(i),pc(i),vc(i),zc(i),w(i))
        phi(i) = phi(i)/phisat(i)
    FIN PARA
FIN SI

HACER xit(1,1)=(y(1)*phi(1)*p)/(act(1)*psat(1))
HACER xit(1,2)=(y(2)*phi(2)*p)/(act(2)*psat(2))

HACER actAnt = act
SI (opc == 1) ENTONCES
    LLAMAR a funcion WILSON (tit,xit,vi,aij) y asignar a act
SINO SI (opc == 2) ENTONCES
    LLAMAR a funcion VANLAAR (aij,xit) y asignar a act
SINO SI (opc == 3) ENTONCES
    LLAMAR a funcion MARGULES (aij,xit) y asignar a act
FIN SI
HACER psatj = p*((y(1)*phi(1)/act(1))*(psat(j)/psat(1))+
                (y(2)*phi(2)/act(2))*(psat(j)/psat(2)))

HACER titAnt = tit
HACER tit = (ctn1(2)/(ctn1(1)-ln(psatj))-ctn1(3))+273.15
LLAMAR a funcion err(tit,titAnt) y ASIGNAR a dif
HACER iteracion = iteracion + 1

HACER mgraf(iteracion, 1) = iteracion
HACER mgraf(iteracion,2) = dif
HACER it = 1

MIENTRAS (dif > 0.0005)
LLAMAR a funcion PSAT(ctn1(1), ctn1(2), ctn1(3),t) y ASIGNAR a psat(1)
LLAMAR a funcion PSAT(ctn2(1), ctn2(2), ctn2(3),t) y ASIGNAR a psat(2)

SI (modelo == 1) ENTONCES
    LLAMAR a funcion PHIB(tit,p/100,y,tc,pc,vc,zc,w) y asignar a phii
    PARA i=1;1;2
        phisat(i) =
PHIB(tit,psat(i)/100,1,tc(i),pc(i),vc(i),zc(i),w(i))
        phi(i) = phi(i)/phisat(i)
    FIN PARA
FIN SI

    LLAMAR a funcion err(act(1),actAnt(1)) y ASIGNAR a dif1
    LLAMAR a funcion err(act(2),actAnt(2)) y ASIGNAR a dif2

MIENTRAS (dif1 > 0.0005 Y dif2 > 0.0005)
    HACER xit(1,1) = (y(1)*phi(1)*pit)/(act(1)*psat(1))
    HACER xit(1,2) = (y(2)*phi(2)*pit)/(act(2)*psat(2))

    //Normalizando valores
    HACER xit(1,1) = xit(1,1)/(xit(1,1)+xit(1,2))
HACER xit(1,2) = xit(1,2)/(xit(1,1)+xit(1,2))
```

Continúa...

Pseudocódigo 39 – ROCIOT() (Continuación)

```
HACER actAnt = act
SI (opc == 1) ENTONCES
    LLAMAR a funcion WILSON (tit,xit,vi,aij) y asignar a
act
    SINO SI (opc == 2) ENTONCES
        LLAMAR a funcion VANLAAR (aij,xit) y asignar a act
    SINO SI (opc == 3) ENTONCES
        LLAMAR a funcion MARGULES (aij,xit) y asignar a act
    FIN SI

    LLAMAR a funcion err(act(1),actAnt(1)) y ASIGNAR a dif1
    LLAMAR a funcion err(act(2),actAnt(2)) y ASIGNAR a dif2

    HACER it = it + 1;
FIN MIENTRAS

HACER psatj = p*((y(1)*phi(1)/act(1))*(psat(j)/psat(1))+
                (y(2)*phi(2)/act(2))*(psat(j)/psat(2)))
HACER titAnt = tit
HACER tit = (ctn1(2)/(ctn1(1)-ln(psatj))-ctn1(3))+273.15
LLAMAR a funcion err(tit,titAnt) y ASIGNAR a dif
HACER iteracion = iteracion + 1

HACER mgraf(iteracion, 1) = iteracion
HACER mgraf(iteracion,2) = dif
FIN MIENTRAS

IMPRIMIR "¿Desea mostrar gráfico de convergencia?"
IMPRIMIR "1. SI"
IMPRIMIR "2. NO"
LEER opcGraf

SI (opcGraf == 1) ENTONCES
    LLAMAR a funcion graficoerror(mgraf)
FIN SI

RETORNAR t = tit
RETORNAR x = xit
FIN FUNCION
```

c) Operaciones Unitarias

Pseudocódigo 40 – DESTILACION_MT ()

```

FUNCION DESTILACION_MT(alfa,x,rd,q)
  LLAMAR a GRAF_EQUILIBRIO(alfa)
  SI (q==1) ENTONCES
    HACER q = 0.9999 //Aproximacion a 1 para evitar errores
  FIN SI
  //Graficando linea para xf, xd, xb
  LLAMAR a plot([x(1),x(1)],[0,x(1)],'- -k')
  LLAMAR a plot([x(2),x(2)],[0,x(2)],'- -k')
  LLAMAR a plot([x(3),x(3)],[0,x(3)],'- -k')
  //Detereminando coordenadas de interceto de las linea de rectificaci3n
con alimentacion
  HACER ba = x(1)/(1-q)
  HACER br = x(2)/(rd+1)
  HACER mr = rd/(rd+1)
  HACER -q/(1-q)

  HACER xi = (ba-br)/(mr-ma)
  HACER yi = mr*xi+br

  HACER mag = (yi-x(3))/(xi-x(3))
  HACER bag = yi - mag*xi

  //Graficando linea de operaci3n
  LLAMAR a plot([x(1),xi],[x(1),yi],'- k')//Alimentacion
  LLAMAR a plot([x(2),xi],[x(2),yi],'- k')//Rectificacion
  LLAMAR a plot([x(3),xi],[x(3),yi],'- k')//Agotamiento

  //Construcci3n de platos
  HACER i = 1
  HACER platos (i,1) = x(2)
  HACER platos (i,2) = x(2)

  HACER i = 2
  HACER npr = 0//Contador de platos en rectificaci3n
  HACER npa = 0//Contador de platos en agotamiento

  MIENTRAS (platos(i-1,1) > x(3))
    HACER platos(i,1) = -platos(i-1,2)/(platos(i-1,2)*(alfa-1)-alfa)
    HACER platos(i,1) = platos(i-1,2)
    HACER (i+1,1) = platos(i,1)

    SI (platos(i,1) > xi) ENTONCES
      HACER platos(i+1,2) = mr*platos(i,1)+br
      HACER npr = npr + 1
    SINO
      HACER platos(i+1,2) = mga*platos(i,1) + bag
      HACER npa = npa + 1
    FIN SI

    HACER i = i + 2
  FIN MIENTRAS
  HACER nplatos = npr + npa //Total de platos
  LLAMAR a plot(platos(:,1), platos(:,2), '- k')
FIN FUNCION

```

Pseudocódigo 41 – GRAF_EQUILIBRIO()

```
FUNCION GRAF_EQUILIBRIO(alfa)
  HACER x = [0: 0.1: 1]T //Vector columna para fracciones x
  HACER yi = x

  PARA i = 1:1:11
    HACER y(i) = alfa*x(i)/(1 + (alfa-1)*x(i))
  FIN PARA

  LLAMAR a plot(x,y,'- k')
  LLAMAR a plot(x,yi,'- -k')
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 42 – MICKLEY()

```
FUNCION MICKLEY(fi,fo,tol,tfl,tog)
  HACER puntos = 10 //Puede ser cualquier valor
  HACER n = (tfl - tol)/puntos

  //Vector de temperaturas
  HACER tmat(i) = tol
  PARA i = 1:1:puntos
    HACER tmat(i+1) = tol + n*i
  FIN PARA

  //Grafico de la curva de equilibrio
  HACER to = 60
  HACER tf = 110
  HACER pos = 1

  PARA i = to:5:tf
    HACER th(pos,1)
    LLAMAR a function horner(fi,i) y ASIGNAR a th(pos,2)
    HACER pos = pos + 1
  FIN PARA
  LLAMAR a plot(th(:,1), th(:,2), '- k')

  //Grafico de la linea de operación
  HACER pos = 1
  PARA i = tol:n:tfl
    HACER op(:,1) = i
    LLAMAR a horner(fo,i) y ASIGNAR a op(pos,2)
    HACER pos = pos + 1
  FIN PARA
  LLAMAR a plot(op(:,1), op(:,2), '- r')

  //Grafico de la linea de unión
  PARA i = tol:n:tfl
    HACER p1 = [i, horner(fi,1)]
    HACER p2 = [i, horner(fo,1)]
    LLAMAR a plot([p1(1), p2(1)], [p1(2), p2(2)], '- -g')
  FIN PARA

  //Curva para T del gas
  HACER i = 1
  HACER grat(i,1) = tog
```

Continúa...

Pseudocódigo 42 – MICKLEY() (Continuación)

```
HACER grat(i,2) = op(i,2)

  PARA i = 1:1:puntos
    HACER m = (horner(fi, tmat(i)) - op(i,2))/(tmat(i) - grat(i,1))
    HACER grat(i+1, 1) = tmat(i) - ((horner(fi, tmat(i)) - op(i+1,
2))/m)
    HACER grat(i+1, 2) = op(i+1, 2)
  FIN PARA
  LLAMAR a plot(grat(:,1), grat(:,2). '-' )

//Trazado de line vertical de temperatura final
HACER tgf = grat(puntos+1, 1)
HACER hgf = grat(puntos +1, 2)
  LLAMAR a plot([tgf, tgf],[0, hgf],'- - k')
FIN FUNCION
```

d) Funciones auxiliares**Pseudocódigo 43 – Datos()**

```
FUNCION [opc,vi,aij,ctn1,ctn2,tc,pc,vc,zc,w] = Datos(modelo)
  IMPRIMIR "Seleccionar modelo para coeficiente de actividad"
  IMPRIMIR "1. WILSON"
  IMPRIMIR "2. VAN LAAR"
  IMPRIMIR "3. MARGULES"
  LEER opc

  SI (opc == 1) ENTONCES
    IMPRIMIR "Introducir vector fila de Vi en la forma [V1, V2]"
    LEER vi
    IMPRIMIR "Introducir vector fila de aij en la forma [a12, a21]"
    LEER aij
  SINO SI(opc == 2) ENTONCES
    IMPRIMIR "Introducir vector fila de Aij en la forma [A12, A21]"
    LEER aij
    HACER vi = 0
  SINO SI (opc == 3) ENTONCES
    IMPRIMIR "Introducir vector fila de Aij en la forma [A12, A21]"
    LEER aij
    HACER vi = 0
  FIN SI

  IMPRIMIR "CONSTANTES PARA ECUACION DE ANTOINE"
  IMPRIMIR "Introducir vector fila con las constantes para compuesto 1
[A B C]"
  LEER ctn1
  IMPRIMIR "Introducir vector fila con las constantes para compuesto 2
[A B C]"
  LEER ctn2

  SI (modelo == 1) ENTONCES
    IMPRIMIR "CONSTANTES CRITICAS DE LOS COMPUESTOS"
    IMPRIMIR "Introducir vector fila para Tc"
    LEER tc
    IMPRIMIR "Introducir vector fila para Pc"
```

Continúa...

Pseudocódigo 43 – Datos() (Continuación)

```
        LEER pc
        IMPRIMIR "Introducir vector fila para Vc"
        LEER vc
        IMPRIMIR "Introducir vector fila para Zc"
        LEER zc
        IMPRIMIR "Introducir vector fila para w (factor acentrico)"
        LEER w
    SINO
        HACER tc = 0; pc = 0; vc = 0; zc = 0; w = 0;
    FIN SI
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 44 – err()

```
FUNCION e = err(xi, xant)
    HACER e = abs((xi-xant)/xi)
    RETORNAR e
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 45 – graficoerror()

```
FUNCION graficoerror(m) //Valido únicamente en Scilab
    OBTENER el numero de columnas de m y ASIGNAR a col
    SI (col == 2) ENTONCES
        plot(m(:,1),m(:,2), 'o-')
    FIN SI

    SI (col > 2) ENTONCES
        PARA i=1;1;(col-1)
            plot2d(m(:,i),m(:,i+1), [i])
        FIN PARA
    FIN SI
FIN FUNCION
```

Pseudocódigo 46 – PASO()

```
FUCIÓN H = PASO (m)
    DEFINIR p = 0
    DEFINIR n = Número de filas de la columna m
    DEFINIR xd = 0
    PARA i = 1; 1; n-2
        HACER v1 = m(i,1)-m(i+1,1)
        HACER v2 = m(i+1,1)-m(i+2,1)
        HACER xd = v2
        SI (v1 == v2) ENTONCES
            HACER p = 2
            HACER i = i+1
        SINO
            HACER i = n-2
            HACER p = 3
        FIN SI
    FIN PARA
```

Continúa...

Pseudocódigo 46 – PASO() (Continuación)

```
SI (p == 2) ENTONCES
    HACER h = xd
SINO
    HACER h = 0.0005
FIN SI
RETORNAR h
FIN FUNCIÓN
```

Pseudocódigo 47 – VECTOR()

```
FUNCIÓN vec = VECTOR (a,h,y)
    DEFINIR f = vector de CEROS con 7 columnas
    SELECCIONAR y
    CASO 1 ( y = 1)
        PARA i = 1;1;7
            SI (i >= 5) ENTONCES
                HACER y = a+h*(i-4)
                HACER f(i) = y
            SINO
                HACER y = a-h*(4-i)
                HACER f(i) = y
            FIN SI
            HACER i=i+1
        FIN PARA
    CASO 2 (y = 2)
        PARA i = 1;1; 5
            HACER y = a+h*(i-1)
            HACER f(i) = y
            HACER i = i + 1
        FIN PARA
    CASO 3 (y = 3)
        PARA i = 1;1; 5
            HACER y = a-h*(5-i)
            HACER f(i) = y
            HACER i = i+1
        FIN PARA
    FIN SELECCIONAR
    RETORNAR f
FIN FUNCIÓN
```

CONCLUSIONES

Tras la aplicación del proceso investigativo, se han cumplido satisfactoriamente los objetivos planteados inicialmente. En este sentido, se ha identificado la importancia de la aplicación de metodologías para la resolución sistemática de problemas, así como el uso de herramientas numéricas y computacionales. Los siguientes puntos resaltan las conclusiones relevantes identificadas a lo largo de trabajo de investigación:

- La ingeniería Química es una de las ingenierías más versátiles, cuya aplicación se ve integrada en la mayoría de las aplicaciones industriales y científicas. Por lo tanto, es importante que los estudiantes de ingeniería química sean formados de manera general en estas áreas, así como hacerles de su conocimiento los distintos campos de especialización, actuales y futuros, a los que pueden optar.
- El planteamiento de metodologías para la resolución de problemas facilita los cálculos en la resolución de problemas. La metodología para la resolución de los problemas implementada en este trabajo de grado ha permitido comprender el problema desde una visión general, así como una visión específica del mismo. Gracias a ello, se ha evitado caer en el error de comenzar a resolver el problema sin conocer realmente qué se da y qué se requiere para este. Aunado a esto, es importante resaltar que el repaso de la teoría relacionada a cada problema facilita el modelaje matemático, así como las condiciones y asunciones que se pueden considerar.
- Los problemas seleccionados bajo los criterios ponderados han sido representativos dentro de cada asignatura, esto ha permitido que al resolver los problemas se puedan aplicar diferentes temáticas de cada asignatura y combinarlo con la de otras. Es claro que con el total de problemas seleccionados no se aborda toda la carrera de ingeniería química, sin embargo, con esto se sientan las bases para que los estudiantes puedan identificar la importancia de la resolución de problemas como aproximaciones a la realidad.
- El planteamiento de algoritmos y flujogramas facilitan la resolución de los problemas, muchas referencias bibliográficas proponen algoritmos para la resolución de problemas en temas específicos, lo que permite tener una visión específica del problema a resolver. Aquí es importante mencionar que, al estudiar una temática relacionada a un problema, se aborden distintas referencias bibliográficas con el fin de analizar el problema desde distintos puntos.

- Los métodos numéricos utilizados han resultado ser satisfactorios para obtener respuestas aproximadas. Muchos de estos métodos son iterativos para converger a una solución, por lo que es necesario asignar un error relativo que detenga el proceso. El error relativo porcentual aquí utilizado ha sido de 0.005%, para el cual se obtienen resultados que son comparables con otras herramientas de cálculo más avanzadas. Sin embargo, se ha identificado que algunos métodos numéricos tardan mucho o no convergen, principalmente para sistemas no lineales o regresiones no lineales, por lo que es preferible utilizar herramientas como Excel o la calculadora TI que trabajan con métodos más complejos como el Método del Gradiente Generalizado no lineal (GRG Nolinear por sus siglas Genrealized Reduced Gradient) utilizado por Solver en Excel.
- Una comparativa entre las herramientas computacionales ha permitido identificar que todas son muy útiles al momento de realizar los cálculos numéricos. Sin embargo, también presentan limitaciones al momento de su aplicación. Los siguientes puntos exponen la ventajas y desventajas de estas:
 - i. Scilab es una de las mejores y más versátiles herramientas utilizadas, al ser un lenguaje de alto nivel, se han realizado cálculos complejos (como grandes iteraciones) sin requerir más de 3 segundos. Además, la capacidad para realizar gráficos ha permitido representar sistemas de destilación, equilibrios materiales, curvas de error versus iteraciones, entre otros. Sin embargo, al ser un lenguaje de alto nivel, se requiere contar con capacidad de análisis de programación.
 - ii. La calculadora TI Nspire CX CAS es otra herramienta versátil, al igual que Scilab tiene su propio lenguaje de programación, lo que permite integrar programas que son ejecutados desde la consola. En comparativa con Scilab, esta calculadora puede resolver sistemas de ecuaciones (lineales o no lineales) más rápido y con menos comandos, esto es, la calculadora TI puede resolver sistemas mediante Solve y Scilab mediante fSolve, cuya última función requiere que las ecuaciones se integren previamente en un comando *function*. Por otra parte, la calculadora trabaja con lenguaje UnicodeMath, el cual facilita la programación de ciclos repetitivos. Sin embargo, si se trabaja con el dispositivo portátil esta puede presentar errores de convergencia debido al desbordamiento en la memoria interna, causada para la cantidad de iteraciones almacenadas.

- iii. En comparativa con las herramientas anteriores, Excel resulta ser muy útil para el análisis de datos estadísticos, como es el caso de regresiones (lineales y no lineales), ya que permite visualizar los datos mediante gráficos y analizarlos mediante funciones integradas. La aplicación de Solver y Buscar Objetivos ayudan a resolver sistemas de ecuaciones y a minimizar o maximizar funciones.
- El desarrollo previo de las funciones en las herramientas computacionales reduce el tiempo de cálculo, comparado con la resolución manual. Esto se evidencia al resolver problemas que requieren cálculos largos e iterativos, como es el caso del cálculo de fugacidad en mezclas o los puntos de rocío y burbuja en el equilibrio material. Debido a que las funciones han sido programadas con argumentos de entrada, estas son ejecutables desde consola y los resultados son retornados como valores puros, los cuales pueden ser asignados a una variable. Debido a lo anterior, estas funciones pueden trabajar en conjunto para desarrollar un solo programa que retorne resultados específicos, como es el caso de las funciones desarrolladas para la obtención de datos termodinámicos, si se combinan, se puede obtener un conjunto de datos termodinámicos (o tablas de vapor) para distintas especies.

Finalmente, el trabajo realizado presenta una información resumida de aplicación para los estudiantes de Ingeniería Química de la Universidad de El Salvador, con lo que se espera que sea de apoyo para los estudiantes y docentes de las diferentes cátedras.

RECOMENDACIONES

- 1) Se recomienda a la escuela de Ingeniería Química e Ingeniería de Alimentos implementar programas que muestren la importancia de estas ingenierías en la industria actual y futura de El Salvador. Así mismo, mostrar a los estudiantes los diversos campos de aplicación y especialización a nivel nacional e internacional a los que pueden aplicar.
- 2) Dado que no existe una metodología perfecta por resolver un problema, se recomienda indagar y practicar las metodologías propuestas por distintos autores, esto permitirá conocer cuál se adapta mejor para cada estudiante.
- 3) Indagar más en la aplicación de métodos numéricos y su aplicación en la Ingeniería Química, muchas de las referencias bibliográficas utilizadas muestran esta aplicación y se recomienda a las diferentes cátedras tratar de implementarlas.
- 4) En cuanto a las herramientas computacionales, se debe diversificar la aplicación en otras. Si bien las más utilizadas en la carrera son Scilab, calculadoras programables y Excel, en el mercado hay softwares más avanzados que permiten simular de manera más real los procesos industriales. Una herramienta muy recomendada es ASPEN PLUS Y ASPEN HYSYS, ya que cuentan con grandes bases de datos de sustancias químicas y simulan desde procesos reactivos hasta procesos de destilación.
- 5) Finalmente, se recomienda practicar las funciones aquí desarrolladas, con el fin de comprender de mejor manera la aplicación de las herramientas computacionales. Así mismo, esto permitirá que el estudiante desarrolle habilidades para elaborar funciones más avanzadas.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, L. (2008). *Fundamentos de programación*. Madrid: McGraw Hill.
- Alfaro, A., & López, V. (2016). *Métodos Numéricos Aplicados a la Solución de Problemas en Ingeniería Química Utilizando Mathematica 10.0*.
- Avelar, M. C. (2005). *Desarrollo de Modulos de Simulación de Procesos en Ingeniería Química*. Trabajo de grado.
- Badger, W. L., & Banchemo, J. T. (1970). *Introducción a la Ingeniería Química*. McGraw-Hill.
- Baker, J., & Sugden, S. J. (2003). *Spreadsheets in Education - The First 25 Years*.
- Barderas, A. V. (2002). *Problemas de flujo de fluidos*. Mexico DF: LIMUSA S.A. de C.V.
- Beers, K. J. (2007). *Numerical Methods for Chemical Engineering. Applications in Matlab*. Cambridge.
- Bienzobas, C., & Barderas, A. (2010). *Competencias en Ingeniería Química. Evaluación Educativa*.
- Burden, R. L., Faires, D. J., & Burden, A. M. (2017). *Análisis Numérico*. Cengage Learning Editores.
- Castillo, O. E., Ramírez, F. J., & Siguenza, P. R. (2019). *Modelación y Simulación de Procesos de Transferencia de Masa en Ingeniería Química*. Trabajo de grado.
- Chapra, S. C., & Canale, R. P. (2007). *Métodos Numéricos para Ingenieros*. McGraw-Hill.
- Chidambaram, M. (2018). *Mathematical Modelling and Simulation in Chemical Engineering*. Cambridge.
- Chidambaram, M. (2018). *Mathematical Modelling and Simulation in Chemical Engineering*. Cambridge University Press.
- Constantinides, A., & Mostoufi, N. (1999). *Numerical Methods for Chemical Engineering with Matlab Applications*. Prentice Hall International.
- Davis, M. E. (1984). *Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineering*. John Wiley & Sons, Inc.

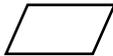
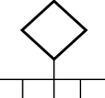
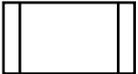
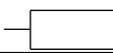
- De la Cuestas, P. J., & Martínez, E. (2004). *Operaciones de Separación en Ingeniería Química*. Madrid: Person Educación.
- Díaz, O., Morales, E., & González, E. (2021). Enseñanza basada en problemas aplicada a la ingeniería química. Análisis bibliométrico: estudio comparativo de Scopus y WoS.
- Etter, D. M. (1997). *Solución de problemas de ingeniería con Matlab*. Prentice-Hill.
- Felder, R. M., & Rousseau, R. W. (2004). *Principios Elementales de los Procesos Químicos* (3a ed.). Mexico: Limusa Wiley.
- Ferreira, E. C., Lima, R., & Salcedo, R. (2004). Spreadsheets in Chemical Engineering Education: A Tool in Process Design and Process Integration. *Tempus Publications*.
- Finlayson, B. A. (2006). *Introduction to Chemical Engineering Computing*. Wiley Interscience.
- Fogler, S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Mexico: Person Educación.
- Foust, A. S., Wenzel, L. A., Clump, C. W., Maus, L., & Andersen, B. (2006). *Principios de Operaciones Unitarias*. Mexico: Continental.
- García, J., & Barreiro, G. (1980). *Problemas de Ingeniería Química*. Aguilar.
- García, J., & Barreiro, G. (1980). *Problemas de Ingeniería Química. Operaciones básicas Tomo II*. Aguilar.
- Garg, A., & Rao, S. (2013). *Scilab Textbook Companion for Introduction To Chemical Engineering Thermodynamics*.
- Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. Continental S.A. DE C.V.
- Golub, G. H., & Ortega, J. M. (1992). *Scientific Computing and Differential Equations An Introduction to Numerical Methods*. Academic Press Inc.
- Gómez, C., Bunks, C., Chancelier, J., Delebecque, F., Goursat, M., Nikoukhah, R., & Steer, S. (1999). *Engineering and Scientific Computing with Scilab*. Springer-Science+Business Media.
- Gómez, J. (2012). *Análisis y Diseño de Algoritmos*. Red Tercer Milenio.

- Hernandez, R., & Bastidas, G. (2011). Análisis Numérico en Ingeniería Química. Herramientas Computacionales para la solución de problemas. *INGENIERÍA UC*, 64-73.
- Himmelblau, D. (1997). *Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química*. Prentice-Hall, Inc.
- Himmelblau, D. M. (1989). *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*. Prentice-Hall, Inc.
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Limusa Wiley.
- Malah, K. (2019). A Perspective on Chemical Engineering Education. *Global Journal of Engineering Sciences*.
- Mantilla, J. (2014). *Introducción a la computación numérica usando la herramienta Scilab*. Universidad Nacional de Colombia.
- Martínez, L. H. (2012). *Resolución de problemas usando Visual Basic for Applications en Excel*. Perú: Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Matsoukas, T. (2013). *Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics*. Prentice Hall.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriot, P. (2007). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. Ciudad de México: McGraw-Hill.
- Missen, R. W., Mims, C. A., & Saville, B. A. (1999). *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. New York: John Wiley & Sons.
- Patwardhan, S. C. (s.f.). *Lecture Notes for Computational Methods in Chemical Engineering*.
- Peraza, J., & Rodriguez, M. (2022). Desarrollo de Herramientas para el Cálculo de Propiedades Termodinámicas y Caracterización del Equilibrio Físicoquímico en sistemas Uni y Multicomponentes. *Titulo de Grado*. San Salvador, El Salvador: Universidad de El Salvador.
- Perry, R. H., & Green, D. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (8a ed.). McGraw-Hill.
- Picado, A., & Espinosa, R. (2021). Ingeniería Química: una breve reseña. *Nexo*, 34(3).
- Pinales, F. J., & Velázquez, C. E. (s.f.). *Problemario de Algoritmos Resueltos con Diagramas de Flujo y Pseudocódigo*. Universidad de Aguas Calientes.

- Ramirez, C. C., Zartha, J. W., Arango, B., & Orozco, G. L. (2016). Prospectiva 2025 de la Carrera de Ingeniería Química en algunos Países pertenecientes a la Organización de Estados Americanos (OEA). *Formación Universitaria*, 9.
- Rasmuson, A., Andersson, B., Olsson, L., & Andersson, R. (2014). *Mathematical Modeling in Chemical Engineering*. Cambridge.
- Saldarriaga, J. (2007). *Hidráulica de Tuberías. Abastacimiento de Agua, Redes y Riegos*. Bogotá: Alfaomega.
- Shreve, N. (1856). *The Chemical Process Industries*. McGraw-Hill.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (1996). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (5ta ed.). Mexico: McGraw-Hill Latinoamerica.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2005). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (7a ed.). Mexico: McGraw-Hill Latinoamerica.
- Texas Instrument. (2021). *TI-Nspire CX CAS Guia de Referencia*. Texas Instrument Incorporated.
- Zura, R. (2017). Uso de Herramientas de Computación Científica para la Resolución de Problemas en Ingeniería Química. *Trabajo de Grado*. San Salvador, El Salvador: Universidad de El Salvador.

ANEXOS

Anexo I - Símbolos utilizados en el diseño de diagramas de flujo.

Símbolo	Función
	Inicio o fin del algoritmo. Puede representar también una parada o interrupción.
	Entrada/Salida
	Proceso (cualquier tipo de operación que origine cambio de valor, formato o posición de la información)
	Decisión (operaciones lógicas i de comparación de datos) que determina los distintos caminos alternativos que se pueden seguir.
	Decisión múltiple
	Indicador de dirección o línea de flujo
	Línea conectora
	Conector para enlazar dos partes de un flujograma en la misma página
	Conector para enlazar dos partes del flujograma en distintas páginas
	Llamada a subrutina o modulo predeterminado
	Pantalla, usado en lugar del símbolo de E/S
	Comentario
	Teclado, usado en lugar del símbolo de E/S

Anexo II – Modelos cinéticos integrados para reacciones simples

Orden	Modelo	Forma integrada a volumen constante	Forma integrada a volumen variable
0	$r = k$	$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A = kt$	$\left(\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A}\right) \ln(1 + \varepsilon_A X_A) = \left(\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A}\right) \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = kt$
1	$r = kC_A$	$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = \ln(1 - X_A) = kt$	$-\ln(1 - X_A) = -\ln\left(1 - \left(\frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right)\right) = kt$
2	Tipo I $r = kC_A^2$	$\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}\right) = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{(1 - X_A)} = kt$	$\frac{X_A(1 + \varepsilon_A)}{(1 - \varepsilon_A)} + \varepsilon_A \ln(1 - X_A) = kC_{A0}t$
	Tipo II $r = kC_A C_B$	<p>General</p> $\frac{1}{C_{B0} - v_{AB}C_{A0}} \left(\ln \left[\frac{1}{C_A} (C_{B0} - v_{AB}(C_{A0} - C_A)) \right] - \ln \left(\frac{C_{B0}}{C_B} \right) \right) = kt$ <p>Siendo $v_{AB} = v_B/v_A$</p> <p>Si $M = C_{B0}/C_{A0}$ y $M \neq v_{AB}$</p> $\ln \left(\frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} \right) = \ln \left(\frac{C_B}{M C_A} \right)$ $= \ln \left(\frac{M - v_{AB} X_A}{M(1 - X_A)} \right) = C_{A0}(M - v_{AB})kt$ <p>Si $M = C_{B0}/C_{A0}$ y $M = v_{AB}$</p> $\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{(1 - X_A)} = v_{AB}kt$	<p>Si $C_{B0} = C_{A0}$</p> $\frac{X_A(1 + \varepsilon_A)}{(1 - \varepsilon_A)} + \varepsilon_A \ln(1 - X_A) = kC_{A0}t$

Continúa...

Anexo II – Modelos cinéticos integrados para reacciones simples (continuación)

Orden	Modelo	Forma integrada a volumen constante
3	Tipo I $-r_A = kC_A C_B C_C$	$\frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{A0} - C_{C0})} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} + \frac{1}{(C_{B0} - C_{C0})(C_{B0} - C_{A0})} \ln \frac{C_{B0}}{C_B} + \frac{1}{(C_{C0} - C_{A0})(C_{C0} - C_{B0})} \ln \frac{C_{C0}}{C_C} = kt$
	Tipo II $r = kC_A C_B^2$	<p align="center">Si $M = C_{B0}/C_{A0}$ y $M \neq v_{AB}$</p> $\frac{((v_{AB}C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_B))}{C_{B0}C_B} + \ln \left(\frac{C_B C_{A0}}{C_A C_{B0}} \right) = K(V_{AB}C_{A0} - C_{B0})^2 t$ <p align="center">Si $M = C_{B0}/C_{A0}$ y $M = 2$</p> $\left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} \right) = 8kt$ <p align="center">Si $M = C_{B0}/C_{A0}$ y $M = 1$</p> $\left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} \right) = 2kt$
	Tipo III $r = kC_A^3$	$\left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} \right) = -2v_A kt$ <p align="center">(para $-r_A$ no multiplicar por el coeficiente estequiométrico de A)</p>
		$\left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = v_A(1-n)kt$ <p align="center">(para $-r_A$ no multiplicar por el coeficiente estequiométrico de A)</p>

Anexo III - Ecuaciones de diseño de reactores de flujo según cinética (orden n y $\varepsilon_A = 0$)

Modelo	Reactor intermitente de flujo pistón	Reactor de tanque agitado
Ecuación general	$\tau = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{(-r_A)} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_{Af})} = \frac{C_{A0}X_A}{(-r_{Af})}$
$n = 0$ $-r_A = k$	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A$	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A$
$n = 1$ $-r_A = kC_A$	$k\tau = \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = \ln\frac{1}{1 - X_A}$	$k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A}$
$n = 2$ $-r_A = kC_A^2$	$k\tau C_{A0} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A}$	$k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^2} = \frac{X_A}{C_{A0}(1 - X_A)^2}$
cualquier n $-r_A = kC_A^n$	$(n - 1)C_{A0}^{n-1}k\tau = \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)^{1-n} - 1 = (1 - X_A)^{1-n} - 1$	$k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} = \frac{X_A}{C_{A0}^{n-1}(1 - X_A)^n}$
$n = 1$ $A \rightleftharpoons R$ $C_{R0} = 0$	$k_1\tau = \left(1 - \frac{C_{Ae}}{C_{A0}}\right) \ln\left(\frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}}\right) = X_{Ae} \ln\left(\frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A}\right)$	$k_1\tau = \frac{(C_{A0} - C_A)(C_{A0} - C_{Ae})}{C_{A0}(C_{A0} - C_{Ae})} = \frac{X_A X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A}$

Anexo IV - Ecuaciones de diseño de reactores de flujo según cinética (orden n y $\varepsilon_A \neq 0$)

Modelo	Reactor intermitente de flujo pistón	Reactor de tanque agitado
--------	--------------------------------------	---------------------------

Ecuación general	$\tau = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{(-r_A)} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_{Af})} = \frac{C_{A0}X_A}{(-r_{Af})}$
$n = 0$ $-r_A = k$	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = X_A$	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A$
$n = 1$ $-r_A = kC_A$	$k\tau = (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A$	$k\tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{1 - X_A}$
$n = 2$ $-r_A = kC_A^2$	$k\tau C_{A0} = 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + (\varepsilon_A + 1)^2 \frac{X_A}{1 - X_A}$	$k\tau C_{A0} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^2}{C_{A0}(1 - X_A)^2}$
cualquier n $-r_A = kC_A^n$		$k\tau C_{A0}^{n-1} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^n}{C_{A0}(1 - X_A)^n}$
$n = 1$ $A \rightleftharpoons R$ $C_{R0} = 0$	$\frac{k\tau}{X_{Ae}} = (1 + \varepsilon_A X_{Ae}) \ln \frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A} - \varepsilon_A X_A$	$\frac{k\tau}{X_{Ae}} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{X_{Ae} - X_A}$