

Problema n° 1. Resolución de un sistema complejo de ecuaciones lineales y no lineales.

Aplicación en Ingeniería Química: Resolución de problemas complejos de equilibrio termodinámico.

Introducción matemática y termodinámica¹:

El equilibrio termodinámico de N sustancias a P,T dadas se resuelve minimizando la energía de Gibbs del sistema:

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

Donde G es la energía libre del sistema, n_i es el número de moles de la sustancia i y μ_i es la energía libre molar parcial o potencial químico de la sustancia i.

Dividiendo por RT se pone de forma mas conveniente:

$$g = \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i \frac{\mu_i}{RT}$$

Se desea encontrar dados P,T, un conjunto de moles n_i que produzca un mínimo de G o equivalentemente de g. Sin embargo los moles n_i no son independientes, ya que deben cumplir el balance molar de los átomos iniciales en el sistema que también deben fijarse:

$$\sum_{i=1}^N \beta_{il} n_i = b_l \quad (l = 1 \dots m)$$

β_{il} son los subíndices de los átomos en la fórmula molecular de la sustancia i y b_l es el número de moles de átomos l presentes inicialmente en el sistema.

El problema así planteado es un mínimo condicionado que se resuelve por el método de los multiplicadores de Lagrange, construyendo la función g':

$$g' = \sum_{i=1}^N n_i \frac{\mu_i}{RT} + \sum_{l=1}^m \lambda_l (b_l - \sum_{i=1}^N \beta_{il} n_i)$$

Derivando e igualando a cero esta función con respecto a n_i :

$$\frac{\mu_i}{RT} - \sum_{l=1}^m \lambda_l \beta_{il} = 0 \quad (i = 1 \dots N)$$

Este conjunto de N ecuaciones junto con las ecuaciones de los m balances atómicos permite determinar los N moles de sustancias n_i en el equilibrio y los m lagrangianos λ_l , N+m ecuaciones con N+m incógnitas.

Los valores μ_i se obtienen a partir de:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

donde $\mu_i^0 = \Delta G_i^f = \Delta H_i^f - T \Delta S_i^f$ es el potencial químico de la sustancia i pura en su estado estándar (P=1 bar, T=T) o energía libre estándar de formación a partir de sus elementos y a_i es la actividad de la sustancia i en la mezcla respecto al estado estándar:

$$a_i = \frac{f_i}{1 \text{ bar}} = \frac{v_i P y_i}{1}$$

Considerando que se va a tratar del equilibrio de una mezcla de gases, v_i es el coeficiente de fugacidad de la sustancia i en la mezcla, P es la presión total del sistema prefijada e y_i es la fracción molar de la sustancia i en la mezcla.

¹ B.G. Kyle; Chemical and Process Thermodynamics; Third Edition, 1999; Prentice Hall

Por lo tanto los potenciales químicos se pueden poner de la forma:

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{\Delta G_i^f}{RT} + \ln v_i P y_i$$

Y las N ecuaciones a resolver quedan finalmente despejando y_i :

$$y_i = \frac{e^{\left(-\frac{\Delta G_i^f}{RT} + \sum_{i=1}^m \lambda_i \beta_{ij}\right)}}{v_i P}$$

Si las condiciones de P y T hacen que la mezcla pueda considerarse ideal se pueden descartar los coeficientes de fugacidad $v_i \approx 1$.

$$y_i = \frac{e^{\left(-\frac{\Delta G_i^f}{RT} + \sum_{i=1}^m \lambda_i \beta_{ij}\right)}}{P}$$

Problema 1.1². En una planta de amoníaco se produce el hidrógeno por reformado con vapor de gas natural. El proceso es fuertemente endotérmico y se lleva a cabo en un horno donde se encuentran suspendidos tubos verticales rellenos de catalizador de níquel sobre alúmina que permiten que la mezcla gaseosa alcance el equilibrio a la salida.

Se utiliza una relación molar vapor carbono de 3:1 H₂O:C o superior para evitar la deposición de carbono en los tubos y la consecuente inactivación del catalizador. Determinar la fracción molar de CH₄, CO, CO₂, H₂ y H₂O en el equilibrio para una presión de operación de 32,5 bar y una temperatura de salida de 814 °C si la mezcla inicial es Vapor de agua:CH₄ = 3:1 molar a 500 °C. En estas condiciones se puede considerar la mezcla ideal ($v_i \approx 1$, el más discrepante resulta el vapor de agua con un $v_{H_2O} = 0,988$).

Determinar también la cantidad de calor absorbido por el sistema kJ por kmol de CH₄.

Solución: Se utiliza el programa Engineering Equation Solver (EES) que dispone de una base termodinámica integrada que permite obtener fácilmente $\Delta G_i^f(T)$.

El programa dispone de un algoritmo que usa una variante del método de Newton para resolver el sistema de ecuaciones con cálculo numérico del Jacobiano en cada paso y también permite la acotación de las variables. La solución se encuentra a continuación.

Problema 1.2. La salida del reformador primario en el proceso de una planta de amoníaco se lleva a continuación a un reformador secundario en donde se introduce la salida del primario y aire estequiométrico para conseguir una relación molar H₂:N₂ de 3:1 para la formación óptima de amoníaco. Todo el CO formado a la salida se convierte con otros reactores catalíticos a alta y baja temperatura en hidrógeno mediante la reacción: CO + H₂O → CO₂ + H₂.

La reacción de los gases de salida del reformador 1º es adiabática y por lo tanto la temperatura T también es una incógnita que debe ser calculada con el resto de las ecuaciones, considerando la relación molar anterior para el cálculo del aire necesario que entra a 400 °C y la entrada de gases a 814 °C. El balance de energía determina T. Obtener las fracciones molares en equilibrio a la salida del reformador 2º, la cantidad de aire y la temperatura T de salida. Se considera que la mezcla es ideal ($v_i \approx 1$).

Solución: El programa y su solución se encuentran a continuación.

² J.I. Zubizarreta; Cómo calcular el balance de masas en un reformador de nafta; Ingeniería Química Enero 1978.e Información privada acerca del proceso Kellogg de producción de amoníaco.

Solución: Se utiliza el programa de resolución EES y se considera la mezcla ideal.

"!Equilibrio químico a la salida de un reformador primario"

"Copyright (C) 1979, 2005 José Ignacio Zubizarreta"

"Prohibida su reproducción total o parcial sin permiso del autor"

"Este programa calcula las fracciones molares (en la array y) de las siguientes 7 sustancias químicas en la salida de un reformador primario de una planta de amoníaco:

1 = O₂, 2 = N₂, 3 = CO₂, 4 = CO, 5 = H₂O, 6 = H₂, 7 = CH₄

a una temperatura T [K] especificada y una presión P [bar] dada y el consumo de energía. El usuario debe introducir la temperatura, presión y los kmol de CH_{4_0} y H_{2O_0}

{Para una planta típica se usa una relación vapor carbono de 3: 1 kmol de CH₄ .}

{Se introduce la información inicial en las siguientes 4 líneas}

T = 273,16+814 "K"

P =32,5 "bar"

CH_{4_0} = 1

H_{2O_0} = 3

{Entran 1 kmol de metano y 3 kmoles de H₂O}

atomsC = CH_{4_0} {Átomos de C en la mezcla}

atomsH = 4*CH_{4_0} + 2*H_{2O_0} { Átomos de H en la mezcla}

atomsO = H_{2O_0} { Átomos de O en la mezcla}

atomsN = 0,0 { Átomos de N en la mezcla}

{===== START OF MAIN PROGRAM =====}

R = 8,3143

y[1] =exp(-go[1] + 2*LO)/P {derivada parcial de G con respecto a N1 = 0; O₂}

y[2] =exp(-go[2] + 2*LN) {derivada parcial de G con respecto a N2 = 0; N₂}

y[3] =exp(-go[3] + LC + 2*LO)/P {derivada parcial de G con respecto a N3 = 0; CO₂}

y[4] = exp(-go[4] + LC + LO)/P {derivada parcial de G con respecto a N4 = 0; CO}

y[5] = exp(-go[5] + 2*LH + LO)/P {derivada parcial de G con respecto a N5 = 0; H₂O}

y[6] = exp(-go[6] + 2*LH)/P {derivada parcial de G con respecto a N6 = 0; H₂}

y[7] = exp(-go[7] + LC + 4*LH)/P {derivada parcial de G con respecto a N7 = 0; CH₄}

atomsC = N*(y[3] + y[4] + y[7]) {C balance atómico}

atomsH = N*(2*y[5] + 2*y[6] + 4*y[7]) {H balance atómico}

atomsO = N*(2*y[1] + 2*y[3] + y[4] + y[5]) {O balance atómico}

atomsN = N*(2*y[2]) {N balance atómico}

1 = y[1] + y[2] + y[3] + y[4] + y[5] + y[6] + y[7] {Suma de fracciones molares = 1}

N[1] = y[1]*N {kmoles of O₂ = fracción molar de O₂ * total kmoles de gas}

N[2] = y[2]*N {kmoles of N₂ = fracción molar de N₂ * total kmoles de gas}

N[3] = y[3]*N {kmoles of CO₂ = fracción molar de CO₂ * total kmoles de gas}

N[4] = y[4]*N {kmoles of CO = fracción molar de CO * total kmoles de gas}

N[5] = y[5]*N {kmoles of H₂O = fracción molar de H₂O * total kmoles de gas}

N[6] = y[6]*N {kmoles of H₂ = fracción molar de H₂ * total kmoles de gas}

N[7] = y[7]*N {kmoles of CH₄ = fracción molar de CH₄ * total kmoles de gas}

"Se calcula la energía libre estándar de Gibb's de cada sustancia especificada, normalizada por RT"

go[1] = (enthalpy(O₂;T=T)-T*entropy(O₂;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para O₂ a T, Po}

go[2] = (enthalpy(N₂;T=T)-T*entropy(N₂;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para N₂ a T, Po}

go[3] = (enthalpy(CO₂;T=T)-T*entropy(CO₂;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para CO₂ a T, Po}

go[4] = (enthalpy(CO;T=T)-T*entropy(CO;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para CO a T, Po}

go[5] = (enthalpy(H₂O;T=T)-T*entropy(H₂O;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para H₂O a T, Po}

go[6] = (enthalpy(H₂;T=T)-T*entropy(H₂;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para H₂ a T, Po}

go[7] = (enthalpy(CH₄;T=T)-T*entropy(CH₄;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para CH₄ a T, Po}

{Consumo de energía en un proceso que es fuertemente endotérmico, si la mezcla inicial se introduce a 500 °C + 273,16 = 773,16 K}

Salida = N[1]*enthalpy(O₂;T=T)+N[2]*enthalpy(N₂;T=T)+N[3]*enthalpy(CO₂;T=T)+N[4]*enthalpy(CO;T=T)+N[5]*enthalpy(H₂O;T=T)+N[6]*enthalpy(H₂;T=T)+N[7]*enthalpy(CH₄;T=T)

Entrada = H_{2O_0}*enthalpy(H₂O;T=773,16)+CH_{4_0}*enthalpy(CH₄;T=773,16)

Q = Salida - Entrada

\$TabWidth 1 in

{===== END OF MAIN PROGRAM =====}

Solución:

Unit Settings: [kJ]/[K]/[bar]/[kmol]/[degrees]

atomsC = 1 [kmol] atomsH = 10 [kmol] atomsN = 0 [kmol] atomsO = 3 [kmol]

CH4₀ = 1 [kmol] Entrada = -726420 [kJ] H2O₀ = 3 [kmol] LC = -3,003

LH = -7,535 LN = -47,51 LO = -34,29 N = 5,324 [kmol]

P = 32,5 Q = **198886 [kJ]** R = 8,314 [kJ/kmol-K] Salida = -527534 [kJ]

T = 1087 [K]

No unit consistency or conversion problems were detected.

Arrays Table

	yi	goi	Ni [kmol]
1	2,182E-20	-26,79	0
2	1,027E-120	-25,07	0
3	0,05938	-72,24	0,3162
4	0,06498	-38,04	0,346
5	0,3797	-51,87	2,022
6	0,4325	-17,71	2,303
7	0,06346	-33,87	0,3379

```

"!Equilibrio químico a la salida de un reformador secundario = salida de reformador primario + aire
estequiométrico para la reacción de formación de amoníaco"
"Copyright (C) 1979, 2005 José Ignacio Zubizarreta"
"Prohibida su reproducción total o parcial sin permiso del autor"
"Este programa calcula las fracciones molares (en la array y) de las siguientes 7 sustancias químicas en
la salida de un reformador secundario de una planta de amoníaco:
1 = O2, 2 = N2, 3 = CO2, 4 = CO, 5 = H2O, 6 = H2, 7 = CH4
a una temperatura [K] calculada por el balance de energía y a una presión dada P [bar]. Hay que entrar la
presión y el número de moles de entrada que corresponden a la salida del reformador primario."
{ Se introduce la información inicial en las siguientes 6 líneas}
P =32,5 "bar"
CO2_0 = 0,3162 "[kmol]" { Valores iniciales procedentes del reformador primario}
CO_0 = 0,346 "[kmol]"
H2O_0 = 2,022 "[kmol]"
H2_0 = 2,303 "[kmol]"
CH4_0 = 0,3379 "[kmol]"

atomsC = CO2_0+CO_0+CH4_0 {Átomos de C en la mezcla a la entrada}
atomsH = 2*H2O_0+2*H2_0+4*CH4_0 {Átomos de H en la mezcla a la entrada}
atomsO_0 =2*CO2_0+CO_0+ H2O_0 {Átomos de O en la mezcla a la entrada antes de incorporar el aire}
atomsN_0 =0 "[kmol]" {Átomos de N en la mezcla a la entrada antes de incorporar el aire}

{Los kmol de átomos de O y N aumentan al introducir aire de combustión}
{Entran x moles de aire: 0,208*x O2 y 0,792*x N2 a 400 °C y 32,5 bar}
atomsO = atomsO_0+2*x*0,208 "[kmol]" {Átomos de O en la mezcla a la entrada}
atomsN = atomsN_0+2*x*0,792 "[kmol]" {Átomos de N en la mezcla a la entrada}
{El aire introducido debe ser justo el necesario para cumplir la relación estequiométrica de H2 a N2 de
producción de amoníaco a la salida (CO+H2)/N2 =3 ya que todo el CO se convierte posteriormente en H2
por la reacción CO + H2O -> CO2 + H2}
(N[4]+N[6])/N[2]=3

{===== START OF MAIN PROGRAM =====}
R = 8,3143
y[1] =exp(-go[1] + 2*LO)/P {derivada parcial de G con respecto a N1 = 0; O2}
y[2] =exp(-go[2] + 2*LN) {derivada parcial de G con respecto a N2 = 0; N2}
y[3] =exp(-go[3] + LC + 2*LO)/P {derivada parcial de G con respecto a N3 = 0; CO2}
y[4] = exp(-go[4] + LC + LO)/P {derivada parcial de G con respecto a N4 = 0; CO}
y[5] = exp(-go[5] + 2*LH + LO)/P {derivada parcial de G con respecto a N5 = 0; H2O}
y[6] = exp(-go[6] + 2*LH)/P {derivada parcial de G con respecto a N6 = 0; H2}
y[7] = exp(-go[7] + LC + 4*LH)/P {derivada parcial de G con respecto a N7 = 0; CH4}
atomsC = N*(y[3] + y[4] + y[7]) {C balance atómico}
atomsH = N*(2*y[5] + 2*y[6] + 4*y[7]) {H balance atómico}
atomsO = N*(2*y[1] + 2*y[3] + y[4] + y[5]) {O balance atómico}
atomsN = N*(2*y[2]) {N balance atómico}
1 = y[1] + y[2] + y[3] + y[4] + y[5] + y[6] + y[7] {Suma de fracciones molares = 1}
N[1] = y[1]*N {kmoles of O2 = fracción molar de O2 * total kmoles de gas}
N[2] = y[2]*N {kmoles of N2 = fracción molar de N2 * total kmoles de gas}
N[3] = y[3]*N {kmoles of CO2 = fracción molar de CO2 * total kmoles de gas}
N[4] = y[4]*N {kmoles of CO = fracción molar de CO * total kmoles de gas}
N[5] = y[5]*N {kmoles of H2O = fracción molar de H2O * total kmoles de gas}
N[6] = y[6]*N {kmoles of H2 = fracción molar de H2 * total kmoles de gas}
N[7] = y[7]*N {kmoles of CH4 = fracción molar de CH4 * total kmoles de gas}
"Se calcula la energía libre de Gibb's estandar de cada sustancia especificada, normalizada por RT"
go[1] =(enthalpy(O2;T=T)-T*entropy(O2;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para O2 a T, Po=1 bar}
go[2] = (enthalpy(N2;T=T)-T*entropy(N2;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para N2 a T, Po=1 bar}
go[3] = (enthalpy(CO2;T=T)-T*entropy(CO2;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para CO2 a T, Po=1 bar}
go[4] =(enthalpy(CO;T=T)-T*entropy(CO;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para CO a T, Po=1 bar}
go[5] =(enthalpy(H2O;T=T)-T*entropy(H2O;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para H2O a T, Po=1 bar}
go[6] = (enthalpy(H2;T=T)-T*entropy(H2;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para H2 a T, Po=1 bar}
go[7] = (enthalpy(CH4;T=T)-T*entropy(CH4;T=T;P=1))/(R*T) {go/RT para CH4 a T, Po=1 bar}
{Balance de energía}
Salida =N[1]*enthalpy(O2;T=T)+N[2]*enthalpy(N2;T=T)+N[3]*enthalpy(CO2;T=T) +
N[4]*enthalpy(CO;T=T)+N[5]*enthalpy(H2O;T=T)+N[6]*enthalpy(H2;T=T) +N[7]*enthalpy(CH4;T=T)
Entrada = x*0,208*enthalpy(O2;T=673,16)+x*0,792*enthalpy(N2;T=673,16)+
CO2_0*enthalpy(CO2;T=1087,16)+CO_0*enthalpy(CO;T=1087,16)+H2O_0*enthalpy(H2O;T=1087,16)
+H2_0*enthalpy(H2;T=1087,16)+CH4_0*enthalpy(CH4;T=1087,16)
Salida = Entrada
$TabWidth 1 in
{===== END OF MAIN PROGRAM =====}

```

Solución:

Unit Settings: [kJ]/[K]/[bar]/[kmol]/[degrees]

atomsC = 1 [kmol] atomsH = 10 [kmol] atomsN = 2,247 [kmol] atomsNo = 0 [kmol]
atomsO = 3,591 [kmol] atomsO₀ = 3 [kmol] CH₄₀ = 0,3379 [kmol] CO₂₀ = 0,3162 [kmol]
CO₀ = 0,346 [kmol] Entrada = -511682 [kJ] H₂O₀ = 2,022 [kmol] H₂₀ = 2,303 [kmol]
LC = -5,245 LH = -7,829 LN = -13,7 LO = -30,24

N = 7,105 [kmol] P = 32,5 R = 8,314 [kJ/kmol-K] Salida = -511682 [kJ]

T = 1291 [K] x = 1,419 [kmol]

No unit consistency or conversion problems were detected.

Arrays Table

	Y _i	g _{oi}	N _i [kmol]
1	1,195E-16	-27,3	8,488E-16
2	0,1581	-25,55	1,124
3	0,04588	-66,12	0,3259
4	0,09349	-36,59	0,6642
5	0,3201	-48,24	2,274
6	0,3809	-18,17	2,706
7	0,001401	-33,47	0,00995

Problema n° 2. Obtención de los parámetros no lineales de un sistema de ecuaciones diferenciales por ajuste de mínimos cuadrados de las diferencias del modelo con los valores experimentales.

Aplicación en Ingeniería Química: Resolución de una gran variedad de problemas prácticos, principalmente cinéticos, donde se dispone del modelo aplicable mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias y se ajustan los parámetros del modelo a través de los resultados dinámicos experimentales minimizando la suma, ponderada o no, de los cuadrados de las desviaciones entre los valores que pronostica el modelo y los experimentales. En este caso se utilizan dos ecuaciones diferenciales (balance de materia y energía) en el proceso de evaporación y enfriamiento del agua contenida en un botijo en su evolución con el tiempo.

Introducción matemática:

Se considera el modelo definido por

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \boldsymbol{\theta})$$

$$\mathbf{x}(0) = \mathbf{g}(\mathbf{x}_o; \boldsymbol{\theta})$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{h}(\mathbf{x})$$

\mathbf{x} es el vector de estados que define el modelo, $\boldsymbol{\theta}$ es el vector de parámetros desconocidos del modelo, \mathbf{x}_o son los valores iniciales para $t=0$, e \mathbf{y} son los valores de medida que pueden coincidir o no con \mathbf{x} .

Disponemos de los resultados experimentales $\tilde{\mathbf{y}}_i$ a intervalos de tiempo t_i . El vector de diferencias se obtiene mediante

$$\mathbf{e}_i = \tilde{\mathbf{y}}_i - \mathbf{h}(\mathbf{x}(t_i; \boldsymbol{\theta}))$$

La función objetivo es la suma ponderada de los cuadrados de las diferencias

$$\Phi(\boldsymbol{\theta}) = \sum_i \mathbf{e}_i^T \Lambda \mathbf{e}_i$$

donde Λ es la matriz unidad o una matriz diagonal con los pesos a aplicar.

Para estimar un valor óptimo de los parámetros se resuelve

$$\min_{\boldsymbol{\theta}} \Phi(\boldsymbol{\theta})$$

sujeta al modelo $\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \boldsymbol{\theta})$ y a los valores iniciales $\mathbf{x}(0) = \mathbf{g}(\mathbf{x}_o; \boldsymbol{\theta})$

Para la resolución numérica se pueden generar valores razonables iniciales de los parámetros $\boldsymbol{\theta}$, resolver entonces el modelo por un algoritmo de Runge-Kutta o similar para los intervalos de tiempo de medida t_i , obtener luego $\Phi(\boldsymbol{\theta})$ y utilizar un algoritmo de optimización por minimización de Φ para mejorar y actualizar la estimación de $\boldsymbol{\theta}$ y volver de nuevo a resolver el modelo, así hasta una tolerancia prefijada que detiene el proceso.

Problema 2³. Un día de verano a 27,5 °C y 42% de humedad relativa, en el laboratorio de química de la Escuela, se introdujo un botijo previamente seco y calentado a 39 °C en una estufa mantenida a 39 °C, introduciendo en su interior 3,161 kg de agua caliente

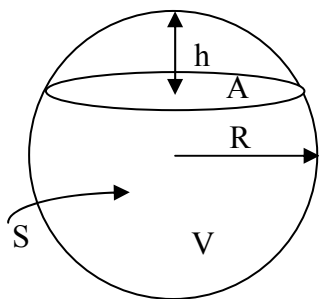
³ J.I. Zubizarreta, G. Pinto; An ancient method for cooling water explained by mass and heat transfer; Chem. Eng. Edu.; Spring, 1995

a 38,9 °C y realizando entonces medidas periódicas de disminución de masa de agua y temperatura.

Los valores experimentales obtenidos se presentan en una tabla a continuación:

Tiempo (min)	Dif ^a peso (g)	-Dif ^a temperatura (°C) con 39°C
0	0	0.1
15	20	2
27	35	3.8
36	48	5.2
60	75	8
73	90	9.4
85	103	10.2
100	118	10.8
115	134	11.7
132	150	12.2
170	184	13.2
191	203	13.5
211	222	13.8
276	281	14.3
355	357	14.6
432	429	14.8
1596	1496	13.7
1630	1519	13.7
4312	3157	0.2

El botijo se supone esférico de un radio interior de 0,1m.



El volumen ocupado por el agua: $V = 4/3\pi R^3 - (\pi/3)(3Rh^2 - h^3)$

La superficie de la lámina de agua interior: $A = \pi(2Rh - h^2)$

La superficie esférica mojada $S = 2\pi R(2R - h)$

De acuerdo a los principios de transferencia de materia y energía el sistema de ecuaciones diferenciales que representan el modelo físico es

$$-\rho \frac{dV}{dt} = ka(\mathfrak{N}_s - \mathfrak{N})$$

$$\rho VC_p \frac{d\theta_L}{dt} = h_c a(\theta_G - \theta_s) + f\epsilon\sigma[(273,26 + \theta_G)^4 - (273,16 + \theta_s)^4](4\pi R^2 - S) - Ua(\theta_L - \theta_s) - \lambda_w \left(-\frac{dV}{dt}\right)$$

En donde la primera ecuación diferencial representa la cantidad de agua en el botijo y su variación por evaporación del agua en función del tiempo por transferencia al aire, donde k es el coeficiente de transferencia de materia desde la superficie del agua a = A+S al aire, \mathfrak{N} es la humedad absoluta del aire en kg agua /kg de aire y \mathfrak{N}_s es la humedad de saturación o de equilibrio con el aire a la temperatura de saturación adiabática o de bulbo húmedo en la superficie del agua en equilibrio con el aire.

La segunda ecuación expresa la variación del contenido energético del agua a través de la temperatura del agua con el tiempo y corresponde a un balance de energía donde el primer término a la derecha del signo igual representa el aporte térmico por convección a la superficie del agua. El siguiente término es la ganancia por radiación desde la cámara esférica seca del botijo al agua, $\sigma=4,9 \cdot 10^{-8}$ kcal/hm²K⁴ es la constante de

Stefan-Boltzmann. El penúltimo la pérdida de calor desde el interior del agua a la superficie, que se mantiene en equilibrio con el aire a la temperatura de bulbo húmedo, por conducción y convección combinadas, siendo el coeficiente de transferencia de calor U. El último término es la pérdida de calor por la evaporación del agua.

Por las condiciones del ensayo conocemos las características del aire y por lo tanto su humedad $\mathfrak{N}=0,011$ kg H₂O/kg de aire, la temperatura del aire es en todo momento constante e igual a la que mantiene la estufa $\theta_G=39$ °C y mediante un diagrama psicrométrico podemos conocer la temperatura de bulbo húmedo $\theta_s=24,2$ °C y la humedad de saturación $\mathfrak{N}_s=0,018$. Además los valores de k y h no son independientes están relacionados a través del número de Lewis: $h_c/k = sLe^{2/3}$ donde s es el calor húmedo del aire = 0,24 kcal/kg K. El número de Lewis es para el aire-agua a estas temperaturas 1,15 por lo que resulta finalmente $h_c = 0,26k$. Por último también conocemos el calor latente del agua a θ_s : $\lambda_s = 583$ kcal/kg y consideramos la densidad del agua = 1 kg/l.

Suponemos el material poroso perfectamente permeable al agua, la parte seca del botijo en todo momento igual a la temperatura de la estufa 39 °C, el líquido perfectamente mezclado, la capacidad térmica del material cerámico despreciable frente al del agua, la humedad del aire igual y constante a lo largo del proceso, el factor de aspecto f y la emisividad ϵ de radiación entre superficies constantes, y las medidas lo suficientemente rápidas para no alterar los resultados del proceso.

Los únicos parámetros a estimar son k, U y $\lambda = f\epsilon\sigma[(273,16+39)^4 - (273,16+24,2)^4]$

Derivando V lo podemos expresar en función de h

$$\frac{dV}{dt} = (-2\pi R h + \pi h^2) \frac{dh}{dt}$$

Y también expresar todas las ecuaciones en función de h tomando como unidad el decímetro en lugar del metro para así obtener R = 1 y el volumen en dm³ = litros = kilogramos.

$$(\pi h^2 - 2\pi h) \frac{dh}{dt} = -0,007k(4\pi - \pi h^2)$$

$$\left(\frac{4}{3}\pi - \pi h^2 + \frac{\pi}{3}h^3\right) \frac{d\theta_L}{dt} = 3,848(4\pi - \pi h^2) + \lambda 2\pi h - U(4\pi - \pi h^2)(\theta_L - 24,2) - 4,081k(4\pi - \pi h^2)$$

Con valores iniciales $h_0(V = 3,161 \text{ dm}^3) = 0,64112 \text{ dm}$ y $\theta_{L0} = 38,9$ °C. Se trata de evaluar los parámetros desconocidos k (kg/h dm²), U (kcal/h dm²) y λ (kcal/h dm²) utilizando los datos experimentales.

Solución: Se utiliza el programa MATLAB v. 6.5 para desarrollar numéricamente el problema. En lugar de utilizar varios ficheros m: uno para las ecuaciones diferenciales, otro para la ejecución del programa con el optimizador y otro para la generación de la suma de diferencias al cuadrado, se utiliza un script del programa (fichero m) que es una función y que llama a las otras funciones en el mismo script que es una ventaja de la versión 6 y posteriores de MATLAB. Así la función f1 calcula las derivadas dh/dt y d θ_L /dt, la función f2 determina la suma de desviaciones al cuadrado para lo cual con una estimación inicial de los parámetros llama a f1 mediante @f1 para calcular los valores del modelo con un algoritmo de Runge-Kutta, ajustando en el programa principal mediante un optimizador (fminsearch) los valores de los parámetros hasta el nivel de tolerancia prefijado. Finalmente el programa principal grafica los resultados y presenta los parámetros óptimos. También se grafican las desviaciones que no parecen del todo independientes y aleatorias respecto al tiempo debido a que las suposiciones iniciales no se pueden mantener con rigor cuando queda poca agua en el botijo.

```

function botijo2 % botijo2 es una funcion en vez de un script
% Este fichero m de MATLAB: botijo2.m resuelve un modelo dado por dos
% ecuaciones diferenciales (balance de materia y energia de un botijo)
% y estima los valores optimos de los parametros en las ecuaciones
% diferenciales para que se haga minima la suma de las desviaciones
% al cuadrado entre los valores experimentales y los calculados,
% resolviendo iteradamente y numericamente el modelo.

% Ultima edicion 5/8/2005

% Copyright (C) 1994, 2005 Jose Ignacio Zubizarreta
% Prohibida la reproduccion total o parcial sin permiso del autor

disp ' '
disp 'Copyright (C) 1994,2005 Jose Ignacio Zubizarreta'
disp ' '
%
global k u lamb y0 tiempo vol temp resid
%
% Los datos experimentales que me dio Pinto estan en la matriz data: tiempo
% en minutos -delta peso reduccion en gramos desde 3161 -delta theta en grados C
% disminucion de la temperatura del agua desde 39 °C.

data =[0      0      0.1
15      20      2
27      35      3.8
36      48      5.2
60      75      8
73      90      9.4
85      103     10.2
100     118     10.8
115     134     11.7
132     150     12.2
170     184     13.2
191     203     13.5
211     222     13.8
276     281     14.3
355     357     14.6
432     429     14.8
1596    1496    13.7
1630    1519    13.7
4312    3157    0.2];
[n m]=size(data);
% Cambio los datos para que aparezca el tiempo en horas, el volumen en
% litros considerando la densidad del agua=1 en el botijo multiplicado
% por 10 para representar las dos curvas en un unico grafico y la
% temperatura real del agua en grados C.
tiempo = data(:,1)./60;
vol = 31.61*ones(n,1)-data(:,2)./100;
temp = 39*ones(n,1)-data(:,3);

% Valores iniciales de h (en dm de altura del segmento esferico seco;
% 0,64112 dm de altura de segmento corresponden a un volumen de 3,161

```

```

% litros) y theta (temperatura inicial del agua del botijo)
y0=[0.64112 38.9]';

%Estimacion inicial de los valores de los parámetros en kg/h dm2 y kcal/h dm2
k=0.8;
u=0.22;
lamb=1.02;
estima = [k
          u
          lamb];

options = [];
opt = fminsearch(@f2, [estima]);
k = opt(1)
u = opt(2)
lamb = opt(3)
residuals = [tiempo resid];

% Solucion del modelo una vez optimizados los parametros
t0 = 0; tf=72;
[t, Y]=ode45(@f1, [t0, tf], y0);
%
[n m]=size(Y(:,1));

% Determino el volumen remanente en el botijo en funcion de h=Y(:,1)
Z=10*(4/3*pi*ones(n,1)-pi.*Y(:,1).*Y(:,1)+pi/3.*Y(:,1).*Y(:,1).*Y(:,1));

str1 = ['k = ' num2str(100*k,4) ' kg/h m2'];
str2 = ['U = ' num2str(100*u,4) ' kcal/h m2'];
str3 = ['lamb = ' num2str(100*lamb,5) ' kcal/h m2'];

% Se construye la grafica de los resultados comparando la solucion del
% modelo y los datos experimentales
plot(t,Z,t,Y(:,2),tiempo,vol,'bo',tiempo,temp,'gx')
ylabel('Volumen en litros x 10 y temperatura en °C del agua del botijo')
xlabel('Tiempo en horas');
title('Evolucion del volumen y temperatura frente al tiempo para el valor optimo de los
parametros')
legend('Volumen','temperatura', 'datos experimentales V','datos experimentales T',3)
text(40,22,str1)
text(40,20,str2)
text(40,18,str3)

dummy = input('Pulse <enter> para ver una grafica con las desviaciones. ');

figure, plot(tiempo,resid,'d')
ylabel('Residuos')
xlabel('Tiempo en horas')
title('Desviaciones con los parametros optimos')
grid

% Esta funcion presenta las ecuaciones diferenciales
function dydt = f1(t,y)

```

```

global k u lamb
dydt(1)=-0.007*k*(4*pi-pi*y(1)*y(1))/(pi*y(1)*y(1)-2*pi*y(1));
dydt(2)=(-0.233*k*(4*pi-pi*y(1)*y(1)) + lamb*2*pi*y(1)-u*(4*pi-pi*y(1)*y(1))*(y(2)-
24.2))/(4/3*pi-pi*y(1)*y(1)+pi/3*y(1)*y(1)*y(1));
dydt=dydt';

```

%Esta funcion calcula la suma de cuadrados de las desviaciones de los datos
 %experimentales y los calculados, asi como calcula los residuos o
 %diferencias de datos experimentales y valores del modelo

```

function sqerror = f2(x)
global k u lamb y0 tiempo vol temp resid
k = x(1);
u = x(2);
lamb = x(3);
[t Y] = ode45(@f1, tiempo, y0);
Z=10*(4/3*pi*ones(19,1)-pi.*Y(:,1).*Y(:,1)+pi/3.*Y(:,1).*Y(:,1).*Y(:,1));
diff1 = vol-Z;
diff2 = temp-Y(:,2);
sqerror = diff1'*diff1 + diff2'*diff2;
resid = [diff1 diff2];

```

Solución:

```
>> botijo2
```

Copyright (C) 1994,2005 Jose Ignacio Zubizarreta

k =

0.8803

u =

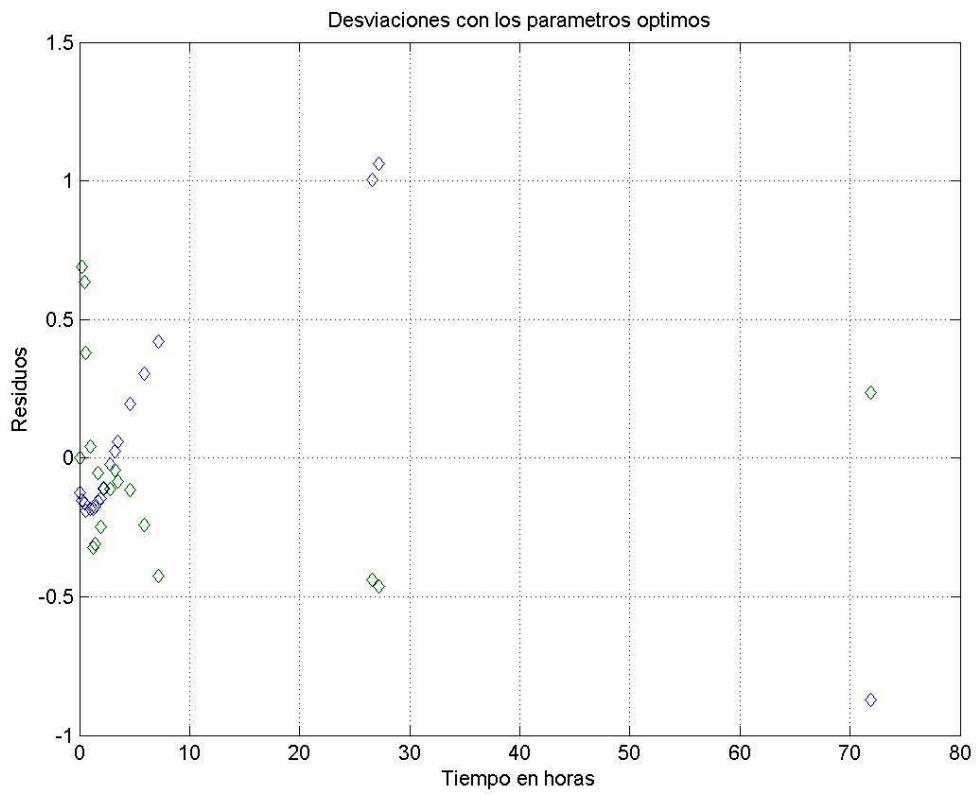
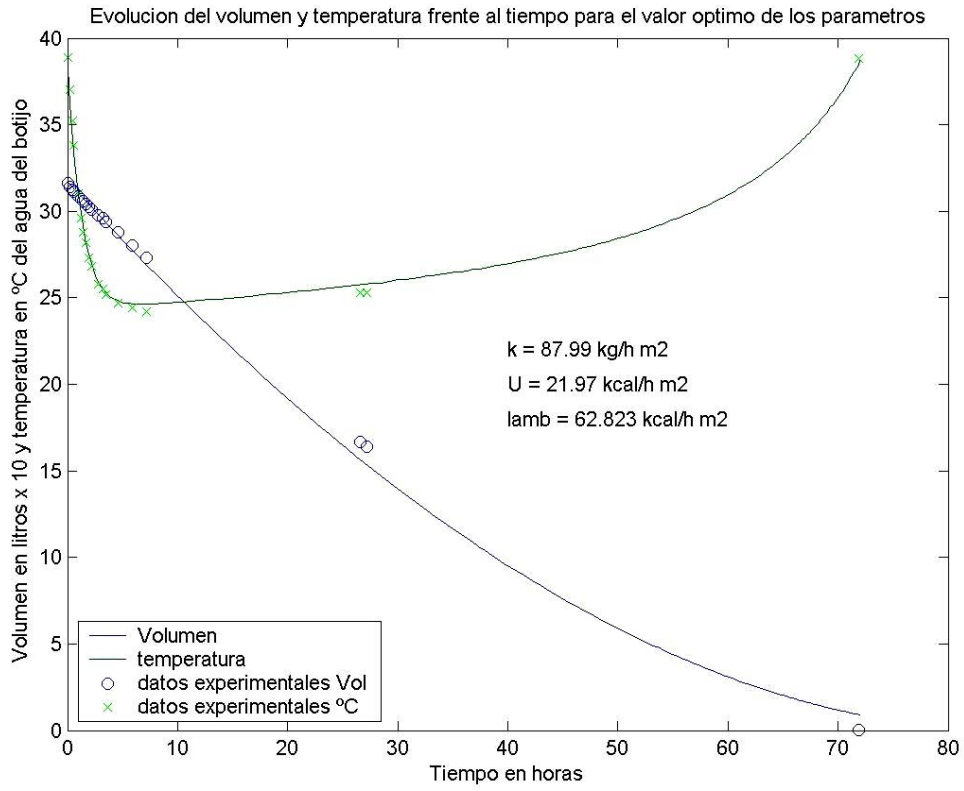
0.2195

lamb =

0.6282

Pulse <enter> para ver una grafica con las desviaciones.

```
>>
```



Problema n° 3. Programación no lineal para la solución de problemas de minimización condicionada.

Aplicación en Ingeniería Química. La minimización del agua residual contaminada y por ende del consumo de agua de proceso en un complejo químico mediante técnicas de reciclaje y reutilización, conduce al diseño de un diagrama óptimo de flujo de agua a través de las unidades de proceso.

Introducción matemática

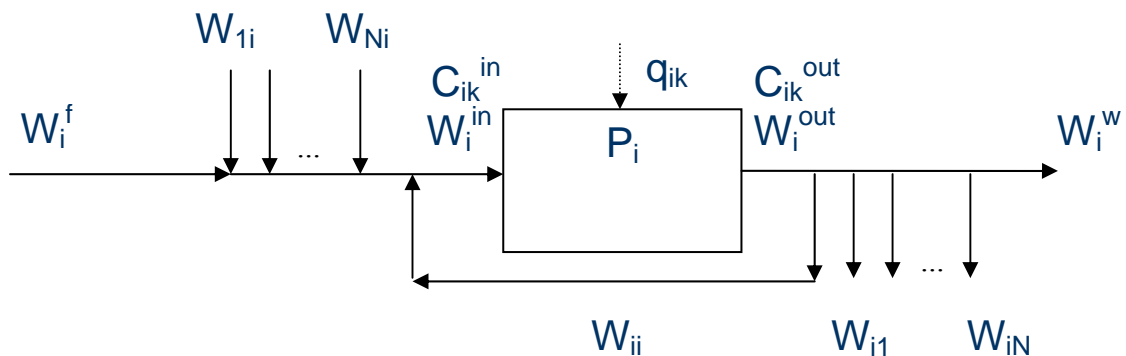
Se trata de minimizar una función F escalar (función objetivo), de varias variables (\mathbf{x} es un vector en \mathbf{R}_n), que se quiere minimizar condicionado por una función $\mathbf{g}: \mathbf{R}_n \rightarrow \mathbf{R}_m$ (restricciones) cuyos componentes pueden ser menores o iguales, mayores o iguales, o iguales a cero.

$$\min_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x})$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq \mathbf{0}$$

La maximización de F es equivalente y trivial, multiplicando F por -1 .

Problema 3. En el uso de agua de proceso y en la generación de agua residual en una planta química o similar se dispone de una serie de etapas de proceso que usan agua y que pueden representarse por el esquema siguiente donde los flujos de agua se determinan en m^3/h y son afectados por las concentraciones de contaminantes que contienen y que se miden en ppm o mg/l, o equivalentemente en g/m^3 :



Para un total de N etapas de proceso P_i , W_i^f es la entrada de agua limpia a la etapa i , W_{ji} son los flujos de agua procedentes de etapas distintas $j \neq i$ a la entrada de esta etapa i y que su suma con W_{ii} , que es el reciclaje de agua de salida a la entrada de esta etapa i , determina el flujo total de entrada a la etapa W_i^{in} .

W_i^{out} es el flujo de agua de salida de la etapa i que es igual a la suma de flujos W_{ij} de esta etapa i a las otras etapas incluida la etapa i , y W_i^w que finalmente es la descarga de agua residual de la etapa i . Por lo general $W_i^{\text{in}} = W_i^{\text{out}}$ salvo que exista una parte del agua que se incorpore a los productos en el proceso, o bien por cambio de fase (evaporación) se retire de la etapa i .

La contaminación del agua en la etapa i procede por la entrada de q_{ik} gramos/h de contaminante k , de manera que la concentración de entrada C_{ik}^{in} correspondiente a W_i^{in} del proceso P_i se incrementa a C_{ik}^{out} de manera que $q_{ik} = C_{ik}^{\text{in}} W_i^{\text{in}} - C_{ik}^{\text{out}} W_i^{\text{out}}$.

La optimización del diagrama de flujo que permite determinar su topología de conexión óptima consiste en utilizar agua de menor calidad (más contaminada) en los procesos que puedan admitirla, por transferencia entre etapas para reducir así el consumo de agua.

El objetivo es por lo tanto minimizar: $\sum W_i^f$ sujeto a restricciones:

$$\min \sum_{i=1}^N W_i^f$$

$$W_i^{\text{in}} = W_i^f + \sum_{j=1}^N W_{ji} \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$$W_i^{\text{out}} = W_i^w + \sum_{j=1}^N W_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$$W_i^{\text{in}} = W_i^{\text{out}} \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$$C_{ik}^{\text{in}} W_i^{\text{in}} = C_{ik}^f W_i^f + \sum_{j=1}^N C_{jk}^{\text{out}} W_{ji} \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad k = 1, 2, \dots, M$$

$$q_{ik} = W_i^{\text{out}} C_{ik}^{\text{out}} - C_{ik}^{\text{in}} W_i^{\text{in}} \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad k = 1, 2, \dots, M$$

$$(C_{ik}^{\text{out}})_{\text{max}} \geq C_{ik}^{\text{out}} \geq 0 \quad (C_{ik}^{\text{in}})_{\text{max}} \geq C_{ik}^{\text{in}} \geq 0 \quad W_i^{\text{in}}, W_i^f, W_{ij} \geq 0$$

Donde están las ecuaciones de definición de W_i^{in} y W_i^{out} el balance de materia entre entrada y salida para el agua y los contaminantes en la etapa y entre etapas y los requisitos de calidad que exige la etapa de proceso i en cuanto a una concentración máxima de contaminante a la entrada y a la salida para que el proceso pueda ser viable. Las variables a determinar son W_i^{in} , W_i^{out} , W_{ij} , C_{ik}^{in} , y C_{ik}^{out} que hacen mínimo $\sum W_i^f$.

Problema 3.1 En una industria papelera que es una de las mayores consumidoras de agua y generadoras de agua residual se distinguen cuatro mayores subprocesos en los cuales la concentración de sólidos en suspensión debe considerarse para no afectar a la calidad del papel. La siguiente tabla lista las concentraciones límite en entrada y salida de sólidos en suspensión en los subprocesos y las cantidades de sólidos incorporados en los mismos al agua de entrada:

Proceso	Cin máx ppm	Cout máx ppm	q g/h	W^f m ³ /h
P1	0	200	7000	35
P2	100	500	22400	44,8
P3	200	650	62550	96,2
P4	0	200	2000	10

Determinar la estrategia de diseño óptima si se dispone de agua de aporte sin sólidos y se intenta minimizar su consumo⁴.

Solución: Se utiliza como optimizador el Solver de Excel (© Microsoft) que es un complemento adicional que puede instalarse opcionalmente.

Para el caso de usar agua limpia para todos los subprocesos resulta un consumo de 186 m³/h con los consumos indicados en la derecha de la tabla para los subprocesos y un agua residual equivalente. El valor óptimo obtenido con reciclaje y reutilización entre etapas resulta 146,2 m³/h. Se dan detalles de su implantación en Excel y el diagrama..

⁴ Ejemplo 1 de Y.H. Yang, H.H. Lou, Y.L. Huang; Synthesis of an optimal wastewater reuse network; Waste Management, 20; 2000; pag. 311-319.

Problema 3.2. Se considera ahora en la industria papelera un segundo contaminante TDS (total sólidos disueltos) con un modelo de la planta más detallado, mediante la subdivisión del proceso en siete subprocesos con limitaciones en las concentraciones de sólidos en suspensión (SS o contaminante A) y sólidos disueltos (TDS o contaminante B) y cantidades incorporadas en los subprocesos de ambos contaminantes:

Proceso	Contaminante	q g/h	Cin max ppm	Cout max ppm	W ^f m ³ /h
P1	A	7000	0	200	35
	B	7000	0	200	
P2	A	22400	100	500	46,7
	B	28000	100	600	
P3	A	62550	200	650	96,2
	B	38920	220	500	
P4	A	2000	0	200	10
	B	2500	50	300	
P5	A	8750	50	300	30
	B	10500	50	350	
P6	A	1050	50	200	5,6
	B	1400	50	250	
P7	A	13200	50	300	66
	B	13200	50	200	

Determinar la estrategia de diseño óptima si se dispone de agua de aporte, sin sólidos en suspensión ni disueltos.⁵

Solución: En el caso de utilizar sólo agua limpia para todos los subprocesos resulta un consumo dado en la columna más a la derecha de la tabla para cada subproceso, resultando un total de 289,5 m³/h.

Utilizando el optimizador Solver de Excel se llega a un total de sólo 192,3 m³/h. Se dan detalles de su desarrollo en Excel y el diagrama obtenido.

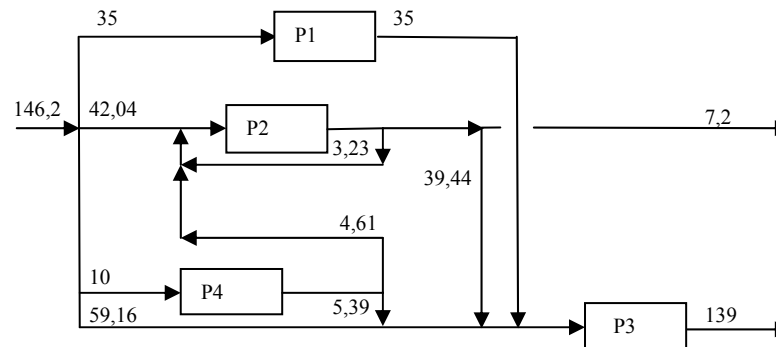
⁵ Ejemplo 2 de Y.H. Yang, H.H. Lou, Y.L. Huang; Synthesis of an optimal wastewater reuse network; Waste Management, 20; 2000; pag. 311-319.

Problema 3.1

© J.I,Zubizarreta	Cf	0	0	0	0						
	Wf	35	42,0358136	59,16418643	10	Ww	Suma salidas	Wout	Cout	Cout*Wout	CoutWout-CinWin
	Wij	0	0	35	0	0	35	35	200	7000	7000
		0	3,2358808	39,44279095	0	7,2	49,8786717	49,8786717	500	24939,3359	22400
		0	0	0	0	139	139	139	650	90350	62550
		0	4,60697738	5,393022618	0	0	10	10	200	2000	2000
Sumatorio de entradas		35	49,8786717	139	10						
	Win	35	49,8786717	139	10						
	Cin	0	50,9102545	200	0						
	q	7000	22400	62550	2000						
Sumatorio de Cout*Wij		0	2539,33587	27800	0						
	Cin*Win	0	2539,33587	27800	0						

Objetivo
 mín. 146,2

Diagrama de flujo óptimo del Problema 3.1



Problema 3.2

© J.I,Zubizarreta								#	1	2	3	4	5	6	7								
	CfA	0	0	0	0	0	0	0															
	CfB	0	0	0	0	0	0	0															
#	Wf	35,4043	25,8702	0	18,87959	30,10507	11,0278	71,0202	Ww	Suma salidas	Wout	CoutA	CoutB	Cout*WoutA	Cout*WoutB	CoutWout-CinWin	CoutWout-CinWin						
1	Wij	0	0	35,4043	0	0	0	0	0	35,4043	35,4043	197,71608	197,716	7000	7000	7000	7000						
2		0	0	2,33571	0	0	0	0	53,664	56	56	500	600	28000	33600	22400	28000						
3		0	0	0	0	0	0	0	138,64	138,6429	138,6429	650	500	90117,857	69321,429	62550	38920						
4		0	0	18,8796	0	0	0	0	0	18,87959	18,87959	105,93453	132,418	2000	2500	2000	2500						
5		0	0	32,804	0	0	0	0	0	32,80398	32,80398	282,02756	335,375	9251,6269	11001,627	8750	10500						
6		0	0	11,0278	0	0	0	0	0	11,02779	11,02779	95,214025	126,952	1050	1400	1050	1400						
7		0	30,1298	38,1915	0	2,698911	0	0	0	71,02016	71,02016	185,86271	185,863	13200	13200	13200	13200						
Sumatorio de entradas		35,4043	56	138,643	18,87959	32,80398	11,0278	71,0202															
	Win	35,4043	56	138,643	18,87959	32,80398	11,0278	71,0202															
	CinA	0	100	198,841	0	15,29165	0	0															
	CinB	0	100	219,279	0	15,29165	0	0															
	qA	7000	22400	62550	2000	8750	1050	13200															
	qB	7000	28000	38920	2500	10500	1400	13200															
Sumatorio de Cout*WijA		0	5600	27567,9	0	501,6269	0	0															
Sumatorio de Cout*WijB		0	5600	30401,4	0	501,6269	0	0															
	CinA*Win	0	5600	27567,9	0	501,6269	0	0															
	CinB*Win	0	5600	30401,4	0	501,6269	0	0															
	Objetivo	192,307																					

Digrama de flujo óptimo del Problema 3.2

