# TEMA 2:

# CLASIFICACIÓN DE PROBLEMAS DE INGENIERÍA QUÍMICA DESCRITOS MEDIANTE ECUACIONES DIFERENCIALES.

# CONDICIONES DE INTEGRACIÓN.

# ADIMENSIONALIZACIÓN DE PROBLEMAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.



| | |
|---|---|
| **Asignatura:** | **Cálculo Avanzado de Procesos Químicos.** |
| **Titulación:** | **Ingeniería Química** |
| **Curso:** | **Cuarto** |
| **Cuatrimestre:** | **Primero** |

## 1. ECUACIONES DIFERENCIALES. DEFINICIONES Y CLASIFICACIONES DE INTERÉS EN INGENIERÍA QUÍMICA.

Para poder llevar a cabo la resolución de problemas de I.Q. es necesario identificar y clasificar las ecuaciones diferenciales que los modelan.

- Una **ECUACIÓN DIFERENCIAL** se define como la relación entre una función desconocida y una o más de sus derivadas:

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

donde y= variable dependiente, función desconocida que es la solución de la E.D.,

x= variable independiente (variable que causa el cambio en y)

Las variables independientes con sentido en I. Q son el tiempo, t, y las direcciones espaciales. Las variables dependientes habituales son concentraciones o cantidades de productos químicos, temperatura, caudal, etc.

- **CLASIFICACION DE ECUACIONES DIFERENCIALES:**

Las ecuaciones diferenciales pueden clasificarse atendiendo a diversos criterios. Algunos de los de mayor interés a la hora de resolver problemas en IQ son:

i) Nº de variables
ii) orden de la derivada más alta
iii) grado
iv) linealidad
v) tipos de coeficientes

i) En función del **número de variables independientes** presentes en la E.D. se obtiene la primera clasificación que distingue entre:

a) Ecuación diferencial ordinaria o total (ODE)

En las ODE solamente existe una variable independiente, el significado físico de estas ecuaciones es que los cambios producidos en la variable dependiente se deben únicamente a los cambios en una sola variable.

b) Ecuación diferencial parcial (PDE)

En las PDE existen más de una variable independiente, el significado físico de estas ecuaciones es que los cambios producidos en la variable dependiente se deben a cambios en varias variables.

ii) En función del **orden de la derivada** más alta que se encuentre en la Ecuación Diferencial podemos clasificar las E.D. de interés en I.Q. en:

a) Ecuaciones de primer orden:

La derivada más alta en la ecuación es de **primer orden**. Un ejemplo de este tipo es la ecuación (2.1.)

b) Ecuaciones de segundo orden:

La derivada más alta en la ecuación es de **segundo orden**. Ejemplo de este tipo es la ecuación (2.2). En esta ecuación encontramos una derivada de primer orden, $\frac{\partial C}{\partial t}$, y una derivada de segundo orden, $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$, luego la ecuación es de segundo orden.

Ecuaciones de órdenes superiores a dos no son muy habituales en problemas de Ingeniería Química.

iii) GRADO: el grado de una Ecuación Diferencial es el exponente más elevado de la derivada mayor.

iv) LINEALIDAD: Las ecuaciones diferenciales ordinarias se dividen en lineales y no lineales en función de si existen productos entre la variable dependiente y sus derivadas o no, o bien cuando la función f(x,y) es no lineal.

v) TIPOS DE COEFICIENTES: en función del tipo de coeficientes se pueden distinguir dos clases de ecuaciones diferenciales: a) ecuaciones con coeficientes constantes: cuando la variable dependiente y sus derivadas se encuentran multiplicadas por constantes, b) ecuaciones con coeficientes variables, en aquellos casos en los que la variable dependiente y sus derivadas se encuentran multiplicadas por constantes y/o por las variables independientes.

EJEMPLO 2.1.

La ley de enfriamiento o calentamiento de Newton se expresa mediante la ecuación (2.1):

$$\frac{dT}{dt} = k\left(T - T_{referencia}\right) \qquad (2.1.)$$

Donde:

T es la temperatura del sólido en cada instante.

$T_{referencia}$ es la temperatura del fluido que rodea al sólido, y si en nuestro problema la masa de fluido es suficientemente grande se mantendrá constante.

k= coeficiente de transmisión de calor

En esta ecuación la función incógnita es la Temperatura del cuerpo en cada instante. La única causa que hace que la temperatura del sólido cambie es el tiempo de contacto del sólido con el baño de temperatura constante $T_{referencia}$, luego el sistema queda definido mediante una ODE que relaciona la variable dependiente T con la única variable independiente, t.

Por otro lado supongamos que queremos determinar cómo evoluciona la concentración de un gas A que se difunde en un líquido B en la dirección z al tiempo que reacciona con él. La ecuación que representa este problema:

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB}\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + R(C_A)} \qquad (2.2.)$$

Es decir, la variación de $C_A$ en el sistema se debe al transcurso del tiempo y a la difusión en la dirección z. Es decir, tenemos una variable dependiente, $C_A$ y dos variables independientes, t y z.

Observamos que el signo que indica derivada es diferente cuando se trata de derivada total, **d**, que de derivada parcial, $\partial$ .

## 2. CLASIFICACIÓN DE PROBLEMAS DE I. Q. DESCRITOS MEDIANTE ECUACIONES DIFERENCIALES.

A lo largo de los próximos temas se presentarán diferentes métodos numéricos de resolución de ecuaciones diferenciales (E.D.). Cada grupo de métodos permite solucionar un tipo diferente de ecuación diferencial, por lo tanto la primera labor del ingeniero químico que necesite resolver problemas de esta naturaleza es CLASIFICAR DESDE EL PUNTO DE VISTA MATEMÁTICO los problemas de I.Q. descritos por ecuaciones diferenciales. La clasificación de un problema de este tipo se lleva a cabo teniendo en cuenta:

a) El tipo de ecuación diferencial que modela el problema en forma general.

b) Las condiciones de integración que definen la singularidad del problema.

Atendiendo a estas dos condiciones, los problemas habituales en I.Q. se clasifican en los siguientes grupos:

## I) PROBLEMAS MODELADOS MEDIANTE SISTEMAS ODE-IVP:

Los problemas de este tipo se modelan mediante una o varias ecuaciones diferenciales ordinarias, sólo existe una causa que motiva los cambios en el sistema, (ODE) y tienen una o varias condiciones integración iniciales (IVP) que definen el problema singularmente. Ejemplos habituales de este tipo de problemas en I. Q. son:

- Problemas de cinética de las reacciones químicas.
- Modelado de reactores de mezcla perfecta dinámicos, o de flujo pistón estacionarios.
- Ecuaciones de calentamiento o enfriamiento de sólidos.

### EJEMPLO 2.2.

La conducta en estado estacionario de un reactor de flujo pistón en el que se lleva a cabo la descomposición de dióxido de nitrógeno (reacción de segundo orden con respecto a la concentración del reactivo) en el que se asume que no hay dispersión axial se pude modelar con la expresión:

$$u\frac{dC_A}{dz} = -kC^2 \qquad \text{con } C_A(z=0) = C_{A0}$$

## II) PROBLEMAS MODELADOS MEDIANTE SISTEMAS ODE-BVP

Los problemas de este tipo se modelan mediante una o varias ecuaciones diferenciales ordinarias, sólo existe una causa que motiva los cambios en el sistema, (ODE). Las condiciones integración son del tipo frontera. Los ejemplos habituales en ingeniería química corresponden a problemas de difusión de materia o transmisión de energía, que matemáticamente implican derivadas segundas, por lo tanto se necesitan dos condiciones frontera para definir el problema singularmente. Ejemplos habituales de este tipo de problemas en I. Q. son:

- Problemas de transmisión de calor en una dirección en estado estacionario.
- Problemas de difusión de materia en una dirección en estado estacionario.

## EJEMPLO 2.3.

En un sistema, en estado estacionario, formado por una partícula de catalizador dentro de un reactor por el que circula un reactivo a velocidad suficiente para que el la superficie de la partícula la concentración sea constante, podemos modelar el perfil de concentración del reactivo dentro de la partícula mediante la expresión:

$$D_e \frac{d^2C}{dx^2} + r(C) = 0 \quad \text{con} \quad \left.\frac{dC}{dx}\right|_{x=0} = 0 \quad \text{y} \quad C(x=1) = C_1$$

donde De = coeficiente de difusión del reactivo en la partícula de catalizador.

r = velocidad de reacción del reactivo C

$\left.\frac{dC}{dx}\right|_{x=0} = 0$ condición de simetría en el eje central de la partícula de catalizador

## III) *PROBLEMAS MODELADOS MEDIANTE SISTEMAS PDE-1D*

Los problemas de este tipo se modelan mediante ecuaciones diferenciales parciales en las que una variable independiente es una dirección espacial. Estos sistemas necesitan 2 condiciones frontera y una condición inicial para integrarse singularmente. Ejemplos habituales de este tipo de problemas son:

- Problemas de transmisión de calor en una dirección en estado no estacionario.
- Problemas de difusión de materia en una dirección en estado no estacionario.

## EJEMPLO 2.4.

Consideremos una partícula de catalizador en estado no estacionario en la que se produce difusión del reactivo a lo largo del radio de la partícula y al tiempo que difunde reacciona para dar productos. Serán necesarias las condiciones de integración que se muestran para definir singularmente el problema:

$$D_{ex} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + r(C_A) = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad \text{con} \quad \begin{cases} D_{ex} \dfrac{dC}{dx}(0,t) = 0 \quad \text{y} \\ C(x,0) = C_{A0} \\ C(1,t) = C_{A1} \end{cases}$$

## IV) PROBLEMAS MODELADOS MEDIANTE SISTEMAS PDE-2D

Los problemas de este tipo se modelan mediante ecuaciones diferenciales parciales en las que dos variables independientes son direcciones espaciales y otra es el tiempo. Estos sistemas necesitan 2 condiciones frontera en cada dirección espacial y las condiciones iniciales correspondientes para integrarse singularmente. Ejemplos habituales de este tipo de problemas son:

- Problemas de difusión de materia en dos direcciones en estado no estacionario.
- Problemas de transmisión de calor en dos direcciones en estado no estacionario.

### EJEMPLO 2.5.

En muchas ocasiones el Ingeniero Químico debe trabajar con sistemas en los que se produce transmisión de calor (reacciones exotérmicas, calentamiento de reactivos, destilación, hornos, etc.). La evolución de la temperatura en la pared de un reactor mientras se está produciendo una reacción exotérmica (estado no estacionario) puede describirse (coordenadas rectangulares) mediante la ecuación si se considera que sólo hay flujo de calor en dos direcciones espaciales:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \alpha_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

## V) PROBLEMAS MODELADOS MEDIANTE SISTEMAS PDE-3D

Los problemas de este tipo se modelan mediante ecuaciones diferenciales parciales en las que tres variables independientes son direcciones espaciales y otra es el tiempo. Estos sistemas necesitan 2 condiciones frontera en cada dirección espacial y las condiciones iniciales correspondientes para integrarse singularmente. Ejemplos habituales de este tipo de problemas son:

- Problemas de difusión de materia en tres direcciones en estado no estacionario.
- Problemas de transmisión de calor en tres direcciones en estado no estacionario.

### EJEMPLO 2.6.

En muchas ocasiones el Ingeniero Químico debe trabajar con sistemas en los que se produce transmisión de calor (reacciones exotérmicas, calentamiento de reactivos, destilación, hornos, etc.). La evolución de la temperatura en la pared de un reactor mientras se está produciendo una reacción exotérmica (estado no estacionario) puede describirse (coordenadas rectangulares) mediante la ecuación si se considera que hay flujo de calor en tres direcciones espaciales:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \alpha_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \alpha_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

## VI) PROBLEMAS MODELADOS MEDIANTE SISTEMAS PDE-ELÍPTICAS

Sistemas modelados mediante ecuaciones diferenciales parciales sin evolución con el tiempo. Contendrán más de una variable espacial y necesitan dos condiciones frontera por cada variable espacial. Ejemplos habituales en I. Q. son:

- Problemas de difusión de materia en más de una dirección en estado estacionario.
- Problemas de transmisión de calor en más de una dirección en estado estacionario.

### EJEMPLO 2.7.

Un sistema es estado estacionario (sin variación con el tiempo) en el que se produzca difusión de un reactivo A en dos direcciones espaciales con (o sin) reacción puede modelarse mediante una ecuación del tipo:

$$D_{ex}\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}+D_{ey}\frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2}+r(C_A)=0 \quad \text{con} \quad C(0,y)=C_{A0} \quad \frac{\partial C_A}{\partial x}(x,0)=0$$

$$C(1,y)=C_{A1} \quad C(x,1)=C_2$$

Estas ecuaciones no contienen la variable tiempo explícitamente, por lo tanto sus soluciones representan configuraciones de equilibrio.

Dentro de cada uno de los tipos de ecuaciones enumerados se pueden diferenciar a) ecuaciones lineales, b) ecuaciones no lineales. Algunos algoritmos son capaces de trabajar tanto con sistemas lineales como no lineales pero en muchas ocasiones las ecuaciones no lineales plantean mayores problemas de resolución que las lineales y por ello es necesario aplicar algoritmos específicos que tengan capacidad para resolver este tipo de ecuaciones, por tanto es importante CLASIFICAR ADECUADAMENTE LAS E.D. COMO LINEALES O NO LINEALES:

Dentro de las ecuaciones ordinarias, una E. D. de primer orden es no lineal si presenta productos de la derivada primera por sí misma o entre la derivada primera y la variable dependiente, una E.D. de 2º orden es no lineal cuando se presentan productos de la segunda derivada por sí misma, por la primera derivada o por la variable dependiente.

Las reglas de linealidad de las PDE son más complicadas y se comentarán en los temas específicos de PDE.

## 3. CONDICIONES DE INTEGRACIÓN: IMPORTANCIA. TIPOS DE PROBLEMAS QUE GENERAN

La solución de una E.D. implica la integración de sus derivadas. Toda integración lleva a la obtención de un NÚMERO INFINITO DE SOLUCIONES para el mismo problema en función del valor asignado a la constante que se obtiene en el proceso de integración.

Para obtener una solución particular a un problema es preciso asignar un valor adecuado a la constante de integración. Ese valor viene definido por las características del problema que deseamos resolver mediante las denominadas CONDICIONES DE INTEGRACIÓN.

De una forma general y simple (en temas posteriores se tratará este asunto con mayor profundidad), las condiciones de integración pueden ser de dos tipos:

a) *CONDICIONES DE INTEGRACIÓN INICIALES*: indican el valor de la función o de sus derivadas al inicio del intervalo de integración. Una definición matemática rigurosa de C.I. indica que un problema tiene condiciones iniciales cuando todas las condiciones de integración están definidas en el mismo valor de la variable independiente. En I. Q. generalmente se refieren a derivadas respecto del tiempo y la condición inicial nos dice el valor de la función a tiempo cero. Sin embargo existen ejemplos habituales en los que la condición inicial se refiere a un valor en una posición (reactores tubulares).

## EJEMPLO 2.8.

En el caso a) se presenta una ODE-IVP de primer orden donde la condición inicial se da a tiempo cero:

a)
$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -kC_A$$
$$C_A(0) = C_{A0}$$

En el caso b) se presenta una ODE-IVP de primer orden donde la condición inicial se da en z=0:

b) $$u\frac{dC_A}{dz} = -kC^2 \quad \text{con } C_A(z=0) = C_{A0}$$

En el caso c) se presenta una ODE-IVP de segundo orden donde las condiciones iniciales se dan a t=0

c)........... $$\frac{d^2y}{dt^2} - 8\frac{dy}{dt} + 16y = 6te^{4t} \quad \text{con } y(0)=0 \quad y'(0)=1$$

b) *CONDICIONES DE INTEGRACIÓN TIPO FRONTERA*: Indican el valor de la función, o sus derivadas en puntos extremos del intervalo de integración. Se refieren a intervalos de integración de la variable espacial. Así, en la ecuación de ejemplo 2.3.podríamos añadir las condiciones integración:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB}\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + R(C_A)$$

$$Ca(0,t) = C_{A0} \quad \Rightarrow \quad \text{condición frontera en el punto z = 0 para cualquier instante (t)}$$
$$Ca(L,t) = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{condición frontera en el punto z = L para cualquier instante (t)}$$
$$Ca(z,0) = C_{A0} \quad \Rightarrow \quad \text{condición inicial en todo el sistema para el instante t = 0}$$

Dos cuestiones que nunca deben olvidarse:

1. El número de condiciones de integración necesarias para integrar de forma particular una Ecuación Diferencial depende del tipo y orden de la misma.

2. En los problemas modelados por sistemas de ecuaciones diferenciales debe haber tantas condiciones de integración como requiera el global de todas las ecuaciones que forman el sistema.

## 4. ADIMENSIONADO DE PROBLEMAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.

Las ecuaciones que representan los modelos de balances en I.Q. contienen unidades (kmol/s, kJ/s, etc.) y sus correspondientes dimensiones (masa/tiempo, energía/tiempo, etc.) Así mismo las variables principales de los sistema de I.Q.: Tª, tiempo, etc. se expresan en términos de unidades (ºC, s, etc.).

Sin embargo una observación cuidadosa de los libros de referencia para los profesionales de la I.Q. muestra que en ellos se presentan los balances generales en forma de variables ADIMENSIONALES.

### EJEMPLO 2.9.

***Levenspiel O.,*** Flujo de Fluidos. Intercambio de Calor. Ed. Reverte. Barcelona (1996) Página 262 y siguientes:

Gráficos de rendimientos para intercambiadores de calor de diferentes características. Variables representadas: ι [0, 1] frente a $P = \dfrac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1}$ [0, 1] (consultar referencia para más información).

***Santamaria J. M., Herguido J., Menéndez M. A., Monzón A.,*** Ingeniería de Reactores, Editorial Sintesis, Madrid (1999). Página 100:

Gráficos de variación del rendimiento al producto intermedio, según la conversión, en una reacción en serie para diferentes tipos de reactor. Variables representadas: $X_A$ [0, 1]. vs $\dfrac{C_R}{C_{A0}}$ [0, 1] (consultar referencia para más información)

¿Cómo se obtienen estas expresiones y cuál es su utilidad?

Las principales ventajas de adimensionar las variables de un sistema son:

a) permite que el modelo obtenido sea más general.

b) Normalmente se consiguen expresiones simplificadas donde varios parámetros de la expresión original se agrupan en términos adimensionales.

c) Los resultados son más fácilmente correlacionables.

d) Acotar las variables en el intervalo [0, 1] resulta más adecuado para el uso y programación de muchos método numéricos. **NO SIEMPRE UNA VARIABLE ADIMENSIONALIZADA ESTÁ ACOTADA ENTRE 0 Y 1.**

Para obtener la expresión adimensionalizada de un problema es necesario:

a) Construir un nuevo conjunto de variables i) dividiendo en cada punto la variable entre su valor máximo ó b) agrupando variables en términos adimensionales. De esta forma el valor de las nuevas variables estará comprendido habitualmente entre [0, 1] (esto no es imprescindible) y no tendrán dimensiones puesto que son el resultado de dividir dos variables de las mismas dimensiones.

b) Las nuevas condiciones de integración del sistema se referirán también a las variables adimensionales en vez de a las originales.

c) Sustituyendo en la ecuación de partida estas nuevas variables y sus condiciones de integración se obtiene un nuevo sistema adimensional.

## 5. BIBLIOGRAFIA SELECCIONADA

Se presentan algunos textos en los que se manifiesta la importancia del manejo de Ecuaciones Diferenciales en los problemas de Ingeniería Química:

**Crank, J.;** *The Mathematics of Diffusion*. Ed. Oxford Science Publications.(2º Edition) Great Britain (1975).

Presenta un estudio muy profundo del fenómeno de la difusión y su modelado matemático.

**Cutlip, M. B., Shacham, M.;** *Problem Solving in Chemical Engineering with Numerical Methods*. Ed. Prentice Hall PTR. Upper Saddle River, New Jersey (1999).

El libro es una batería de problemas. Clasificados en capítulos relacionados con el área de Ingeniería Química a la que pertenecen. No se explican los métodos de resolución, simplemente se aplican.

**Perry, R. H., Green, D.W. (Eds);** *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Ed. Mc Graw Hill (7ªEdición) (1997).

La sección 3 del handbook se dedica a la matemática aplicada de interés para el Ingeniero químico.

**Walas, S. M.;** *Modeling with Differential Equations in Chemical Engineering.* Ed. Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA, USA (1991).

En los capítulos 8-15 se indican las áreas de Ingeniería Química que dan lugar a ecuaciones diferenciales y los tipos de modelos generados en cada caso.