Aplicación del programa Polymath en la docencia en Ingeniería Química

J. Cuéllar y A. Alegría

Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Salamanca. Plaza de los Caídos 1-5.

37008 – Salamanca.

EL PROBLEMA

Titulación de **INGENIERÍA QUÍMICA**

Existe la necesidad de hacer cálculos en asignaturas como:

***termodinámica**
***mecánica de fluidos**
***transferencia de calor y de materia**
***operaciones unitarias**
***ingeniería de la reacción química**
***etc.**

Cálculos cuya complejidad será tanto mayor cuanto más se aleje de la idealidad el problema planteado y pretenda acercarse a la realidad.

EL PROBLEMA

En concreto, los balances de materia o de energía conducen en numerosas ocasiones a un conjunto de ecuaciones cuya resolución es inabordable, en el ámbito de la clase.

Sin embargo la resolución de esas ecuaciones tiene un valor didáctico innegable dado que permite, no solo obtener el resultado buscado, sino también y esto, a efectos didácticos, es quizá lo más importante, comprobar el efecto sobre los resultados del cambio del valor de las condiciones de operación.

LA SOLUCIÓN

Por ello, se impone la adopción para el trabajo habitual de algún tipo de **software de cálculo**.

Las características ideales de este software han de ser:

a) Suficientemente potente. Ha de ser capaz de resolver la mayoría de los problemas que se puedan plantear en las asignaturas que se imparten en el grado de ingeniería química.

b) Que sea asequible desde el punto de vista económico para los alumnos.

c) Que sea sencillo de utilización.

LA SOLUCIÓN

SOFTWARE MAS COMÚN

-**La hoja de Cálculo EXCEL de Microsoft**

Con este software se puede hacer muchas cosas pero dominar a fondo esta herramienta requiere un tiempo considerable y las hojas de trabajo no suelen ser muy atractivas ni intuitivas**.**

-Matlab, Maple, o Mathematica, son los paquetes de software de los que todo el mundo habla y casi nadie domina debido a la complejidad de su aprendizaje. Son caros, excepto el Mathematica que, al menos en la universidad de Salamanca, se puede descargar gratuitamente. Se pueden hacer tantas cosas con ellos que cualquier potencial usuario que tenga prisa no encuentra fácilmente la forma de hacer, exactamente y con sencillez, lo que pretende

-Mathcad es caro y las hojas de trabajo no son atractivas

LA SOLUCIÓN

Polymath, se diseñó para poder realizar los cálculos más usuales en las enseñanzas de Ingeniería.*

Ventajas:

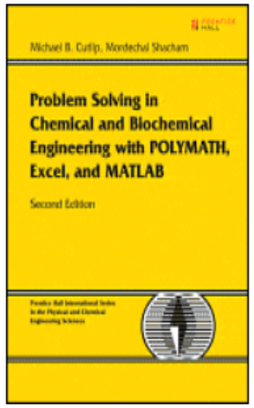
a) Puede **resolver con sencillez** prácticamente todos los tipos de problemas que se le pueden presentar a un alumno de Ingeniería Química

b) Se puede conseguir **desde 15 euros** y puede ser gratis si se copia la versión 5.1 del CD ROM que acompaña a algunos de los libros con problemas de demostración del uso de este software

c) Se puede **aprender a utilizar** en unos minutos

*Cutlip, M. B. and Shacham, M., *Problem Solving in Chemical and Biochemical Engineering with Polymath, Excel, and MATLAB*, 2nd ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2008.

http://www.problemsolvingbook. Solved Book Problems
Google problemsolvingbook, com Buscar Compartir Más » Acceder



Michael B. Cutlip, University of Connecticut
Mordechai Shacham, Ben-Gurion University of Negev, Israel

Publisher: Prentice Hall
Copyright: 2008
Format: Paper; 752 pp

ISBN-10: 0131482041
ISBN-13: 9780131482043

Corrections to the First Printing (pdf file)

CorrectionFirstPrinting.htm CorrectionsFirstPrinting.pdf

Educational Versions of POLYMATH Software

POLYMATH Software is pleased to provide the latest version of Polymath Educational Software for various time intervals. Please consider the following purchase options for the Polymath Educational Software. Note that each option will have a 5 day trial period. Each time period has its corresponding Polymath program, so please download and install Polymath from the **Download the Evaluation Version** link from the first page of the Purchase Link. This Polymath also becomes the Purchased Version after the keycode (e-mailed to you after purchase) is entered.

4-Months @ $20 - Purchase Link

12-Months @ $30 - Purchase Link

Unlimited Use @ $39 - Purchase Link

Book owners can purchase this Polymath Software at specially discounted Educational Version prices only from a protected directory. This directory is only available from this website. You will need to find and then enter the **User Name** and **Password** from a particular location in the Problem Solving book. These will be the first two words of the main text under the page heading on page 59 of the book: Both entries are lower case just like in the book. The first word is the User Name and the second word is the Password when you click on the link below:

Special Educational Prices for Book Owners

LA SOLUCIÓN

El aprendizaje del manejo de POLYMATH requiere un pequeño esfuerzo inicial por parte del alumno, pero **este esfuerzo se compensa sobradamente al permitirle después dedicar más tiempo a la comprensión de los fenómenos físico-químicos implicados en los procesos que a la resolución de los modelos matemáticos.**

LA SOLUCIÓN

Para mostrar la simplicidad del uso de Polymath, **se muestra a continuación su aplicación en la resolución de un problema** de la **asignatura de Reactores Químicos** y, después, se **muestra** la diferencia con respecto a la resolución del mismo problema mediante **Matlab**.

EJEMPLO DE RESOLUCION DE UN PROBLEMA CON POLYMATH

La reacción, en **fase gaseosa**, de la acroleína con ciclopentadieno para producir endometilen tetrahidrobenzaldehido puede ser representada simbólicamente por:

$$A(g) + B(g) \leftrightarrows C(g)$$

Es una reacción en **fase gaseosa, reversible, con disminución del número de moles**, cuya velocidad de reacción se puede representar por la expresión :

$$(-r_A)=k_1C_AC_B-k_2C_C$$

Donde los **coeficientes cinéticos** expresados, según la ecuación de Arrhenius, en función de la temperatura son:

$$k_1 = 1{,}5 \times 10^9\, e^{-15200/RT}\ cm^3/(mol.s) \quad y$$

$$k_2 = 2{,}2 \times 10^{12}\, e^{-33600/RT}\ s^{-1}$$

La energía de activación está en cal/mol.

La reacción se va a hacer **isotérmicamente** en un **<u>reactor discontinuo de volumen constante</u>** con las condiciones iniciales fijas:

$$P_{To} = 1\ atm;\ C_{Ao} = C_{Bo};\ C_{Co}=0\ ;$$

Se pide:

Utilizar el **software Polymath** para:

a) Obtener las **curvas de variación de la <u>concentración de todas las especies químicas en función del tiempo</u>** **(curvas C_i vs. t)** cuando la temperatura de la reacción es 400, 425 y 450 K. Sacar conclusiones a partir de la forma y posición de las curvas.

b) Obtener las **<u>curvas de variación de la conversión con el tiempo</u>** **(curvas X_i vs. t)** para las tres temperaturas consideradas. Sacar conclusiones.

c) Representar: **($-r_A$) en función del tiempo** **(curvas $-r_{Ai}$ vs. t)** para 400, 425 y 450 K en la misma gráfica. Comentar su evolución.

d) Representar la **variación de las <u>velocidades de reacción directa e inversa</u> con el tiempo** **(curvas $-r_{d,r}$ vs. t)**

e) Representar la **<u>variación de la presión total en el reactor en función de t</u>** **(curvas P_T vs. t)** para las tres temperaturas.

Mas peticiones:

f) Determinar si la reacción es **exotérmica o endotérmica.**

g) Buscar en la **gráficas de conversión frente a tiemp**o, el tiempo de residencia necesario para conseguir una **conversión del 65%** a las temperaturas de 400, 425 y 450 K.

h) ¿Qué temperatura de las tres consideradas sería mejor utilizar si quiero obtener una **conversión del 80%?**

i) Representar la **variación de los dos coeficientes cinéticos con la temperatura** en la misma gráfica y comentar su evolución en relación con la exo o endotermicidad de la reacción

SOLUCIÓN

a) Determinar las **curvas Ci vs. t**, cuando la temperatura es 400, 425 y 450 K. Sacar conclusiones a partir de la forma y posición de las curvas.

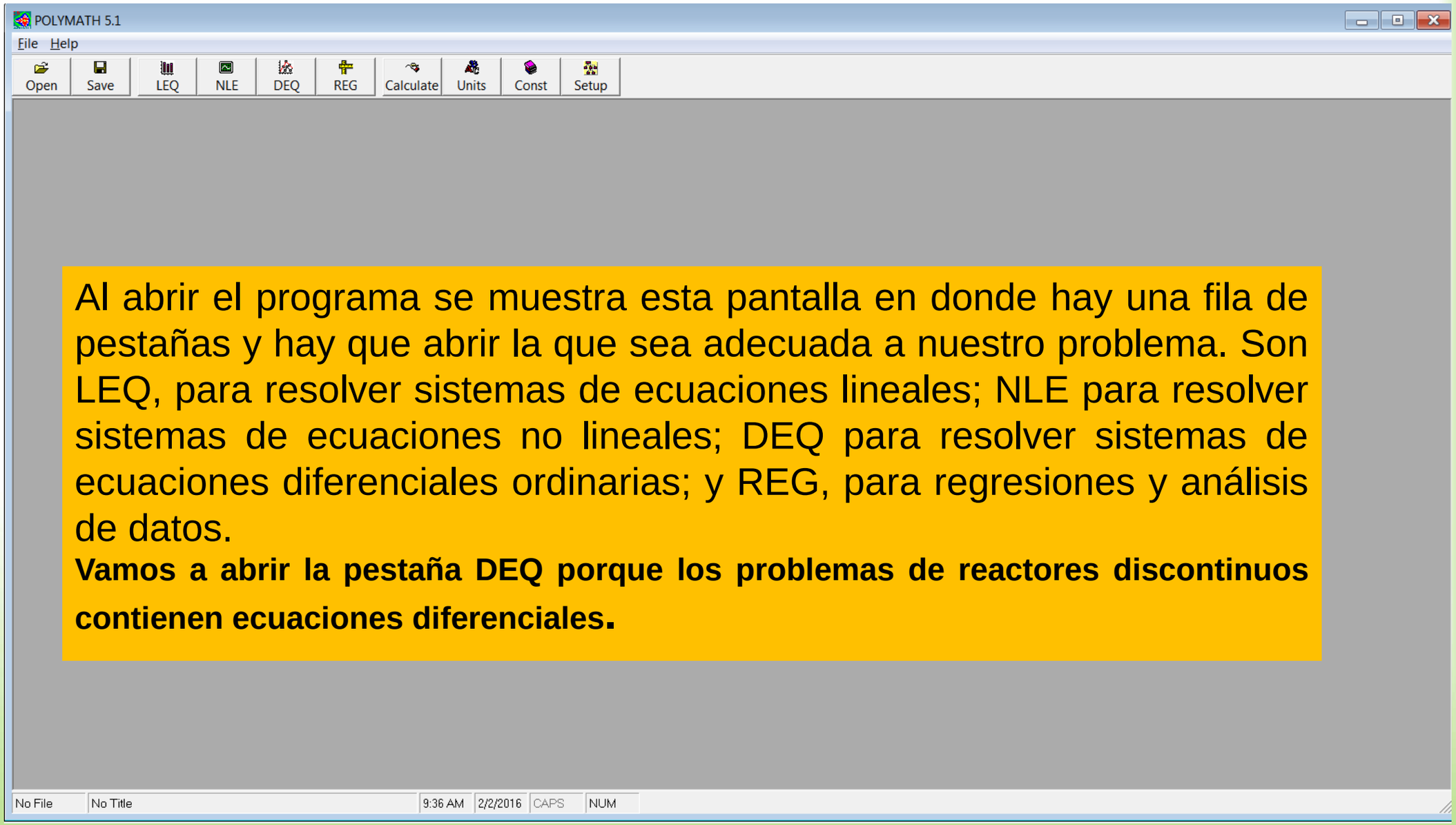
Aclaraciones previas:

*Como el volumen del reactor es constante podemos trabajar con concentraciones en lugar de con número de moles.

*La concentración inicial de cada uno de reactivos se calcula a partir de la presión y la temperatura. $C_{A0}=P_{A0}/(RT)=P_{T0}/2/(RT)$ moles/litro y $\mathbf{C_{A0}=P_{A0}/(RT)=P_{T0}/2/(RT)/1000}$ en moles/cm^3 para unificar las unidades con las del coeficiente cinético.

*Las conversiones de las especies químicas B y C se pueden calcular a partir de las concentraciones del componente A, pero se va a hacer a partir de la ecuación diferencial correspondiente.

*En el listado siguiente de Polymath está la forma de conseguir la solución a esta pregunta.



Al abrir el programa se muestra esta pantalla en donde hay una fila de pestañas y hay que abrir la que sea adecuada a nuestro problema. Son LEQ, para resolver sistemas de ecuaciones lineales; NLE para resolver sistemas de ecuaciones no lineales; DEQ para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias; y REG, para regresiones y análisis de datos.

Vamos a abrir la pestaña DEQ porque los problemas de reactores discontinuos contienen ecuaciones diferenciales.

POLYMATH 5.1

File Edit Program Window Examples Help

Open Save LEQ NLE DEQ REG Calculate Units Const Setup

Solve system of ordinary differential equations

Ordinary Differential Equations Solver

Indep Var t

Initial Value

Solve with RKF45

Final Value

Table Graph Report

Comments

Add DE Add EE Remove Edit

	Differential equations / explicit equations	Initial value	Comments
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

Differential Equations: 0 Auxiliary Equations: 0

No File No Title 6:39 PM 1/13/2016 CAPS NUM

Con los botones Table, Graph y Report resaltados podemos tener toda la información necesaria

Esta es la pantalla que se obtiene al lanzar el programa y desde la que se puede programar casi cualquier tipo de cálculos. **La forma de escribir las relaciones matemáticas es casi igual a como se escriben en papel para resolverlas de forma analítica. Esta es una de las grandes ventajas de este programa**

Ordinary Differential Equations Solver

Indep Var: t

Initial Value: 0

Solve with: RKF56

Final Value: 48000

Table | Graph | Report

☑ Comments

Add DE | Add EE | Remove | Edit

La variable independiente es el tiempo y hay que especificarla e introducir sus valores máximos y mínimos

	Differential equations / explicit equations	Initial value	Comments
1	d(ca1)/d(t) = -k11*ca1*cb1+k21*cc1	0.0000152	Concentracion inicial de A para K=400 K
2	d(ca2)/d(t) = -k12*ca2*cb2+k22*cc2	0.00001435	concentracion inicial de A para T=425 K
3	d(ca3)/d(t) = -k13*ca3*cb3+k23*cc3	0.00001355	Concentracion inical de A para K=450 K
4	d(cb1)/d(t) = -k11*ca1*cb1+k21*cc1	0.0000152	Concentracion inicial d B para K=400 K, que es igu
5	d(cb2)/d(t) = -k12*ca2*cb2+k22*cc2	0.00001435	concentracion inicial para T=425 K
6	d(cb3)/d(t) = -k13*ca3*cb3+k23*cc3	0.00001355	Concentracion inical para K=450 K
7	d(cc1)/d(t) = k11*ca1*cb1-k21*cc1	0	La concentración inical de C es cero a 400 K
8	d(cc2)/d(t) = k12*ca2*cb2-k22*cc2	0	La concentración inical de C es cero a 425 K
9	d(cc3)/d(t) = k13*ca3*cb3-k23*cc3	0	La concentración inical de C es cero a 450 K

Como vemos, la sintaxis es muy sencilla:

d(ca1)/d(t)= -k11*ca1*cb1+k21*cc1

es la ecuación diferencial a partir de la cual vamos a obtener el valor de la ca1 que es la concentración A a la temperatura inicial de 400 K. ca2 es la C_A a la temperatura de 425 K, etc., es decir, vamos a obtener las curvas C_A, C_B y C_C, para cada una de las tres temperaturas iniciales, en función del tiempo.

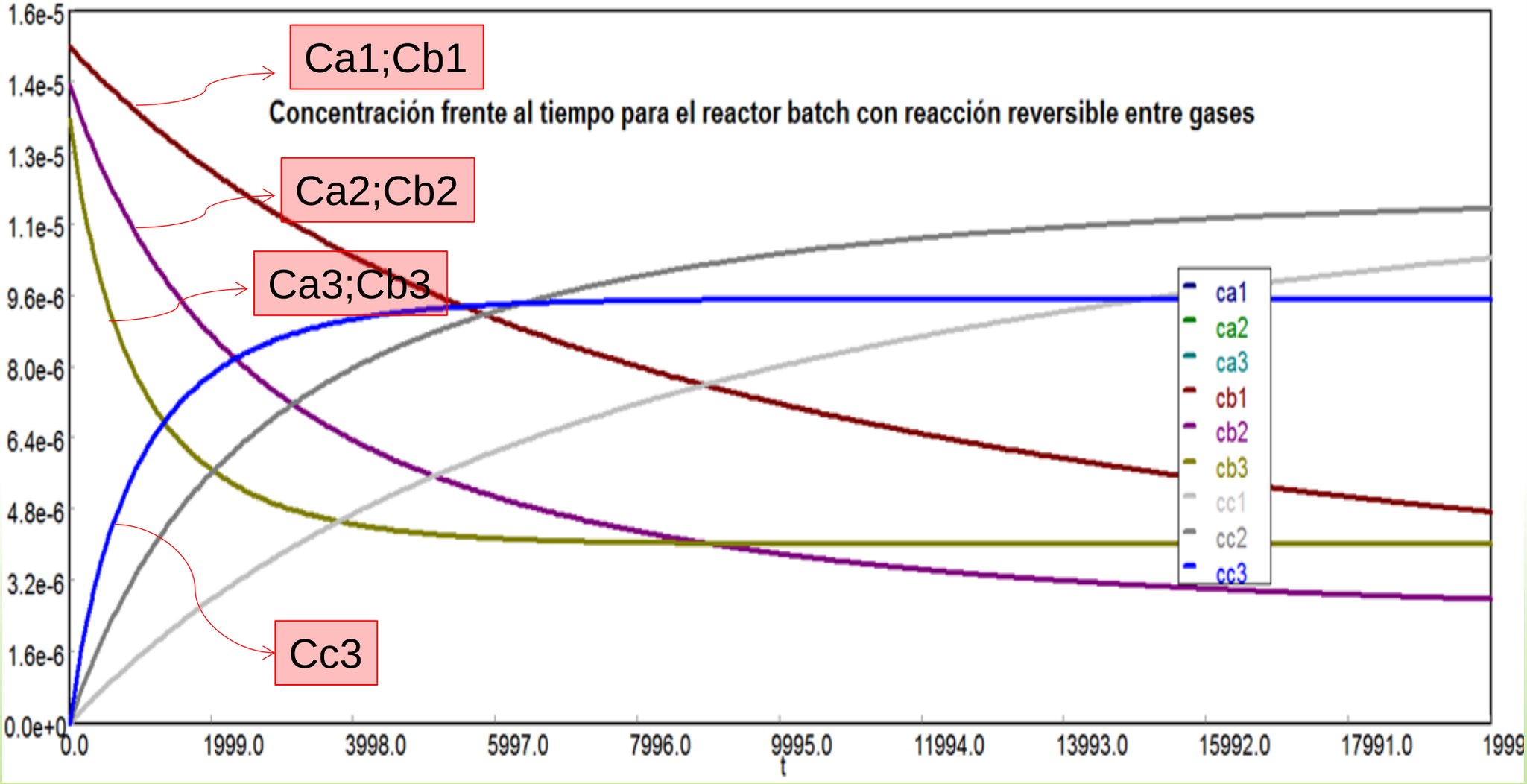
La variación de la presión en el reactor con el tiempo también se puede obtener después de ligar esta variación de presión con la variación de la concentración

	Differential equations / explicit equations	Initial value	Comments
8	d(cc2)/d(t) = k12*ca2*cb2-k22*cc2	0	La concentración inical de C es cero a 425 K
9	d(cc3)/d(t) = k13*ca3*cb3-k23*cc3	0	La concentración inical de C es cero a 450 K
10	d(P1)/d(t) = PT0*d*YA0*(k11*ca1*cb1-k21*cc1)/ca01	1	La presion total inicial a 400 K es uno
11	d(P2)/d(t) = PT0*d*YA0*(k12*ca2*cb2-k22*cc2)/ca02	1	La presion total inicial a 425 K es uno
12	d(P3)/d(t) = PT0*d*YA0*(k13*ca3*cb3-k23*cc3)/ca03	1	La presion total inicial a 430 K es uno
13	R = 1.987	n.a.	La constante de los gases
14	T1 = 400	n.a.	Una de las temperaturas
15	T2 = 425	n.a.	
16	T3 = 450	n.a.	
17	PT0 = 1	n.a.	
18	cb01 = ca01	n.a.	Las concentraciones de A y de B iniciales son igua
19	cb02 = ca02	n.a.	
20	cb03 = ca03	n.a.	La fracción molar de A en la mezcla incial
21	YA0 = 0.5	n.a.	La fracción molar inicial de A es 0,5 ya que la conc
22	ca01 = PT0/(2*0.082*T1)/1000	n.a.	Ley de los gases perfectos. La PT0=PA0+PB0, lue
23	ca02 = PT0/(2*0.082*T2)/1000	n.a.	Cálculo de la concentración inical de A a la temper
24	ca03 = PT0/(2*0.082*T3)/1000	n.a.	
25	cc0 = 0	n.a.	
26	k11 = 1.5*10^9*exp(-15200/(R*T1))	n.a.	
27	k12 = 1.5*10^9*exp(-15200/(R*T2))	n.a.	
28	k13 = 1.5*10^9*exp(-15200/(R*T3))	n.a.	
29	k21 = 2.2*10^12*exp(-33600/(R*T1))	n.a.	
30	k22 = 2.2*10^12*exp(-33600/(R*T2))	n.a.	

También se puede calcular la **variación de las velocidades de reacción directa e inversa** con el tiempo o con la conversión, cuando se tienen las concentraciones de cada uno de los componentes de la reacción a cada tiempo

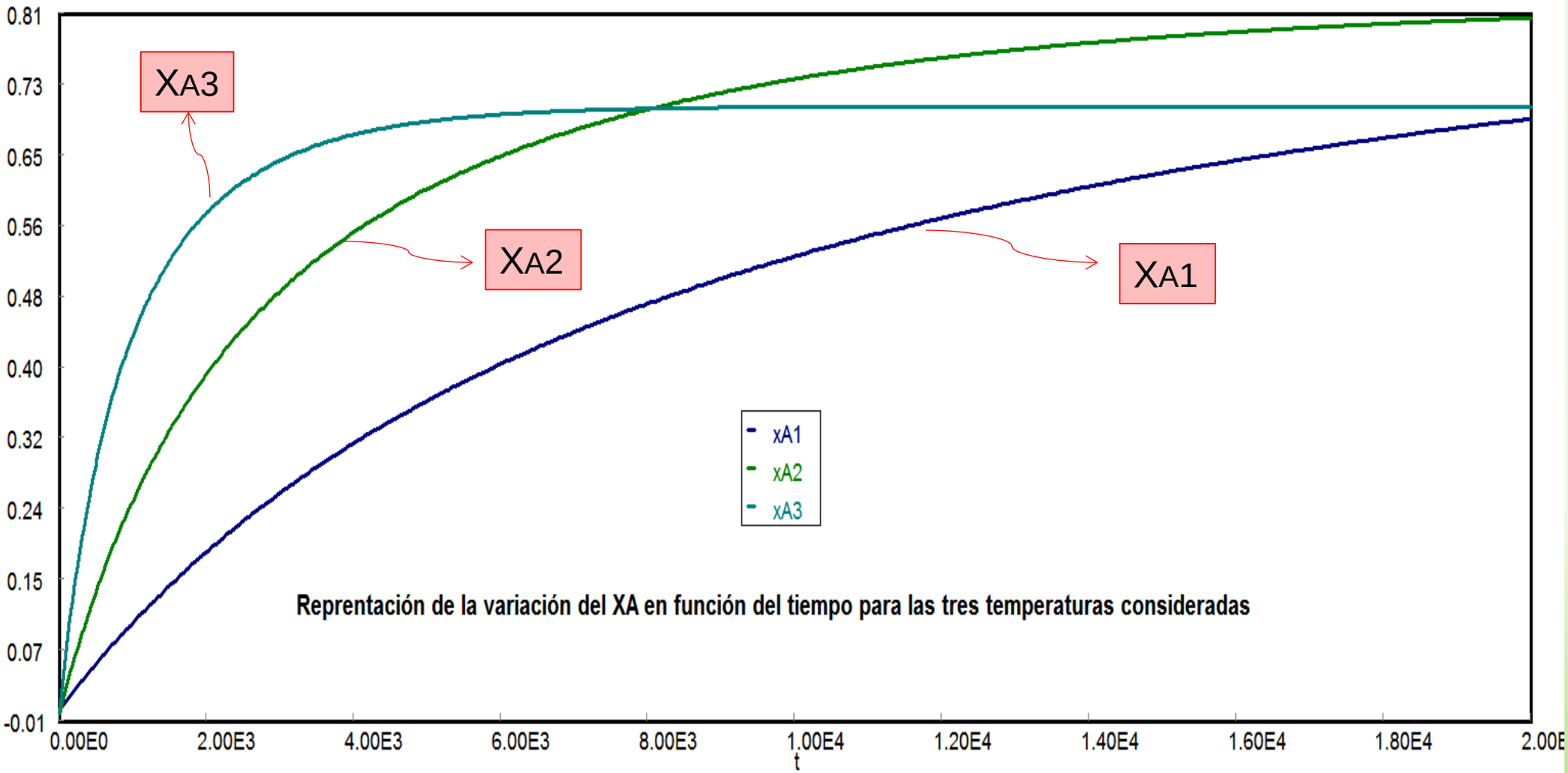
31	k23 = 2.2*10^12*exp(-33600/(R*T3))	n.a.	
32	xA1 = (ca01-ca1)/ca01	n.a.	
33	xA2 = (ca02-ca2)/ca02	n.a.	
34	xA3 = (ca03-ca3)/ca03	n.a.	
35	rA1 = k11*ca1*cb1-k21*cc1	n.a.	
36	rA2 = k12*ca2*cb2-k22*cc2	n.a.	
37	rA3 = k13*ca3*cb3-k23*cc3	n.a.	
38	d = 1-1-1	n.a.	es delta minúscula
39	Pt1 = PT0*(1+d*YA0*xA1)	n.a.	presion total en función de la conversión de A a la tempertura de 40
40	Pt2 = PT0*(1+d*YA0*xA2)	n.a.	
41	Pt3 = PT0*(1+d*YA0*xA3)	n.a.	
42	DHR = Ed-Er	n.a.	Calor de reación
43	Ed = 15200	n.a.	Energía de activación de la reacción directa
44	Er = 33600	n.a.	Energía de activación de la reacción inversa
45	rAd1 = k11*ca1*cb1	n.a.	velocidad de la reacción directa para T=400 K
46	rAd2 = k12*ca2*cb2	n.a.	velocidad de la reacción directa para T=425 K
47	rAd3 = k13*ca3*cb3	n.a.	velocidad de la reacción directa para T=425 K
48	rAr1 = k21*cc1	n.a.	Velocidad de la reacción inversa para K=400 K
49	rAr2 = k22*cc2	n.a.	Velocidad de la reacción inversa para K=425 K
50	rAr3 = k23*cc3	n.a.	Velocidad de la reacción inversa para K=450 K

RESULTADOS



Se pueden obtener las curvas que muestran la variación de la concentración de cada una de las especies químicas que intervienen en la reacción con el tiempo para cada una de las temperaturas; 400, 425 y 450 K. Las curvas de C_A y C_B coinciden porque la concentración inicial es la misma y porque la estequiometría es 1:1.

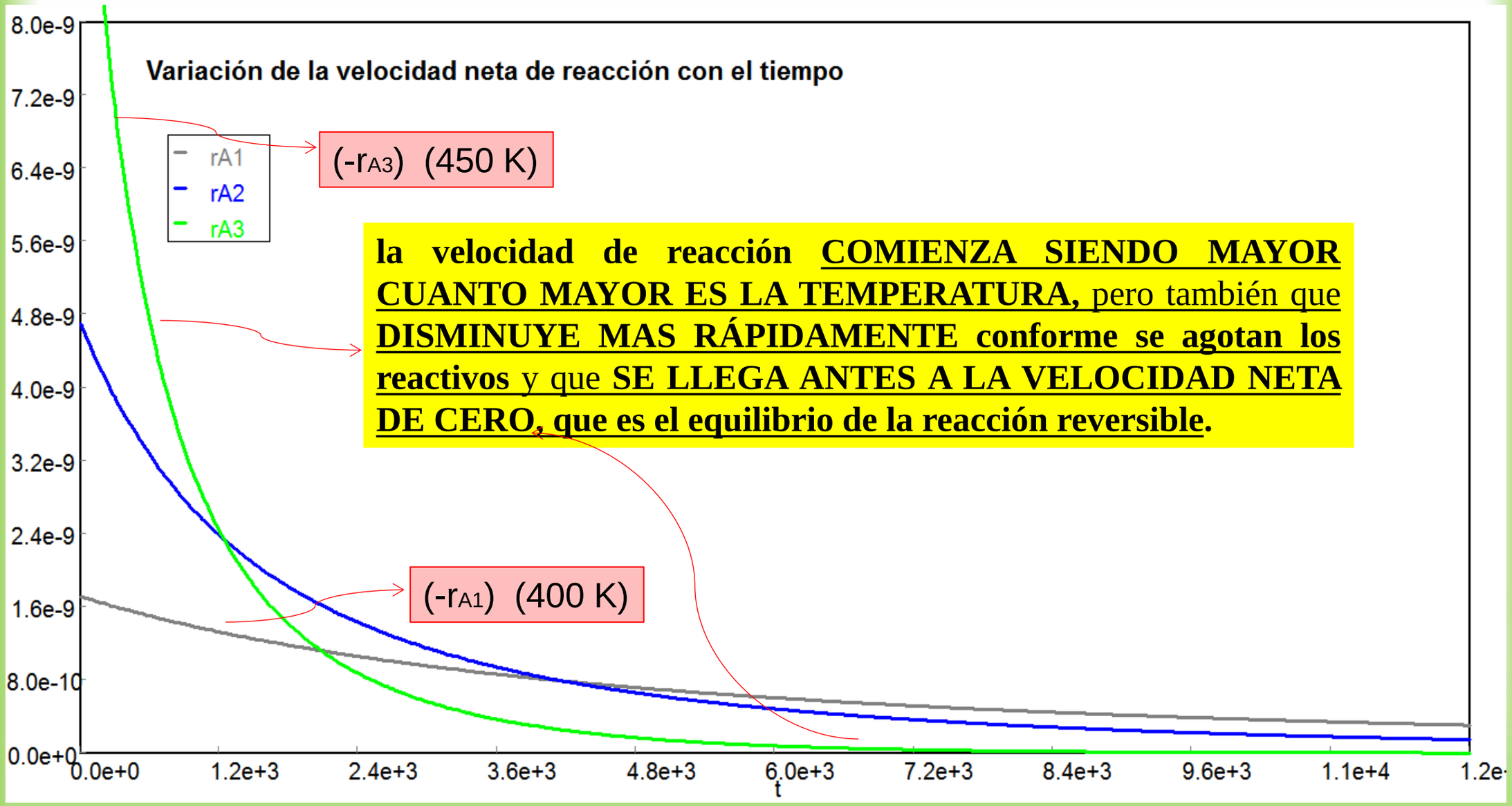
b) Las curvas de <u>variación de la conversión, X_A, con el tiempo</u> para las tres temperaturas consideradas.



Conclusiones que se obtienen.

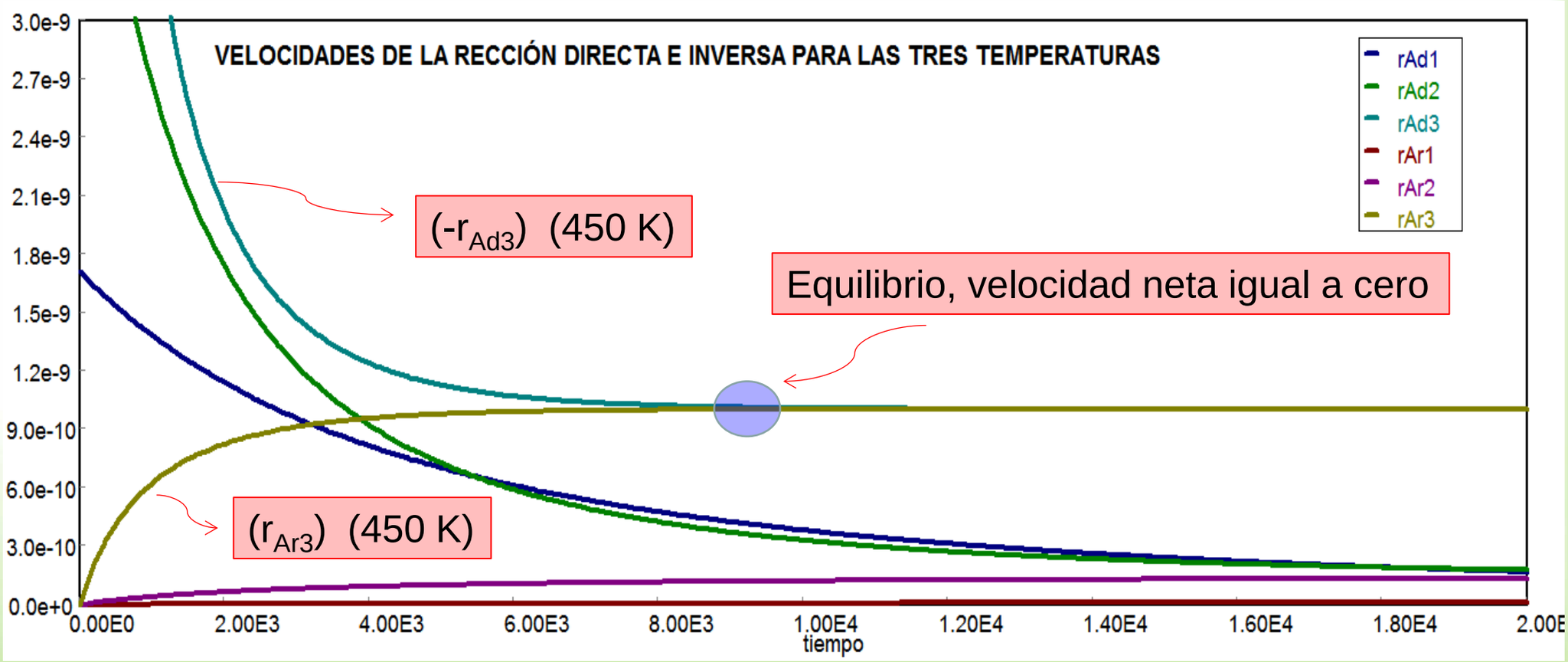
La **<u>reacción llega antes al equilibrio a la temperatura mayor, 450 K, pero,</u>** como la reacción es exotérmica, **<u>la conversión máxima alcanzable es menor</u>**

c) Representar: **$(-r_A)$ en función del tiempo** para 400, 425 y 450 K en la misma gráfica. Comentar su evolución



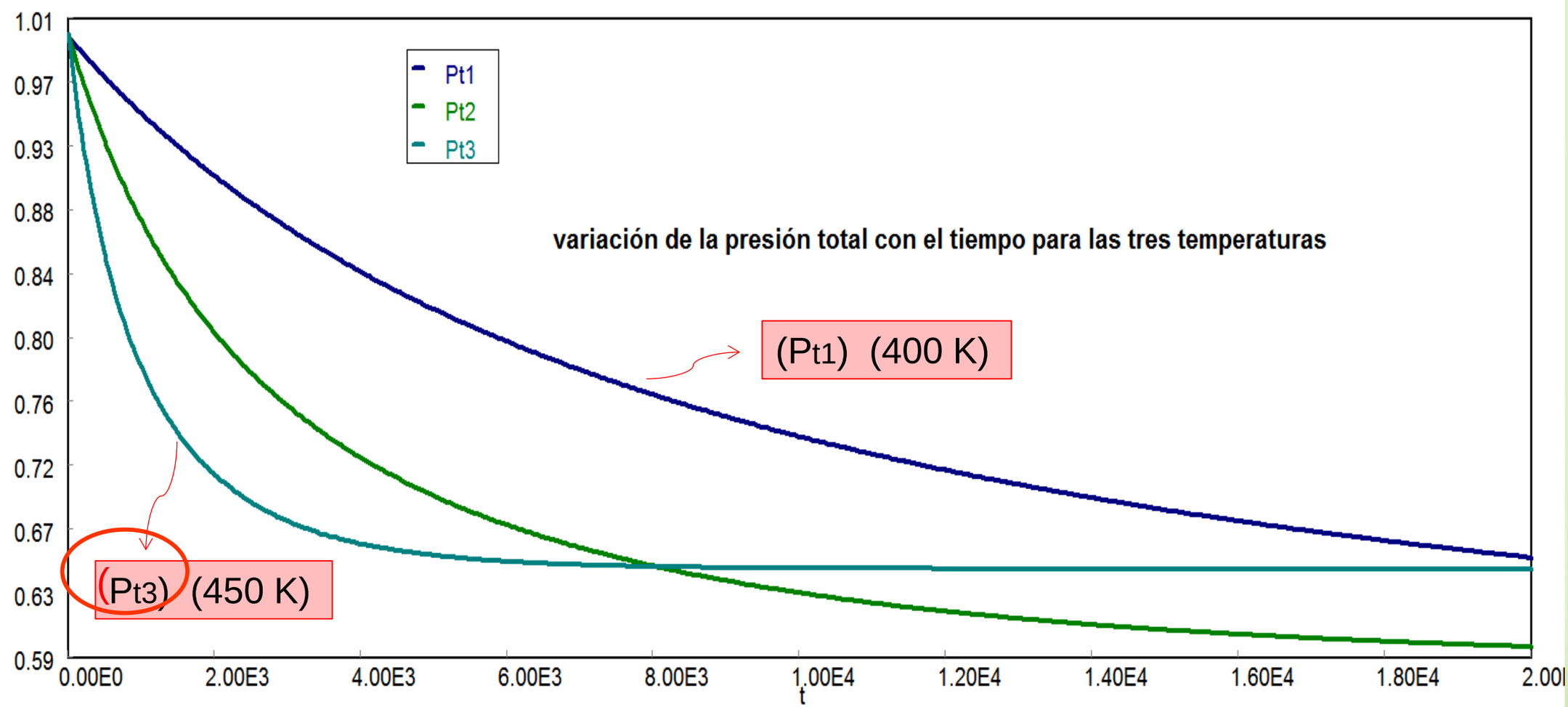
la velocidad de reacción <u>COMIENZA SIENDO MAYOR CUANTO MAYOR ES LA TEMPERATURA,</u> <u>pero también que</u> **<u>DISMINUYE MAS RÁPIDAMENTE conforme se agotan los reactivos</u>** <u>y que</u> **<u>SE LLEGA ANTES A LA VELOCIDAD NETA DE CERO, que es el equilibrio de la reacción reversible</u>.**

d) Representar la **variación de las velocidades de reacción directa e inversa con el tiempo**



Para la temperatura más alta, 450 K, el punto de corte de las curvas r_{Ad3} y r_{Ar3} está, más o menos, en 8000 s y, a partir de ese momento, se ha alcanzado el equilibrio. Para el resto de temperaturas, vemos que la velocidad de disminución de la reacción directa es más lenta y que el punto de corte con el valor de la inversa está a tiempos mayores

e) Representar la **variación de la presión total** en el reactor en función de t para las tres temperaturas en una sola gráfica.



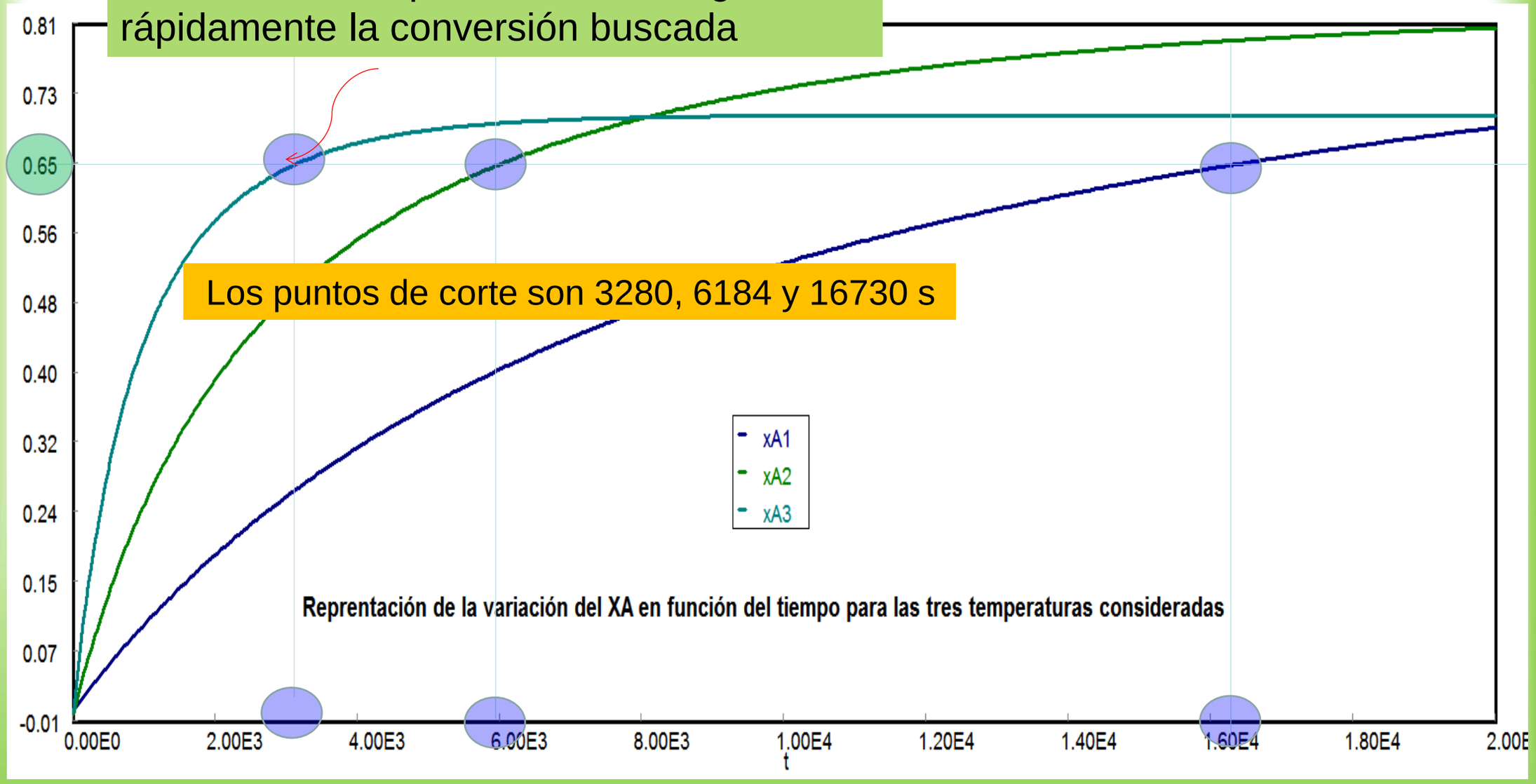
La presión disminuye mas rápidamente para la mayor temperatura (450 K) y luego **se estabiliza cuando se llega al equilibrio**. Si para alguna de las temperaturas se alcanzase una conversión del 100%, la **presión final debería ser la mitad de la inicial** según la estequiometría

f) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? ¿Por qué?

En el programa se calcula el **calor de reacción**, $\Delta H_R = E_d - E_r$, a partir del valor de las energías de activación de la reacción directa e inversa. El valor del calor de reacción es negativo, luego **la reacción es exotérmica**.

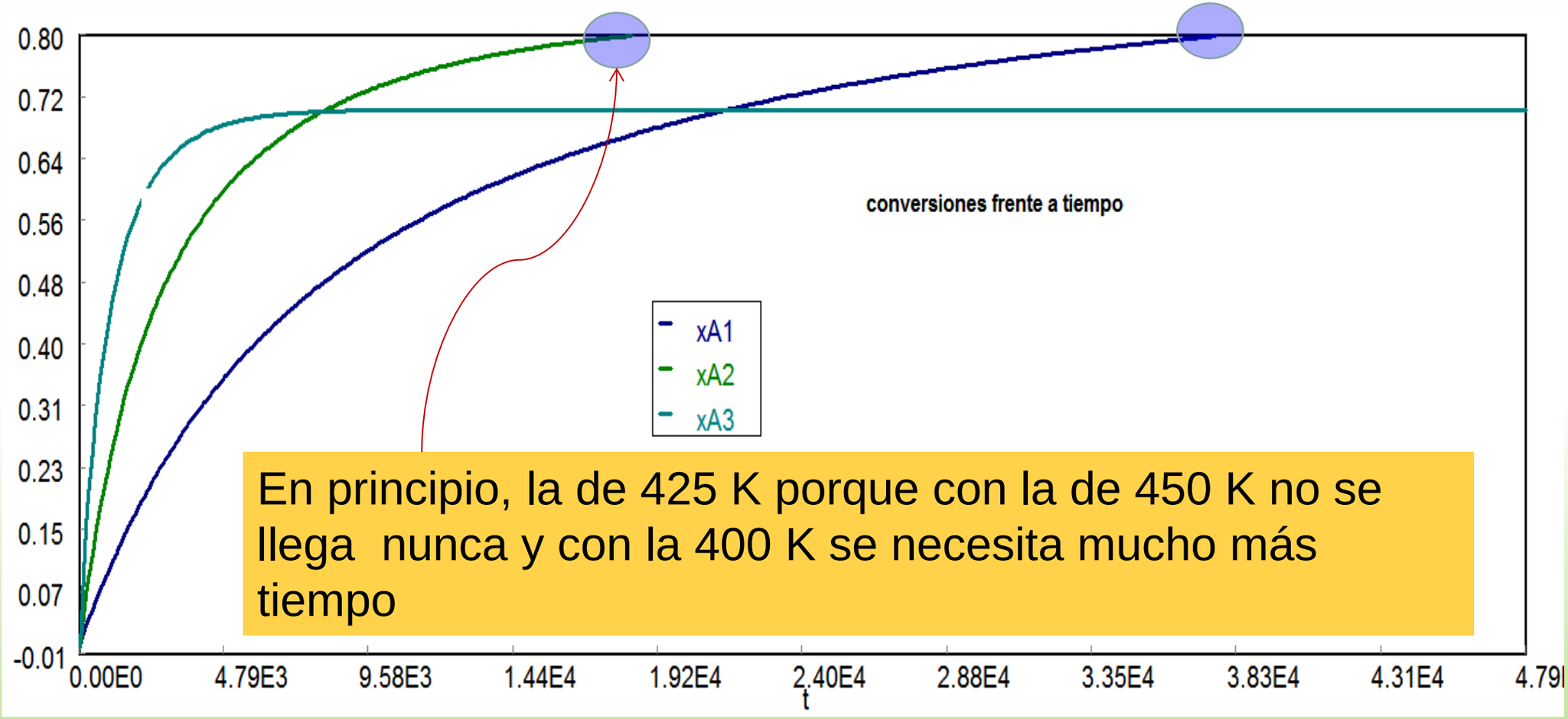
g) Buscar en **<u>las gráficas de XA vs.</u>** t, **<u>el tiempo de residencia necesario</u>** para conseguir una **<u>conversión del 65%</u>** a las temperaturas de 400, 425 y 450 K.

A la máxima temperatura se consigue más rápidamente la conversión buscada



Los puntos de corte son 3280, 6184 y 16730 s

h) ¿Qué **temperatura sería mejor** utilizar si quiero obtener una conversión del **80%?**

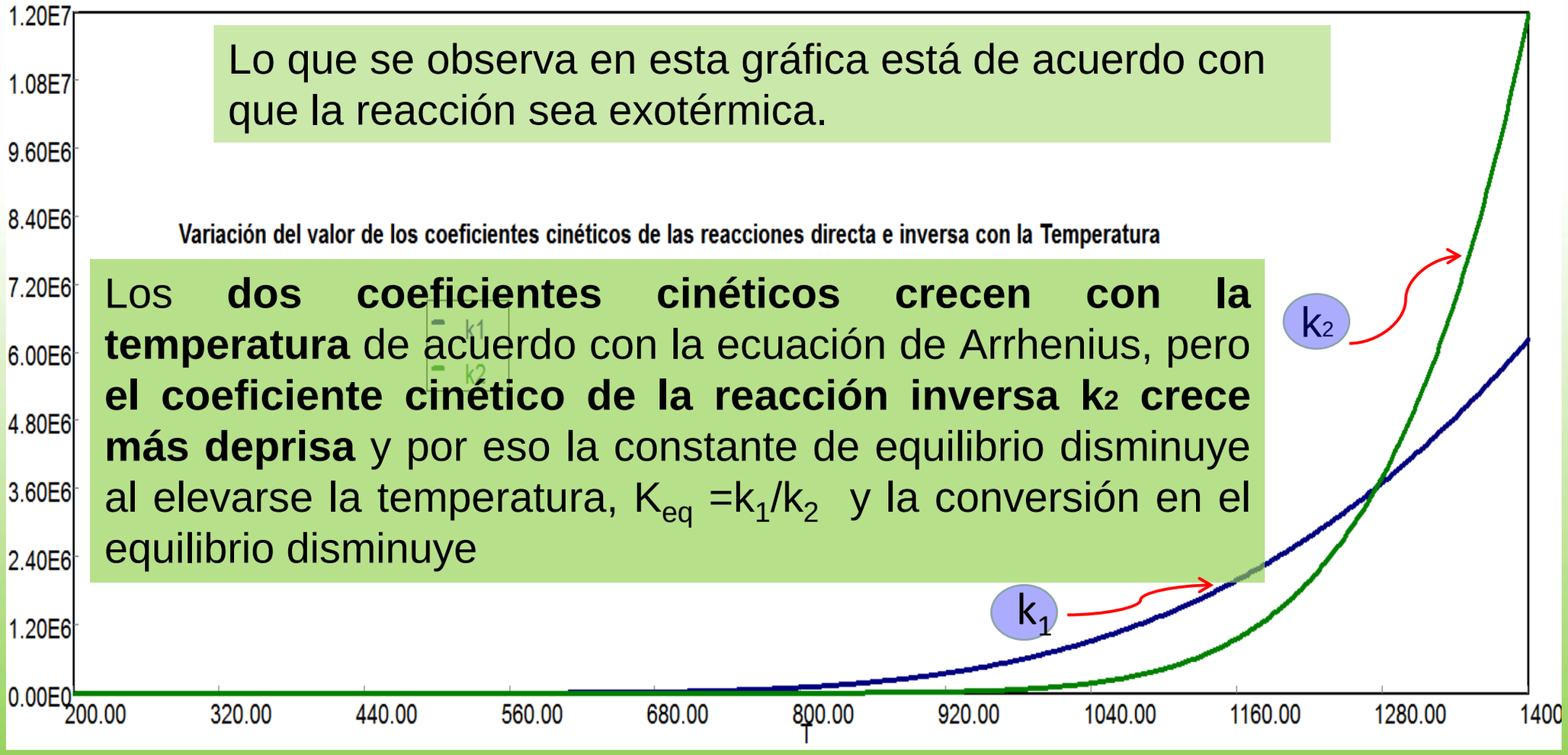


En principio, la de 425 K porque con la de 450 K no se llega nunca y con la 400 K se necesita mucho más tiempo

i) Representar la variación de los dos coeficientes cinéticos con la temperatura en la misma gráfica y comentar su evolución en relación con la exo o endotermicidad de la reacción.

Para representar la variación de los dos coeficientes cinéticos con la temperatura en la misma gráfica debemos hacer primero la derivada de la expresión para el coeficiente cinético k, según la ecuación de Arrhenius

$$\frac{dk}{dT} = A\frac{E}{RT^2}e^{-\frac{E}{RT}}$$



Lo que se observa en esta gráfica está de acuerdo con que la reacción sea exotérmica.

Los **dos coeficientes cinéticos crecen con la temperatura** de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, pero **el coeficiente cinético de la reacción inversa k_2 crece más deprisa** y por eso la constante de equilibrio disminuye al elevarse la temperatura, $K_{eq} = k_1/k_2$ y la conversión en el equilibrio disminuye

A continuación veamos cómo se programaría con Matlab.

MATLAB

Las ecuaciones algebraicas y la asignación de valores a las variables es ya más complicado que en polymath

```
%Valores inicial y final de la variable independiente
tspan = [0 2E+04];
%Valores iniciales para las variables dependientes
y01 = [ca01; cb01; cc0];
y02 = [ca02; cb02; cc0];
y03 = [ca03; cb03; cc0];
[t1,c1]=ode45(@ecdif,tspan,y01,[],k11,k21);
[t2,c2]=ode45(@ecdif,tspan,y02,[],k12,k22);
[t3,c3]=ode45(@ecdif,tspan,y03,[],k13,k23);
%t1, t2, t3 son vectores columna que contienen los valores de la variable  independiente
%c1, c2, c3 son matrices que contienen los valores de las variables dependientes, a las 3 temperaturas. La columna 1 de cada matriz contiene  los valores de ca, la columna 2, los de cb, y la columna 3, los de cc.
%Para referirse a la concentración de un determinado componente, se indica la columna correspondiente, por ejemplo, ca a T2 es c2(:,1)
```

Representación gráfica

En Polymath el gráfico surge por defecto y después se modifica a conveniencia, pero no se programa de antemano como en el caso del Matlab

```
plot(t1,c1(:,1),'b',t1,c1(:,2),'b',t1,c1(:,3),'g')
hold on
plot(t2,c2(:,1),'r',t2,c2(:,2),'r',t2,c2(:,3),'m')
plot(t3,c3(:,1),'k',t3,c3(:,2),'k',t3,c3(:,3),'c')
xlabel('t')
title('Concentración frente al tiempo para el reactor batch con
reacción reversible entre gases')
legend('ca1','cb1','cc1','ca2','cb2','cc2','ca3','cb3','cc3')
hold off
```

Sistema de ecuaciones diferenciales

Es de nuevo bastante mas complejo que en polymath

```
function dc=ecdif(t,c,k1,k2)
%dc es un vector columna que contiene las 3 ecuaciones
diferenciales
%t es la variable independiente, el tiempo
%c es un vector que contiene las variables dependientes
c(1), c(2), c(3),
%que son, respectivamente, ca, cb y cc
dc(1)=(-k1*c(1)*c(2)+k2*c(3));
dc(2)=(-k1*c(1)*c(2)+k2*c(3));
dc(3)=(k1*c(1)*c(2)-k2*c(3));
%Tal como está definido, dc es un vector fila. Para

convertirlo en vector  columna, lo trasponemos
dc=dc';
```

CONCLUSIÓN

CON MATLAB SE PUEDEN HACER MUCHAS COSAS Y CON GRAN CALIDAD PERO, EN MI OPINIÓN, LOS ALUMNOS AGRADECERÍAN QUE SE LES PERMITIESE (O FACILITASE) UTILIZAR UNA HERRAMIENTA DE CÁLCULO DE APRENDIZAJE SENCILLO Y PRESTACIONES SUFICIENTES.

GRACIAS POR SU ATENCIÓN