

EL MÉTODO DE MONTECARLO EN INGENIERÍA QUÍMICA. -APLICACIONES Y TENDENCIAS-

JAIME AGUIRRE CARDONA
Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Medellín

RESUMEN. Este artículo presenta algunas aplicaciones del método de MonteCarlo en el campo de la ingeniería química, para procesos aleatorios (balances de población, p.ej.) y determinísticos. Al final se presenta un ejemplo aplicado al caso de un proceso químico discontinuo.

ABSTRACT. This paper presents some applications of the MonteCarlo methods in the field of the chemical engineering for random (populations balances, e.g.) or deterministic processes. Finally, an example is presented for the case of a discontinuous chemical process.

1. INTRODUCCIÓN

MonteCarlo, denominado a veces método de pruebas estadísticas, es un método numérico general que permite resolver problemas matemáticos mediante la simulación de variables aleatorias. Sus bases teóricas, aunque no sistematizadas, son conocidas desde mucho tiempo atrás:

Hay noticias desde mediados del siglo IX sobre el famoso problema de Buffon; éste permitía evaluar π simulando el proceso estocásticamente. En 1.899, Lord Rayleigh estableció que la llamada "caminata al azar" (Random walk) en una dimensión, servía de estimativo a la solución de una ecuación diferencial parabólica para el estudio de problemas de conducción de calor. A principio del siglo XX, científicos como Einstein, Smoluchowski, Langevin y Lord Rayleigh usaron métodos estocásticos para solucionar problemas físicos. En 1.908 W.S. Gosset utilizó a MonteCarlo para calcular el coeficiente de correlación de la distribución "t". Courant y otros (1.928) aplicaron este tipo de simulación a la solución de una ecuación diferencial parcial de tipo elíptico con condición de frontera de Dirichlet. Kolmogorov (1.931) hizo la simulación de ciertas ecuaciones integro-diferenciales utilizando un proceso Markoviano.

La creación formal suele acreditarse J. Von Neuman (matemático e ingeniero químico) y S. Ulam quienes

venían trabajando en este técnica desde 1.944, publicaron en 1.949 el artículo "The MonteCarlo Method" relacionado con sus experiencias sobre protección de la difusión de neutrones en el desarrollo de la bomba nuclear, en los Alamos, durante la Segunda Guerra Mundial.

S. Chandrasekhar publicó "Stochastic problems in physics and astronomy" (Rev. Mod. Phys., 1.943) donde alude a la importancia de los métodos estocásticos en la solución de problemas determinísticos. En 1.948 Fermi, Motrópolis y Ulam obtuvieron estimadores de MonteCarlo para los "valores propios" de la ecuación de Schrödinger. El poco uso que en el pasado tuvo este método, para aplicaciones complejas, puede explicarse por la ausencia de medios computarizados puesto que la simulación manual de un problema, a través de variables aleatorias, es bastante larga, tediosa e incluso injustificada ya que una serie pequeña de números aleatorios no conduce a soluciones aceptables.

La aparición de los computadores, en cuyo desarrollo jugó un papel determinante el mismo Von Neuman, hizo viable el uso de la simulación estocástica. Hammersley y Handscomb en su libro "MonteCarlo Methods" reportan más de 300 trabajos en diversas disciplinas publicados casi todos después de 1.950.

Palabras Claves. Método de MonteCarlo, Simulación Estocástica, Ingeniería Química, Balances de Población, Procesos Discontinuos.

KEYWORDS. MonteCarlo method, Stochastic Simulation, Chemical Engineering, Population Balances, Non-continuous Processes.

Desde entonces el método ha ganado mucha popularidad entre los especialistas.

2. APLICACIONES Y TENDENCIAS

La modelación de fenómenos fisicoquímicos se hace generalmente a través de dos vías: tomando como punto de partida los "fenómenos de transporte" o con ayuda de "balances de población", en ambos casos puede ocurrir que los métodos analíticos o numéricos de uso corriente no permitan la solución, aún aproximada, para el fenómeno en estudio.

En el año de 1.958 Danckwartz publica un importante artículo en el cual dice lo siguiente: "Sería deseable desarrollar una metodología con la cual teniendo la cinética de la reacción de una parte, y los comportamientos hidrodinámicos y difusionales de la corriente de otra parte, se pudieran combinar para calcular las salidas de diferentes tipos de reactores bajo diferentes condiciones".

La solución a éste planteamiento se basa en la formulación de los balances de conservación de materia, energía y cantidad de movimiento, ayudados con ecuaciones de estado, térmicas y cinéticas (física y química) entre otras, y ésto casi siempre conlleva un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales, con posibilidad incluso de contener diferencias finitas para el caso de multi-etapas, que solamente pueden resolverse para casos muy simples. Ello obliga a buscar soluciones numéricas para sistemas no particulados, se requiere de una discretización del espacio y tiempo, los procesos estocásticos se prestan de una manera excepcional a medida que la complejidad aumenta. Si el sistema es particulado la simulación estocástica, ente a ente, permite un tratamiento diferente al de resolver las ecuaciones integro-diferenciales que comúnmente aparecen. Es el caso, entre otros, de procesos de cristalización (tamaño de cristal), reactores bioquímicos (dinámica y edad de micro-organismos), tanques de burbujeo (coalescencia y ruptura de burbujas), torres de aspersión (formación de gotas), reactores catalíticos (actividad y diámetro promedio de catalizadores), flujo de mezclas (tiempos de residencia).

De igual manera puede procederse con aquellos procesos ingenieriles que involucran variables no determinadas -con incertidumbre- como pueden ser los tiempos de cargue y descargue de equipamiento operando en discontinuo.

A continuación se presenta una descripción sobre varios trabajos relacionados con el método Monte-Carlo en procesos químicos y que pretenden recoger lo antes dicho.

Un primer balance sobre el "estado del arte" en el estudio de patrones de flujo gaseoso fue hecho en 1.968 por Bird del Departamento de Ingeniería Aeronáutica de la Universidad de Sydney (Australia). Se revisan aplicaciones en estructuras de ondas de choque normales en estado estacionario y dinámico, regímenes de transición en placas planas, cilindros y esferas, funciones de distribución de la velocidad en ondas de choque, estructura de ondas de choque para gases binarios y finalmente la formación y reflexión de ondas de choque alrededor de formas simples. Se consideran valores hasta de Mach 8 y se muestra el comportamiento aleatorio de moléculas gaseosas que obedecen el modelo de repulsión de la inversa de la potencia 12; los resultados de Monte-Carlo se ajustan bastante bien a los obtenidos experimentalmente.

En 1.970 Rao y Dunn (USA) simularon estocásticamente los efectos de mezcla y segregación en un reactor químico tubular donde ocurren reacciones muy rápidas (1º caso) y rápidas (2º caso), incluyendo "efectos de dispersión" los cuales se simulan por coalescencia local de gotas. Tanto el flujo, como la coalescencia-redispersión y la reacción química se tratan en etapas separadas. Se supone además que la reacción ocurre dentro de la gota y no en su superficie -caso para el cual no existe solución analítica- y que además cada gota, en su interior, está perfectamente mezclada. Los resultados demuestran que: - La conversión, para valores entre las 200 y 300 gotas, ya no es sensible al tamaño de población. - El ajuste entre la experimentación y la simulación de MonteCarlo es bastante estrecho, tanto en el caso de reacciones extra-rápidas como en las rápidas.

Un trabajo, en el mismo contexto anterior, fue realizado por Treleaven y Togby (Inglaterra) en 1.970, para el caso en que se alimentan dos corrientes separadas de reactantes con diferentes distribuciones del tiempo de residencia; la "micromezcla" es simulada generando choques arbitrarios, según una distribución de Poisson, entre elementos de los fluidos; la reacción química es de 2º orden e isotérmica. Al igual que en el trabajo de Rao y Dunn los flujos y la coalescencia se hacen por separado, en un primer caso separan flujo estocástico y micromezcla estocástica y en el segundo se estudia la combinación de flujo determinístico y micromezcla estocástica. De sus conclusiones se desprende:

- El estado estable es alcanzado después de pasar por el reactor de 3 a 4 poblaciones de N elementos.
- Es importante disponer de un buen sistema de generación de variables aleatorias; de lo contrario para

tiempos mayores de 3τ (τ : tiempo promedio de residencia) siguen presentándose fluctuaciones importantes en la conversión.

Se hace una importante crítica al método MonteCarlo diferenciando claramente aquellos factores característicos de la operación del reactor (distribución del tiempo de residencia y constante de la velocidad de reacción, entre otras) de los propios de la simulación estocástica (como tamaño de la población e intervalos escogidos en las funciones de distribución del tiempo de residencia). Un artículo precursor de éste fue escrito por Kattan y Adler en 1.967 para reactores tubulares homogéneos en régimen turbulento.

En una subdisciplina completamente diferente, los profesores Holland, Watson y Wilkinson publican en 1.974 como parte de un "repaso" de Ingeniería Económica para ingenieros químicos un artículo sobre la estimación de rentabilidad de un proceso cuando existe incertidumbre en la información. En este caso se hace una aproximación, para distribuciones no normales, muestreando a través de la distribución normal un gran número de combinaciones entre los factores perturbadores (intervalo de ventas, intervalo de precios, etc); la aproximación se ajusta con ayuda de la relación m_4/m_2 (índice de la suavidad o ajuste de la curva) donde m_4 es el cuarto momento y m_2 es la varianza para n valores independientes. Se prefiere proceder así, a utilizar directamente una distribución no normal, debido a la facilidad en las manipulaciones matemáticas. Esta forma de proceder permite establecer por anticipado, las opciones aceptables de los posibles escenarios futuros.

En 1.976 Shah, Borwanker y Ramkrishna aplican la simulación de MonteCarlo al crecimiento de una población microbiana -para reactores bioquímicos- a través de "procesos de nacimiento y muerte" (distribución por edades) y de acuerdo a su masa (división binaria). De cierta manera se puede establecer un paralelo entre el micro-organismo para este caso y las gotas o burbujas en un reactor químico o un tanque para la transferencia de materia en las operaciones de contacto líquido-gas. Las propiedades acumulativas del sistema pueden ser obtenidas de las propiedades individuales. Las condiciones iniciales deben detallar la distribución de edades de los individuos: Las dos ecuaciones diferenciales que modelan los balances de población involucran las frecuencias de nacimiento y muerte, las cuales son tratadas como variables aleatorias.

-En el caso de la distribución de acuerdo a la masa, el crecimiento se ajusta a la cinética de Michaelis y Menten-.

Los autores reconocen que la simulación estocástica es efectiva en el manejo de balances de población de microorganismos, por la naturaleza segregatoria de estos sistemas y los modelos particulares de crecimiento que tienen: Además en el caso de pequeñas poblaciones, la simulación permite obtener las fluctuaciones resultantes.

Los mismos autores que vienen de mencionarse, y en el mismo año de 1.976, presentaron una aplicación del método de MonteCarlo a poblaciones de burbujas en lechos fluidizados. Como se sabe no hay descripción aceptable que sirva de modelo general a lo que es un lecho fluidizado; en el caso de contacto sólido-gas las interacciones entre "fase densa" y "fase gaseosa" son complejas especialmente en lo concerniente a la evolución que sufren las burbujas y el papel que juegan en los procesos de transferencia de calor y de materia. El modelo base para la simulación es el de Argyriou, List y Shinnar, en el cual sólo cuenta la componente vertical para ubicar la posición de cada burbuja; a diferencia de Argyriou y colaboradores, los autores no hacen igual a cero la "frecuencia de coalescencia" a distintos niveles del lecho, sino que dan una pequeña probabilidad de interacción entre aquellas burbujas que, sobre la misma vertical, pueden traslaparse en el intervalo de tiempo comprendido por t y $t + dt$.

En este artículo los autores utilizan el concepto de "intervalo de reposo", el cual se genera aleatoriamente, y muestra ser bastante útil para la simulación de este fenómeno. Entre cada dos intervalos de reposo se calcula la distribución de probabilidad para los eventos posibles: ¿ Una nueva burbuja ha estado en el lecho ?, ¿ Ha existido coalescencia de uno de los posibles pares de burbujas en posición de hacerlo ?. Conocida la distribución de probabilidad, hay entonces respuesta a las preguntas anteriores generando números aleatorios para cada evento. De igual manera, si una burbuja entra, su tamaño se calcula a partir de un número aleatorio (para una densidad de probabilidad dada) y también, aleatoriamente, puede saberse cual fue el par de burbujas que interactuó. Los resultados de la simulación mostraron una alta sensibilidad a cambios en el parámetro $K = K_2/K_1$, siendo K_1 una constante para la expresión de la velocidad de las burbujas y K_2 una constante relacionada con la posición de las mismas. La sensibilidad se ve traducida en la existencia de fluctuaciones, sin embargo para ciertos valores de K , el estado estable aparece rápidamente. Concluyen Shah y colaboradores, que si la coalescencia de burbujas es alta, el tratamiento estocástico de la población es indispensable.

Dos profesores de la Universidad de Oviedo (Hauptmanns e Yllera), publicaron en 1.983 un artículo donde muestran cómo el método de MonteCarlo puede ser usado para evaluar numéricamente un "árbol de fallas" en la industria química.

Los diferentes componentes de una planta de procesos químicos se interconectan y obviamente la falla de uno de ellos afecta el comportamiento de los demás. La ruptura de una tubería, el bloqueo de una válvula, la falla de una bomba, conlleva a explosiones, fuga de contaminantes o productos peligrosos, sobrepresiones en tanques, etc.

Por ello se diseñan árboles de fallas como métodos de respuesta rápida, para la solución de cualquiera de los posibles problemas que se presenten; la solución puede hacerse de diferentes maneras pero, en casos complejos, los autores del trabajo aconsejan el uso de la simulación estocástica.

El estado del sistema puede describirse como función del estado de cada uno de los componentes, y el comportamiento de éstos, en el tiempo, sigue generalmente una distribución exponencial teniendo como parámetro el tiempo de vida media del componente. La aplicación de MonteCarlo consiste en simular el comportamiento de las partes del sistema según la distribución de sus vidas medias; para ello se generan números aleatorios, con distribución uniforme en el intervalo [0,1] y éstos se transforman luego a los equivalentes en la distribución exponencial.

Como ejemplo se cita el de un recipiente que contiene un hidrocarburo a su presión de vapor; el llenado se hace con ayuda de una bomba controlada por un sensor de nivel; al fallar el sensor se sobre presiona el tanque y se dispara la válvula de alivio existente para ello; sin embargo podría ocurrir que el sensor y la válvula de alivio fallen simultáneamente. La evaluación de este tipo de posibilidades, dentro de contextos mucho más complicados puede facilitarse a través del camino señalado por los autores del trabajo.

En marzo de 1.983 aparece un interesante artículo de Ronald C. Morris, de la compañía Monsanto, en el cual hace uso del lenguaje GPSS para simular un proceso discreto que comprende el cargue de un tanque para gas y de un tanque para sólido, el descargue de un tanque de almacenamiento y dos reactores en paralelo previos a un destilador. Hay información disponible que permite utilizar una distribución uniforme para aquellas variables aleatorias de los reactores y el destilador pero no pasa igual con las otras variables -irregularmente distribuidas y cuyo impacto se nota en la duración variable de cada ciclo del proceso.

El problema propuesto no tiene solución analítica y por lo tanto la simulación estocástica puede ser, como se muestra una buena herramienta de aproximación a la respuesta.

El GPSS permite programar fácilmente el proceso, por ciclos, para un tiempo dado. Se llega a resultados como el siguiente: el destilador opera solamente el 92,7% del tiempo a pesar de que el 49% de las cochadas debe esperar en promedio 35 minutos. Esto indica la necesidad, según lo concluye el autor del artículo, de colocar un tanque agitado entre los reactores y el destilador (y cuyo efecto puede simularse).

Los ingenieros Siegell y Stachowicz, de la "Exxon Research and Engineering Co." analizan en una publicación hecha en 1.988 los efectos de cambios realizados en áreas de intercambiadores de calor, corrientes y temperaturas en la modelación estocástica de procesos con recuperación de energía.

En el diseño de procesos químicos, las redes de recuperación de calor son calculadas para minimizar las pérdidas pero tales cálculos se basan en un conjunto único de condiciones de operación sin tener en cuenta que en la práctica hay variaciones que pueden llegar a ser importantes. La simulación de MonteCarlo puede usarse para predecir la variabilidad basada en las distribuciones de las condiciones de operación. Se obtiene un gran número de condiciones generadas como variables aleatorias a partir de una distribución específica. Como resultados se obtienen datos detallados de los intervalos esperados de las variables de proceso y de los valores medios de las respuestas del sistema. Se concluye que la técnica utilizada es bastante útil.

En Junio de 1.991 los investigadores José-Henrique Pinto y Serge Kaliaguine de la Universidad Canadiense de Laval presentaron una aplicación de MonteCarlo a la hidrólisis ácida de enlaces glicosídicos en polisacáridos. Se trabajó sobre celobiosa y amilosa tomando al primero de éstos como compuesto "modelo", la cinética obtenida sirvió para desarrollar una técnica estocástica apropiada que permitiera simular la hidrólisis ácida de sacáridos con cadenas largas. Estas despolimerizaciones pueden ser entendidas como una cadena homogénea de Markov. El proceso se inicia considerando una trayectoria de reacción al azar para una cierta cadena compuesta de n-monómeros ($n-1$ enlaces reactivos). Los enlaces pueden romperse o permanecer inalterados en la secuencia de etapas compuestas por intervalos de tiempos fijos Δt . A cada Δt una o más reacciones pueden tomar lugar dando origen a un nuevo estado del polímero. Este proceso, por intervalos finitos, se repite hasta que la reacción finaliza o hasta que

todos los enlaces hayan desaparecido. La repetición del procedimiento anterior se lleva a cabo varias veces y posteriormente se promedian los resultados.

Los resultados fueron concluyentes a favor de utilizar a MonteCarlo con incrementos constantes de tiempo, dado los excelentes ajustes entre los resultados experimentales y los simulados para todos los niveles de temperatura.

En 1.991, Alan M. Lane del Departamento de Ingeniería Química de Alabama -U.S.A.- hace uso de MonteCarlo para simular una difusión Knudsen utilizando un sencillo "modelo de poro único". Para ello se escoge, al azar, entre una longitud de poro y seis diámetros de garganta, de manera tal que la combinación de ellos esté alrededor de una porosidad media deseada para la partícula. Se coloca, por simulación, una molécula en la garganta "1" con coordenadas espaciales en $x = 0$ y estocásticamente se le asignan ángulos polares y azimutales; la molécula viaja hasta que encuentra una pared u otra cavidad con cualquiera de los diámetros ya especificados.

En caso de encontrar otra cavidad la molécula continúa viajando, con iguales ángulos; si lo que encuentra es una pared entonces se asignan nuevos ángulos para la coordenada en que choca pero lejos de la pared. Otra posibilidad es que la molécula salga, al exterior de la partícula y en ese caso esta es descartada y se origina una nueva para re-iniciar el proceso.

Concluye el autor que los parámetros de difusión nominales calculados con el modelo simplificado, y usando la simulación de MonteCarlo, se ajustan favorablemente con otros resultados obtenidos a través de modelos más complejos.

No precisamente en el campo de la ingeniería química, pero sí en áreas que le son complementarias (la minería y la química), se publicaron recientemente dos trabajos del profesor R.J. Ardila de la Universidad de Caldas, sobre "Estimación de la incertidumbre, usando MonteCarlo, en la evaluación económica de proyectos" y "Estimación de la variabilidad en procesos y experimentos mediante la simulación de MonteCarlo". Ambos trabajos fueron publicados en las actas del CAIP'92 (I Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos; La Serena - Chile, Noviembre 1.992). -Se citan en este trabajo por lo reciente de su publicación y porque significan un esfuerzo importante a la difusión de esta técnica en nuestro medio universitario.

En el primero de ellos se estudia el comportamiento aleatorio de los ingresos y costos -supuestos independientes entre sí- de una cierta inversión de capital en

una mina. Se utiliza un programa de simulación denominado "SIMON" el cual permite precisar el tipo de distribución probabilística al cual se ajusta cada una de las variables independientes, utilizando para ello, ya sea la distribución uniforme, la normal o la sesgada. El autor concluye que la confiabilidad del método "depende principalmente de la certeza de los valores iniciales estimados".

El profesor B.P.A. Grandjean, de la Universidad de Laval (Canadá), ha hecho aplicaciones de MonteCarlo en lechos fluidizados buscando establecer patrones de flujo para la fase sólida (1992), y en torres de burbujeo estudiando la hidrodinámica de la fase gaseosa (1995). En el primer trabajo parte de la existencia de una movimiento ascendente en el centro del lecho y de otro descendente del lado de las paredes; la transferencia de partículas entre ambas corrientes se simula, teniendo en cuenta los gradientes de densidad, para un número de partículas del orden de 60.000. El segundo trabajo, para un perfil radial de velocidad dado en el líquido, simula el comportamiento de una población de burbujas (cuyo volumen total es igual al de la fase dispersa) de acuerdo al tamaño y velocidad que cada burbuja adquiere en el distribuidor (zona de entrada a la torre); los movimientos radiales se tratan como "saltos al azar" entre el centro del lecho y el anillo restante. Los resultados de ambos trabajos concuerdan bastante bien con los obtenidos experimentalmente usando trazadores.

El el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Cambridge, Van Pevorgh Gorch y Hounselew (1996), realizaron un balance de población para un proceso de cristalización a través de una simulación estocástica. Para ello realizan combinaciones de los fenómenos de nucleación, crecimiento y agregación de cristales. Tras el uso de MonteCarlo los investigadores logran explicar la reducción observada en el grado de agregación para grandes cristales cuando se trabaja con sulfato de potasio.

Finalmente, es de mencionar el trabajo realizado por P.K.Das (1996) del Instituto de Tecnología Química de la India, sobre la dinámica de rompimiento y coalescencia de gotas en dispersiones turbulentas líquido-líquido. El procedimiento seguido es similar al planteado por Shah (utilizando el concepto de "intervalo de reposo"). La simulación con MonteCarlo le permite obtener una distribución de tamaño de gotas, lo cual es de gran interés en procesos de trasferencia de materia.

En la actualidad el método de MonteCarlo ha ganado terreno en aplicaciones relacionadas con la obtención de nuevos productos, el modelamiento de reacciones químicas complejas acopladas cinéticamente

y en la evaluación (o diseño) de procesos químicos discontinuos. Veámoslo a continuación.

Simulación molecular: los desarrollos en este campo, unidos a la disponibilidad de computación rápida, ha llevado a aplicaciones de importancia industrial como lo es la producción rápida y a bajos costos de nuevos medicamentos, herbicidas específicos, polímeros mejorados y aditivos especiales para combustibles. El objetivo central de la simulación molecular es la predicción -para gases, líquidos y sólidos- de propiedades termodinámicas, interfaciales y de transporte, a partir del conocimiento de la interacción entre moléculas y de escalas de tiempo del orden de nanosegundos. Entre los principales métodos de simulación están los de "dinámica molecular" y "MonteCarlo". Este último genera configuraciones moleculares -algunos cientos de moléculas- a las que se les puede calcular valores promedios, no ponderados, de las propiedades microscópicas; estas configuraciones son generadas según las reglas de la mecánica estadística y las condiciones externas (temperatura, presión, ...). Uno de los esquemas de simulación molecular más recientes es el algoritmo de Gibbs, el cual permite predecir el equilibrio entre fases utilizando dos o más simulaciones acopladas de MonteCarlo.

Las simulaciones estocásticas -en lo que a modelación molecular se refiere- y determinísticas pueden combinarse con diversos fines. Es el caso de CONNFFESSIT (Calculation Of Non-Newtonian Flow: Finite Elements and Stochastic Simulation Technique), una técnica desarrollada por Laso y Oettinger; los esfuerzos son obtenidos de las configuraciones moleculares a través de la simulación estocástica de la dinámica de polímeros (no se requiere entonces de una ecuación reológica para describir el fluido). Híbridos semejantes son usados también para determinar los patrones espacio-temporales en reacciones catalíticas oscilantes.

Modelamiento de reacciones acopladas cinéticamente: conocer el comportamiento de reacciones químicas de hidrocarburos pesados (caso de la pirólisis de orgánicos), a través de una descripción detallada a escala atómica requiere un fuerte trabajo computacional de manera a tener en cuenta las numerosas interacciones cinéticas y predecir así la trayectoria de reacción. El método de MonteCarlo, como solución estocástica de este tipo de problemas, es utilizado tanto en cinéticas con etapas de tiempo variable como de tiempo constante; se obtiene como resultado el rendimiento, en el tiempo, de los diferentes productos de la reacción. El tratamiento determinístico para estos casos es propiamente inabordable dado el número tan grande de especies

químicas que pueden intervenir y por ende del gran conjunto de ecuaciones diferenciales a resolver.

MonteCarlo interviene tanto en la construcción de las diferentes especies, a partir de los grupos estructurales obtenidos experimentalmente por técnicas analíticas (NMR, análisis elemental, ...) y de sus funciones de distribución de probabilidad, como en la obtención de una camino de reacción donde se simulan, con cadenas de Markov, reacciones independientes para cada una de las especies. La simulación de cada especie, por etapa, es discreta; la concentración de determinada especie se conoce promediando los resultados de las cadenas markovianas para un tiempo dado.

Simulación de procesos discontinuos: La mayoría de los procesos químicos están conformados por una serie de etapas tales como intercambio calórico, separaciones, reacciones químicas y transporte de materiales. Generalmente los procesos funcionan en estado estacionario -o muy cercano a él mismo- con fluctuaciones menores durante la operación normal. Sin embargo, especialmente en plantas pequeñas, los procedimientos por cochadas ("batch") o semi-discontinuos son requeridos en muchos procesos químicos y en estos casos el tiempo necesario en cargar, procesar y descargar los materiales es variable; ello introduce incertidumbre en el manejo de información sobre planeación de la producción.

La simulación, para diferentes escenarios, del comportamiento de aquellas variables aleatorias y el conocimiento de su incidencia sobre el proceso conlleva a determinaciones razonables relacionadas, por ejemplo, con el cambio en la capacidad de un cierto equipo o a colocar más operadores en algún lugar de la planta ya que pueden detectarse "cuellos de botella", sobre-dimensionamientos, posibilidades de fallas, etc.

La búsqueda de condiciones deseables de operación, utilizando la simulación estocástica puede circunscribirse al siguiente esquema, en su orden:

- Recolectar información estadística sobre condiciones variables de operación en todas y cada una de las etapas del proceso (esta tarea puede tomar varios meses dependiendo, entre otras cosas, de la complejidad de la planta).
- Definir las distribuciones de probabilidad (normal, uniforme, Poisson, empírica, ...) para la variable estudiada en cada etapa.
- Establecer, con base en las etapas donde las variaciones existen, un diagrama de flujo del proceso.

- Utilizar un lenguaje de simulación estocástica (GASP IV, GPSS, etc) o programar directamente en lenguajes conocidos como Fortran, Basic o Pascal.
- Correr la simulación y validar, para puntos conocidos experimentalmente, los resultados calculados.
- Analizar los resultados bajo condiciones críticas de funcionamiento y estudiar las previsiones para cuando éstas realmente ocurrán o los cambios por ejecutar para evitar que aparezcan situaciones no deseadas.

Naylor y colaboradores comentan varios lenguajes de simulación que permiten, utilizando técnicas como las de MonteCarlo, realizar la predicción de respuestas frente a cambios en las variables de entrada. Es el caso del GPSS (General Purpose Systems Simulator) de Efson y Gordon, el SIMSCRIPT creado por Demsdale y Markowitz, el GASP desarrollado por P.J. Kiviat y otros más. Estos lenguajes evitan al usuario el tener que programar completamente la simulación y sólo requieren un buen conocimiento de los bloques comandos y entorno en general del lenguaje a utilizar.

La simulación estocástica, como ya se dijo, cubre una amplia variedad de procesos industriales como aquellos en los cuales varios productos pueden ser obtenidos en diferentes líneas de operación: reactivos químicos, medicamentos, fertilizantes y materiales briqueteados de diferentes características (tamaño, color, etc, ...). Se encuentran, desde ya, unas cuantas publicaciones en productos farmacéuticos, reactores de hidrogenación en paralelo, fabricación de proteínas, refinación de jarabe de maíz, etc.

3. EJEMPLO DE APLICACIÓN DEL MÉTODO DE MONTECARLO A UN PROCESO DISCONTINUO

En este numeral se hace una aplicación de MonteCarlo, a través del GPSS. Los lectores pueden remitirse al texto "Simulación con GPSS/PC - Aplicaciones y ejemplos" Isaac Dyner R y Gloria E. Peña Z., Universidad Nacional - Medellín; 1.988. El GPSS aquí utilizado dispone de 35 bloques tales como DEPART, LEAVE, PRIORITY, TRANSFER, ADVANCE, GENERATE, etc con fines muy claros cada uno; hay algunos bloques, como los últimos citados, que permiten generar variables aleatorias uniformemente distribuidas sin que el usuario tenga que proceder a programarlas. Por ejemplo, si se da la instrucción GENERATE 7,2 se está solicitando una distribución uniforme entre 5 y 9

con media 7; si en su lugar se escribe GENERATE 7, FN\$EXPON la distribución es exponencial y su media 7; de manera parecida puede introducirse una distribución empírica con ayuda de la instrucción FUNCTION A,B donde A es el parámetro de la función y B el conjunto de datos de la distribución. El problema es el siguiente: ¿ Son bien utilizados los equipos del proceso representado en la Figura 1, según los datos que se dan a continuación?

La planta química requiere, en cierta parte de su proceso, agregar un componente especial a una solución con el fin de eliminar un azeótropo y poder separar los componentes de interés por destilación. Se dispone para ello de dos mezcladores idénticos, el tiempo de cargue, para cada uno, ocurre cada 3 horas \pm 30 minutos; el tiempo de mezclado es de 8,33 \pm 1 horas y la destilación toma 2,83 horas \pm 25 minutos. En todos los casos se aceptan distribuciones uniformes. La capacidad del tanque de almacenamiento es de una tanda, lo cual obliga a que esté vacío para que pueda descargarse uno de los mezcladores.

Para la solución se realizan dos simulaciones cada una de ellas con 100 cochadas.

En la Tabla 1. se presenta el programa en GPSS donde en la primera columna se numeran las líneas según el orden de los bloques, en la segunda se dan los nombres -a gusto del usuario- para aquellos equipos que se requiera (bloques de transferencia); la tercera columna se especifica con los bloques (los cuales equivalen a subrutinas), y la columna final contiene los parámetros de trabajo para el modelo.

Tabla 1. Programa de Simulación Estocástica

10	SIMULATE	
20	MEZC	STORAGE
30	TANQ	STORAGE
40		GENERATE 180,30
50		QUEUE MEZQ
60		ENTER MEZC
70		DEPART MEZQ
80		ADVANCE 500,60
90		ENTER TANQ
100		LEAVE MEZC
110		SEIZE DEST
120		LEAVE TANQ
130		ADVANCE 170,25
140		RELEASE DEST
150		TERMINATE 1
160		REPORT MEDES.REP
170		START 100
180		END

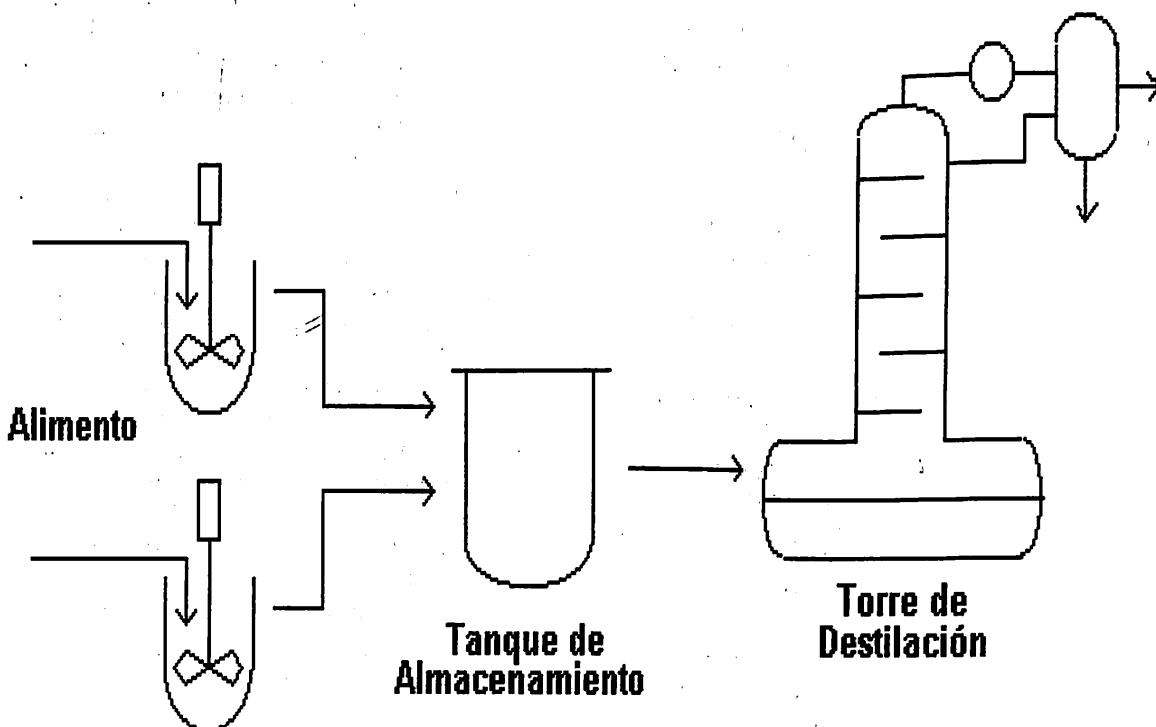


FIGURA 1. Proceso químico comprendiendo mezclado y destilación

El bloque SIMULATE señala que la simulación va a ser requerida; STORAGE cuantifica la capacidad de los equipos: en nuestro caso, para el mezclado, equivale a tener un equipo de mezclado con capacidad de 2 cochadas.

GENERATE es el primer bloque ejecutable el cual origina las cochadas (transacciones) que entraran inmediatamente en cola (QUEUE) hasta que el bloque ENTER lo tome, la salida de la cola se autoriza con DEPART y entonces la cochada entra en proceso a través del bloque ADVANCE. Antes de abordar uno de los mezcladores, terminado el proceso se necesita que el tanque de almacenamiento esté libre, lo cual supone de nuevo que el bloque ENTER capture la cochada para que después con LEAVE salga hacia el destilador vía ADVANCE. Finalmente en el bloque RELEASE se saca el producto del proceso. El bloque TERMINATE señala que una cochada ha sido procesada completamente.

En las Tablas 2. y 3. se dan los resultados de dos simulaciones (bajo iguales condiciones, con el sólo deseo de chequear si se mantiene la tendencia de los resultados) realizadas, cada una con 100 cochadas; puede constatarse que a pesar de haber trabajado con un número bajo de cochadas los resultados en ambos casos son bastante parecidos, por ejemplo,

el tiempo promedio de operación en el destilador fue para un caso de 2 horas 47 minutos mientras que para el segundo no alcanzó las 2 horas 50 minutos. Examinando los porcentajes medios de utilización de los tanques de mezclado (98,9%), tanque de almacenamiento (entre 8,6 y 11,2%) y el destilador (65,7%) se puede concluir que la planta funciona mal ya que no se utilizan de la mejor manera el tanque y la torre de destilación. Podría pasarse de dos mezcladores a tres o posiblemente cuatro para un uso más eficiente del resto de equipos.

(Al realizar la simulación con 3 mezcladores se puede constatar que la torre de destilación llega a ser utilizada, en promedio, el 95% del tiempo).

4. COMENTARIOS

Los ingenieros químicos, dada la universalidad de su disciplinaria, están en una excelente posición para desarrollar e implementar métodos de modelación molecular y estudiar complejos químicos discontinuos, dando así solución a problemas de relevancia técnica en la actualidad.

Los programas de pregrado en ingeniería química deberían dar cabida, en el mediano plazo, a asignaturas sobre simulación estocástica, mecánica estadística, termodinámica molecular y bases de la

mecánica cuántica. De esta manera se estarían sentando las bases para una ingeniería molecular.

Los métodos de MonteCarlo son una excelente aproximación a la solución de problemas complejos de la

ingeniería química, ya sean estos determinísticos, estocásticos o una combinación de ambos.

Tabla 2. Resultados de la primera simulación

FACILITY DEST	ENTRIES 100	UTIL 0,651	AVE. TIME 167,68	AVAILABLE 1	OWNER 0	PEND 0	INTER 0	RETRY 0
QUEUE MEZQ	MAX 41	CONT 41	ENTRIES 143	ENTRIES(0) 2	AVE. CONT. 19,53	AVE. TIME 3517,54	AVE.(-0) 3567,4	RETRY 0
STORAGE MEZC TANQ	CAP. 2	REMAIN. 0	MIN. 0	MAX. 2	ENTRIES 102	AVL 1	AVE.C. 1,98	UTIL. 0,989

Tabla 3. Resultados de la segunda simulación

FACILITY DEST	ENTRIES 100	UTIL 0,664	AVE. TIME 168,91	AVAILABLE 1	OWNER 0	PEND 0	INTER 0	RETRY 0	
QUEUE MEZQ	MAX 39	CONT 39	ENTRIES 141	ENTRIES(0) 2	AVE. CONT. 18,51	AVE. TIME 3335,46	AVE.(-0) 3583,45	RETRY 0	
STORAGE CAP. MEZC TANQ	REMAIN. 2	MIN. 0	MAX. 0	ENTRIES 2	AVL 102	AVE.C. 1	UTIL. 1,98	RETRY 0,989	DELAY 0 39

5. BIBLIOGRAFÍA

ARIS R. and Amundson N.R. : Statistical analysis of a reactor (linear theory)" Chem. Eng. Sci. Vol. 9, pp. 250-262, 1.958.

BIRD, G.A. "Direct simulation MonteCarlo method -current status and prospects". Sixth rarefied Gas Dynamics Conference, pp 85-98.

BUDDE R.A. "Evaluation of Jacobian determinants by MonteCarlo methods: application to the quasi-clasical approximation in molecular scattering" Chemical Physics Letter. Vol 13 No.2, pp. 1- 53 February 15, 1.972.

DAS, P.K. "MonteCarlo simulation of drop breakage on the bases of drop volume". Computers and Chem. Engng., Vol 20 No.3, pp. 307- 313;1996.

DYNER, I y Peña G. E. "Simulación con GPSS/PC - Aplicaciones y ejemplos- " Universidad Nacional. Medellín, 1.988.

FELDER R.M. "Simulation -A tool for optimizing batch-process production" Chem. Eng. Vol. 90 No.8 pp. 79-84, April 18, 1.983.

FELDER, R.M. "Simulation-A tool for optimization batch process produccion". Chem. Eng. 90, No. 8, 79, 1.983

FELDER R.M., Mcleod G.B. and Moldin R.F. "Simulation for the capacity planning of specialty chemicals production", Chem. Eng. Progress, 81, No. 6, 41, 1.985.

FRIEDBERG R., Cameron J.E. "Test of the MonteCarlo method: fast simulation of small Ising lattice" The Journal of Chemical Physics. Vol 52. No. 12. June 15, 1.970

GARSIDE J., Jancic S.J. "Prediction and measurement of crystal size distributions for size-dependent growth" Chem. Eng. Sci. Vol. 32, pp. 1623-1630, 1.978.

GAVALAS, G.R. "A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates" AIChE J. Vol. 26 No.4 pp. 577-585 July 1.980.

GIBILARO L.G., Kropholler H.W. and Spikins D.J. "Solution of a mixing model due to Van de Vusse, by a simple probability method" Chem. Eng. Sci., Vol 22, pp. 517-523, 1.967.

GRANDJEAN, B.P.A.; and Chaouki, J. "Application of a MonteCarlo method to the solid flow pattern visualization in CFB". Nato ASI Serie E: Applied Sciences; pp. 537-546; 1992

GRANDJEAN, B.P.A; Hyndmam, C.; and Guy C.. "A MonteCarlo simulation of gas phase hydrodynamics in bubble columns". Chem. Eng. Comm. Vol 133, pp. 93-105; 1995.

HAUPTMANNS U. and Yllera J. "Fault-Tree evaluation by MonteCarlo simulation" Chem. Engng. pp. 91-97 Jan. 10, 1.983.

HARRIS I.J. and Srivastava R.D. "The simulation of single phase tubular reactors with incomplete reactant mixing: The Canadian Journal of Chem. Eng. Vol 46. pp. 66-69. February 1.968.

HIMMELBLAU, D.M. and Bischoff K.B. "Process analysis and simulation" John Wiley and Sons, Inc. 1.968.

HOLLAND F.A., Watson, F.A. and Wilkinson J.K. "Estimating profitability when uncertainties exist". Chem. Engng. pp. 73-79, Febr. 4, 1.974.

- HURST N.R. and Pritscker A.A.B. "Simulation of a chemical reaction process using GASP IV". Simulation, 21, No.3 71, 1.973.
- JANZEN E.L. "Simulation for materials handling in a food protein plant" Proc. Winter Simulation Conf. Miami Beach, Fl., December 1.978.
- KATTAN, A. and Adier R.J. : A stochastic mixing model for homogeneous turbulent,, tubular reactors" AIChE J.; Vol 13, No. 3 pp 581-585, 1.967.
- KAWASAKI K., Hosoya H. "On the density of the liquid of saturated hydrocarbons: I. A preliminary MonteCarlo calculation of a square lattice model for pentanes" Chemistry Lett (Tokyo). pp. 65-66, 1.972.
- LANE A.M. "Single-pore model: a simplified diffusion simulation" AIChE J. Vol. 37 No. 8 pp. 1245-1248 Aug. 1.991.
- MORRIS, R. C. "Simulation batch processes" Chem. Eng. Vol. 90 No. 10 pp. 77-81. May 1.983.
- MURCH G.E., Rolls J.M., DeBruin H.J. "Diffusion in non-stoichiometric solids. A MonteCarlo analysis for Pyrrhotite" Phil. Mag. 1.974 vol 29 No. 2 pp. 337-348.
- NAYLOR, Balinfty, Burdick y Kong Chu. "Técnicas de simulación en computadoras" Editorial Limusa. México, 1.982.
- PELL T.M. and Aris Rutherford. "Some problems in chemical reactor analysis with stochastic features" I.&E.C. Fundamentals, vol. 8 No. 2 pp. 339-345. May 1.969.
- PELL T. M. Jr. "Some problems in chemical reactor analysis with stochastic features" Ind. Eng. Chem. Fund.; Vol 9 No. 1. pp. 15- 20. 1.970.
- PELL T. M. Jr. "Some problems in chemical reactor analysis with stochastic features" Ind. Eng. Chem. Fund. 1.970; Vol 9 part 1. pp. 190- 192, 1.970.
- PINTO J-H and Kaliaguine S. "A MonteCarlo analysis of acid hydrolysis of glycosidic bonds in polysaccharides". AIChE J. Vol. 37 No. 6, pp. 905-914, June 1.991.
- PIPPEL W. and Philipp G. "Utilization of Markov chains for simulation of dynamics of chemical systems" Chem. Engng. Sci. Vol 32, pp. 543-549, 1.977.
- POLENTZ LL. M. "The MonteCarlo method of prediction production time: Chem. Engng. pp. 157-161. Aug.1.980.
- RAMKRISHNA, D. "The prospects of population balances." Chem. Eng. Educ., pp. 14 - 17. Winter 1.978.
- RANDOLPH A.D., White E.T. "Modelling size dispersion in the prediction of crystal-size distribution" Chem. Eng. Sci. Vol 32, pp. 1067-1076, 1.977.
- RAO D.P. and Dunn I.J. " A MonteCarlo coalescence model for reaction with dispersion in a tubular reactor" Chem. Engng. Sci., Vol 25 pp. 1275-1282, 1.970.
- RAO, N.J., Ramkrishna D. and Borwanker J.D. "Nonlinear stochastic simulation of stirred tank reactors". Chem. Engng. Sci, Vol 29, pp. 1193-1204, 1.974.
- RUBEINSTEIN R.Y. "Simulation and the MonteCarlo Method". John Wiley and Sons, 1.981. SAITO T., Matsumura Y. "Determination of the sequence distribution of chlorines in chlorinated polyethylenes with the aid of MonteCarlo Simulation" Polym. Journal. 1.973; Vol 4 No. 2 pp. 124-135, 1.973.
- SCHOOLEY, R.M. "Simulation in the design of a corn syrup refinery" Proc. 1.975 Winter Simulation Conf. Sacramento, CA, December 1.975 pp. 197.
- SHAH B.H. and Borwanker J.D. "MonteCarlo simulation of microbial population growth" Mathematical Biosciences No. 31 pp. 1-23, 1.976.
- SHAH, B.H., Ramkrishna D. and Borwanker J.D. "Simulation of bubble populations in a gas fluidized bed". Chem. Engng. Sci. Vol 32. pp. 419-1425, 1.977.
- SIEGELL J.H. and Stachowicz N.A. "Heat-exchanger network response to process stream variations" Chem. Engng. Prog. pp. 37-44, June 1.988.
- SOBOL I.M. "Método de MonteCarlo". Editorial Mir. Moscú, 1.983.
- STARK, S.M.; Neurock, M. and Klein, M. "comparison of MIMD and SIMD strategies for MonteCarlo modelling of kinetically coupled reactions". Computers and Chem. Engng., Vol 19, No.6/7, pp. 719-742; 1995.
- TRELEAVEN C.R. and Tobgy A.H. "MonteCarlo methods of simulating micromixing in chemical reactors" Chem. Engng. Sci., Vol 27, pp. 1497-1513, 1.972
- VAN PEBORGH GOOCH, J.R. and Hounslow, M.J. "MonteCarlo simulation of size-enlargement mechanisms in crystallization". AIChE Journal, Vol 42, No.7; pp.1864-1874; 1996.