

2 Ej. No. 58



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

APLICACION DE LA PROGRAMACION MATEMATICA AL
PROBLEMA DEL EQUILIBRIO QUIMICO



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TESIS MANCUMUNADA

Para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a n

ANDRES LUEVANO CALVO
FRANCISCO VARGAS GARCIA

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

CAPITULO I .- INTRODUCCION.

ANTECEDENTES	1
OBJETIVOS	2

CAPITULO II.- GENERALIDADES.

TERMODINAMICA	3
METODOS DE CALCULO	10
PROGRAMACION MATEMATICA	13

CAPITULO III.- MODELO MATEMATICO

DEFINICIONES Y NOMENCLATURA.....	16
SOLUCION DEL PROBLEMA	23
COMENTARIOS AL MODELO	38

CAPITULO IV .- APLICACION DEL MODELO.

METALURGIA DEL COBRE	42
----------------------------	----

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

APENDICE.

BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I (INTRODUCCION)

ANTECEDENTES.-

EL CALCULO DE LAS COMPOSICIONES EN EL EQUILIBRIO PARA SISTEMAS QUIMICOS COMPLEJOS ES UN PROBLEMA DE RELEVANTE IMPORTANCIA EN ING. QUIMICA, TANTO PARA LA PREDICCION DEL COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS MISMOS COMO PARA EL DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS EN LOS QUE SE REALIZAN LOS PROCESOS.

ANTERIORMENTE EL CALCULO DEL EQUILIBRIO QUIMICO ERA UN PROBLEMA SENCILLO YA QUE NORMALMENTE SOLO SE CONSIDERABAN DOS O TRES REACCIONES; SIN EMBARGO EL ESTUDIO DE SISTEMAS A CONDICIONES MAS EXTREMAS DE TEMPERATURA Y PRESION HA AUMENTADO SU COMPLEJIDAD, YA QUE SE HACE NECESARIO TOMAR EN CONSIDERACION UN MAYOR NUMERO DE REACCIONES.

PARA LA RESOLUCION DE LOS SISTEMAS DE ECUACIONES SE HAN USADO DIFERENTES METODOS, DE LOS QUE ALGUNOS FUERON DISEÑADOS PARA PROBLEMAS ESPECIFICOS TOMANDO VENTAJA DE LAS CARACTERISTICAS ESPECIALES CADA SISTEMA PARA EL CUAL FUERON HECHOS; OTROS METODOS SON DE APLICACION GENERAL, AL MENOS EN PRINCIPIO, A CUALQUIER PROBLEMA DE EQUILIBRIO QUIMICO.

ANTES DEL ADVENIMIENTO DE LAS COMPUTADORAS LOS ALGORITMOS PARA PROPOSITOS ESPECIALES ERAN LOS MAS DIFUNDIDOS; POSTERIORMENTE, EL INCREMENTO EN EL USO DE AQUELLAS TRAJÓ CONSIGO UN AUMENTO EN LA PRODUCCION DE ESQUEMAS PARA PROPOSITOS MULTIPLES.

CLASICAMENTE, LA COMPOSICION DE UN SISTEMA QUIMICO COMPUESTO POR UNA O VARIAS FASES SE DETERMINABA RESOLVIENDO LOS SISTEMAS DE ECUACIONES FORMADOS POR LAS LEYES DE BALANCE DE MASA (EC. LINEALES) Y LAS LEYES DE ACCION DE MASA (EC. NO LINEALES). SIN EMBARGO COMO SE PROPUSO ORIGINALMENTE POR J. WILLARD GIBBS [25], Y FUE POSTERIORMENTE DEMOSTRADO CON MAYOR RIGOR MATEMATICO POR SHAPIRO Y SHAPLEY [45], ES POSIBLE FORMULAR EL PROBLEMA COMO LA MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE, SUJETA A RESTRICCIONES LINEALES.

OBJETIVOS.-

EL PROPOSITO DE ESTE TRABAJO ES PRESENTAR UN MODELO MATEMATICO ASI COMO UN PROGRAMA DE COMPUTADORA, PARA EL CALCULO DE LAS COMPOSICIONES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES, Y MULTIFASES EN EL EQUILIBRIO. EL PROGRAMA TAL Y COMO SE PRESENTA AQUI SOLAMENTE PUEDE USARSE PARA LA RESOLUCION DE SISTEMAS IDEALES; SIN EMBARGO, ES FACTIBLE AGREGAR SUBROUTINAS ADICIONALES QUE EFECTUEN LOS CALCULOS NECESARIOS PARA SISTEMAS REALES.

ESTE PROGRAMA FUE DISEÑADO PARA APLICARSE A CUALQUIER PROBLEMA DE EQUILIBRIO QUIMICO EN EL CUAL LA TEMPERATURA Y PRESION PERMANEZCAN FIJAS, NO ES APLICABLE A LA SIMULACION DE SISTEMAS QUE VARIEN A TRAVES DEL TIEMPO, A MENOS QUE SE ESPECIFIQUEN LA TEMPERATURA Y PRESION FINALES.

EN EL CAPITULO II SE REVISAN EN FORMA GENERAL LOS FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS, JUNTO CON ALGUNOS DE LOS METODOS MAS USUALES PARA LA RESOLUCION DEL PROBLEMA TRATADO.

EN EL CAPITULO III SE PRESENTA LA NOMENCLATURA Y DEFINICIONES APLICADOS AL MODELO MATEMATICO EMPLEADO, Y SE DA EL PROCEDIMIENTO DE SOLUCION DEL MISMO.

EN EL CAPITULO IV SE MUESTRA UN EJEMPLO DE LA APLICACION DEL MODELO Y PROGRAMA A UN PROBLEMA PRACTICO SOBRE LA METALURGIA DEL COBRE Y SE COMPARAN LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON DATOS EXPERIMENTALES PARA COMPROBAR Y VERIFICAR LA OPERACION CORRECTA DEL PROGRAMA.

FINALMENTE, EN EL APENDICE SE DESCRIBE EL PROGRAMA Y LA OPERACION DEL MISMO, INCLUYENDO UN LISTADO DE LAS RUTINAS QUE LO COMPONEN.

CAPITULO II (GENERALIDADES)

TERMODINAMICA.-

LA TERMODINAMICA ES UNA RAMA DE LA FISICOQUIMICA QUE ESTUDIA LAS PROPIEDADES MACROSCOPICAS DE LOS SISTEMAS, LAS CUALES SON CONSECUENCIA DE LAS PROPIEDADES DE LAS MOLECULAS, ATOMOS Y IONES. EN ESTE ESTUDIO SE CONSIDERARAN UNICAMENTE SISTEMAS SIMPLES, MACROSCOPICAMENTE HOMOGENEOS E ISOTROPICOS, LO SUFICIENTEMENTE GRANDES PARA PODER DESPRECIAR LOS EFECTOS DE SUPERFICIE Y CONSIDERANDO QUE NO SE ENCUENTRAN BAJO LA ACCION DE CAMPOS DE FUERZA DE NINGUNA ESPECIE.

LOS PARAMETROS EXTENSIVOS SON RELEVANTES EN EL ESTUDIO DE LOS SISTEMAS; ESTOS PARAMETROS SON LA ENERGIA INTERNA U , EL VOLUMEN V Y LOS NUMEROS DE MOLES $X(i)$.

LA TEORIA DE LA TERMODINAMICA SE APLICA A CIERTOS ESTADOS SIMPLES LLAMADOS ESTADOS DE EQUILIBRIO, DEFINIDOS COMO AQUELLOS EN LOS QUE TODAS LAS FUERZAS Y ACCIONES OPUESTAS ESTAN EXACTAMENTE BALANCEADAS (SUJETAS A LAS RESTRICCIONES IMPUESTAS SOBRE EL SISTEMA), Y EN CONSECUENCIA LAS PROPIEDADES MACROSCOPICAS DE SISTEMA SON INVARIANTES CON EL TIEMPO.

SEGUN CALLEN [15] "EL PROBLEMA BASICO DE LA TERMODINAMICA CONSISTE EN LA DETERMINACION DEL ESTADO DE EQUILIBRIO QUE RESULTA EVENTUALMENTE DESPUES DE REMOVER LAS RESTRICCIONES INTERNAS DE UN SISTEMA AISLADO COMPUESTO".

PARA RESOLVER ESTE PROBLEMA SE ESTABLECE EL CRITERIO DE EQUILIBRIO EN TERMINOS DE UN PRINCIPIO EXTREMO, O SEA, SE ESPERA QUE LOS VALORES DE LOS PARAMETROS EXTENSIVOS SEAN AQUELLOS QUE MAXIMICEN (O MINIMICEN) ALGUNA FUNCION DADA, LA CUAL DEBERA POSEER VARIAS PROPIEDADES QUE GARANTICEN LA SIMPLICIDAD DE LA TEORIA DERIVADA. LA SOLUCION SE DESARROLLA EN UN SERIE DE POSTULADOS :

POSTULADO I.- EXISTEN ESTADOS PARTICULARES (LLAMADOS ESTADOS DE EQUILIBRIO) DE SISTEMAS SIMPLES QUE ESTAN MACROSCOPICAMENTE CARACTERIZADOS COMPLETAMENTE POR LA ENERGIA INTERNA, EL VOLUMEN Y LOS NUMEROS DE MOLES DE LOS COMPONENTES QUIMICOS.

POSTULADO II.- EXISTE UNA FUNCION (LLAMADA LA ENTROPIA S) DE LOS PARAMETROS EXTENSIVOS DE CUALQUIER SISTEMA COMPUESTO, DEFINIDA PARA TODOS LOS ESTADOS DE EQUILIBRIO Y CON LA PROPIEDAD DE QUE TODOS LOS VALORES ASUMIDOS POR LOS PARAMETROS EXTENSIVOS EN LA AUSENCIA DE UNA RESTRICCION INTERNA, SON AQUELLOS QUE MAXIMIZAN LA ENTROPIA SOBRE LOS MULTIPLES ESTADOS DE EQUILIBRIO.

POSTULADO III.- LA ENTROPIA DE UN SISTEMA COMPUESTO ES ADITIVA SOBRE LOS SISTEMAS CONSTITUYENTES. LA ENTROPIA ES CONTINUA, DIFERENCIABLE Y ES UNA FUNCION MONOTONICAMENTE CRECIENTE DE LA ENERGIA.

TODOS LOS PROBLEMAS EN TERMODINAMICA SON EQUIVALENTES AL PROBLEMA BASICO FORMULADO, PERO ESTE PUEDE RESOLVERSE COMPLETAMENTE CON AYUDA DEL PRINCIPIO EXTREMO SI LA ENTROPIA DEL SISTEMA ES CONOCIDA COMO UNA FUNCION DE LOS PARAMETROS EXTENSIVOS. LA RELACION QUE DEFINE A LA ENTROPIA COMO FUNCION DE LOS PARAMETROS EXTENSIVOS ES CONOCIDA COMO RELACION FUNDAMENTAL [3,25].

DE LOS POSTULADOS ANTERIORES SE CONCLUYE QUE LA ENTROPIA DE UN SISTEMA COMPUESTO ES IGUAL A LA SUMA DE LAS ENTROPIAS DE LOS SUBSISTEMAS, LAS CUALES A SU VEZ SON FUNCION DE LOS PARAMETROS EXTENSIVOS DE CADA SUBSISTEMA. LA PROPIEDAD DE ADITIVIDAD REQUIERE QUE LA ENTROPIA SEA UN FUNCION HOMOGENEA DE PRIMER ORDEN DE LOS PARAMETROS EXTENSIVOS. TODAS LAS PROPIEDADES ANTERIORES IMPLICAN QUE LA ENTROPIA SEA UNA FUNCION CONTINUA, DIFERENCIABLE Y UNIVALUADA DE U , V Y $X(I)$. LA FUNCION :

$$S = S(U, V, X(I))$$

$$(2.1.1)$$

SE RESUELVE PARA U EN LA FORMA :

$$U = U (S, V, X(I)) \quad (2.1.2)$$

LAS DOS ECUACIONES ANTERIORES SON FORMAS ALTERNAS DE LA RELACION FUNDAMENTAL.

POSTULADO IV.- LA ENTROPIA DE CUALQUIER SISTEMA SE DESVANECER EN EL ESTADO PARA EL CUAL:

$$\partial S / \partial U = 0$$

SI SE TOMA LA PRIMER DIFERENCIAL DE LA ECUACION (2.1.2), SE TIENE

$$dU = (\partial U / \partial S)_{V, X(I)} dS + (\partial U / \partial V)_{S, X(I)} dV + \sum (\partial U / \partial X(I))_{S, V, X(J)} dX(I) \quad (2.1.3)$$

LAS DERIVADAS PARCIALES QUE APARECEN EN LA ECUACION ANTERIOR SON CONOCIDAS COMO PARAMETROS INTENSIVOS Y ESTAN DEFINIDOS POR :

$$(\partial U / \partial S)_{V, X(I)} = T \quad \text{TEMPERATURA}$$

$$(\partial U / \partial V)_{S, X(I)} = -P \quad \text{PRESION}$$

$$(\partial U / \partial X(I))_{S, V, X(J)} = \mu(I) \quad \text{POTENCIAL QUIMICO DEL I-ESIMO COMPONENTE}$$

SUSTITUYENDO EN LA ECUACION (2.1.3) SE TIENE :

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu(I) dX(I) \quad (2.1.4)$$

LA TEMPERATURA, PRESION Y LOS POTENCIALES QUIMICOS SON TAMBIEN FUNCION DE S, V Y X(I), Y SON FUNCIONES HOMOGENEAS DE ORDEN CERO EN DICHAS VARIABLES, LO QUE IMPLICA QUE PARA CUALQUIER SISTEMA COMPUESTO LA TEMPERATURA, PRESION Y LOS POTENCIALES QUIMICOS DE LA ESPECIES DEBEN SER IGUALES EN TODOS LOS SUBSISTEMAS. ESTA PROPIEDAD ES DE SUMA

IMPORTANCIA EN EL ESTABLECIMIENTO DE LOS CRITERIOS DE EQUILIBRIO.

LA APLICACION DEL TEOREMA DE EULER SOBRE FORMAS HOMOGENEAS A LA EC. (2.1.2) PRODUCE LA SIGUIENTE EXPRESION :

$$U = TS - PV + \sum \nu(I) X(I) \quad (2.1.5)$$

POR CONVENIENCIA Y DISPONIBILIDAD DE DATOS, ES APROPIADO TRABAJAR CON UN CONJUNTO DIFERENTE DE VARIABLES, USANDO AQUELLAS QUE SON LAS DERIVADAS PARCIALES DE LAS VARIABLES ORIGINALES. LA TECNICA MATEMATICA CONOCIDA COMO TRANSFORMADA DE LEGRENDE PERMITE REALIZAR EL CAMBIO ENTRE DICHAS VARIABLES SIN PERDIDA DE LA INFORMACION CONTENIDA EN LA FUNCION ORIGINAL [4,5,15].

RESUMIENDO SE DESEA TRANSFORMAR S A T , ENTONCES LA PRIMERA TRANSFORMADA DE U SERA :

$$A(T, V, X(I)) = U - TS$$

DONDE A ES LA ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ, CUYA DIFERENCIAL ESTA DADA POR :

$$dA = -SdT - PdV + \sum \nu(I) dX(I)$$

SIMILARMENTE, TRANSFORMANDO V A P , SE TIENE :

$$H(P, S, X(I)) = U + PV$$

$$dH = VdP - TdS + \sum \nu(I) dX(I)$$

DONDE H ES LA ENTALPIA.

FINALMENTE, TRANSFORMANDO S A T Y V A P , AL MISMO TIEMPO, SE TIENE :

$$G(T, P, X(I)) = U - TS + PV$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \nu(I) dX(I)$$

EN LA QUE G ES LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS.

LA TRANSFORMADA TOTAL ESTA DADA POR LA ECUACION (2.1.5), RELACION DE EULER, Y SU DIFERENCIAL ES :

$$0 = -S dT + V dP + \sum X(I) dN(I)$$

QUE ES LA ECUACION DE GIBBS-DUHEM, LA QUE ESTABLECE QUE LOS CAMBIOS DE POTENCIALES QUIMICOS DEPENDEN DE LOS CAMBIOS DE PRESION Y TEMPERATURA.

LAS LEYES DE LA TERMODINAMICA ESTAN RELACIONADAS CON LAS VARIACIONES EN LOS SISTEMAS, ESTAS VARIACIONES SON LLAMADAS PROCESOS. LOS PROCESOS SE DIVIDEN EN TRES CLASES :

PROCESOS NATURALES - SON TODOS AQUELLOS QUE OCURREN REALMENTE EN DIRECCION HACIA EL EQUILIBRIO.

PROCESOS NO NATURALES - SON AQUELLOS QUE PROCEDEN ALEJANDOSE DEL EQUILIBRIO.

PROCESOS REVERSIBLES - SON AQUELLOS QUE PROCEDEN EN CUALQUIER DIRECCION.

COMO CASO LIMITANTE ENTRE PROCESOS NATURALES Y NO NATURALES ESTAN LOS PROCESOS REVERSIBLES, LOS CUALES PROCEDEN EN CUALQUIER DIRECCION A TRAVEZ DE UNA SERIE CONTINUA DE ESTADOS DE EQUILIBRIO, ESTOS NO OCURREN REALMENTE, PERO EN CUALQUIER DIRECCION QUE SE OBSERVEN SE PUEDE, POR UN PEQUEÑO CAMBIO EN LAS CONDICIONES, PRODUCIR UN PROCESO NATURAL QUE DIFIERA TAN POCO COMO SE ELIJA DEL PROCESO REVERSIBLE CONTEMPLADO.

CUANDO OCURRE UN PROCESO INFINITESIMAL EN UN SISTEMA TERMODINAMICO, SEGUN LA PRIMER LEY DE LA TERMODINAMICA, EL CAMBIO dU EN LA ENERGIA DEL SISTEMA ES IGUAL A LA SUMA DEL CALOR ABSORBIDO POR EL Y EL TRABAJO HECHO SOBRE EL, ESTO ES :

$$dU = Q + W \quad (2.1.6)$$

SI SE PIERDE CALOR O SI SE REALIZA TRABAJO POR EL SISTEMA, Q O W TIENEN SIGNO NEGATIVO.

EL TERMINO W SE RELACIONA A LA PRESION Y EL VOLUMEN DEL SISTEMA [3,15,25] DE LA SIGUIENTE FORMA :

$$\delta W = -P \delta V \quad (2.1.7)$$

SI EL NUMERO DE MOLES PERMANECE CONSTANTE, LA SUSTITUCION DE LAS ECS. (2.1.6) Y (2.1.7) EN LA EC. (2.1.4) RESULTARA EN :

$$T \delta S = \delta Q \quad (2.1.8)$$

ESTA ECUACION ES APLICADA COMO SE HA ESTABLECIDO, PARA UNA SUCE-
SION DE ESTADOS DE EQUILIBRIO. EN GENERAL, SE CUMPLE :

$$dS \geq \delta Q / T \quad (2.1.9)$$

APLICANDOSE LA IGUALDAD PARA PROCESOS NO ESPONTANEOS O REVERSIBLES Y LA DESIGUALDAD PARA PROCESOS IRREVERSIBLES.

PARA CUALQUIER PROCESO, EL CAMBIO EN LA ENTROPIA SE CALCULA POR LA EC. (2.1.4).

$$dS = T^{-1} dU + T^{-1} P dV - T^{-1} \sum NU(I) dX(I)$$

SUSTITUYENDO LAS ECUACIONES (2.1.7) Y (2.1.8) :

$$dS = -\delta Q / T - T^{-1} \sum NU(I) dX(I)$$

ENTONCES, PARA CUALQUIER PROCESO NATURAL EN CONDICIONES FIJADAS SE CUMPLIRA :

$$\sum NU(I) dX(I) \leq 0$$

CON LA IGUALDAD OPERANDO PARA PROCESOS REVERSIBLES.

SI SE CONSIDERA UN SISTEMA A TEMPERATURA Y PRESION CONSTANTE :

$$dG = \sum \nu_i \mu_i$$

SI LA TEMPERATURA Y EL VOLUMEN SON CONSTANTES,

$$dA = \sum \nu_i \mu_i$$

SI LA ENTROPIA Y EL VOLUMEN SON CONSTANTES,

$$dU = \sum \nu_i \mu_i$$

Y FINALMENTE SI LA ENTROPIA Y LA PRESION SON CONSTANTES,

$$dH = \sum \nu_i \mu_i$$

ASI SE OBSERVA QUE LAS CUATRO FUNCIONES DISMINUYEN MONOTONICAMENTE, O SEA QUE OBEDECEN EL PRINCIPIO DE ACCION MINIMA.

YA QUE LA TEMPERATURA Y LA PRESION SON LAS VARIABLES EXPERIMENTALES MAS FACILES DE REGULAR Y MEDIR, LA FUNCION APROPIADA PARA CALCULOS DE EQUILIBRIO, ES LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS.

RESUMIENDO, LAS PROPIEDADES DE LA ENTROPIA SON LAS MISMAS DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS, EN FUNCION DE SUS VARIABLES CORRESPONDIENTES, DICHAS PROPIEDADES SON :

- LOS VALORES ASUMIDOS POR LA PRESION , TEMPERATURA Y NUMERO DE MOLES DE LOS COMPONENTES QUIMICOS, SON AQUELLOS QUE MINIMIZAN LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS.
- LA ENERGIA ES UNA FUNCION HOMOGENEA DE PRIMER ORDEN, CONTINUA, DIFERENCIABLE Y UNIVALUADA DE LA PRESION, TEMPERATURA Y NUMERO DE MOLES.

METODOS DE CALCULO.-

LA DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS CANTIDADES EXACTAS DE LOS CONTITUENTES DE UN SISTEMA QUIMICO EN EQUILIBRIO ES UN PROCESO EXACTO PERO ARDUO; EN QUIMICA INORGANICA EL PROCEDIMIENTO PUEDE TOMAR VARIOS DIAS DE TRABAJO CONSTANTE, MIENTRAS QUE EN QUIMICA ORGANICA, UNA DETERMINACION COMPLETA PUDIERA SER IMPOSIBLE PARA UN SISTEMA COMPLEJO.

EN PRINCIPIO, DADOS LOS DATOS REQUERIDOS Y LAS CONDICIONES DEL EXPERIMENTO, DEBE SER POSIBLE CALCULAR LAS CONCENTRACIONES AL EQUILIBRIO DE LAS ESPECIES, POR PROCEDIMIENTOS BIEN ESTABLECIDOS.

EXISTEN TRES METODOS CONOCIDOS PARA CALCULAR LA COMPOSICION DE UN SISTEMA EN EQUILIBRIO: POR MEDIO DE ECUACIONES CINETICAS, POR MEDIO DE LA LEY DE ACCION DE MASAS Y POR MEDIO DE LA OPTIMIZACION DE ALGUNA DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

EN EL METODO CINETICO CADA REACCION QUIMICA SE TRANSFORMA EN UN CONJUNTO DE ECUACIONES DIFERENCIALES; PARA RESOLVER ESTE SISTEMA SE REQUIEREN LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION DIRECTA E INVERSA, ESTE CONJUNTO DE ECUACIONES SE RESUELVE SIMULTANEAMENTE CON LAS ECS. DE BALANCE DE MASA, CON ESTO SE ENCUENTRA LA TRAYECTORIA DEL SISTEMA HACIA EL EQUILIBRIO.

MEDIANTE LAS ECUACIONES DE ACCION DE MASAS, CADA ECUACION QUIMICA SE TRANSFORMA EN UNA ECUACION ALGEBRAICA NO LINEAL PARA LA QUE SOLO SE REQUIEREN LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO, EL CONJUNTO DE ECS. RESULTANTE TAMBIEN SE RESUELVE SIMULTANEAMENTE CON LAS ECUACIONES DE BALANCE DE MASA. EN ESTE CASO SOLO SE CALCULA EL ESTADO FINAL DE EQUILIBRIO.

EVIDENTEMENTE, LA MAYOR CANTIDAD DE INFORMACION SUMINISTRADA POR EL METODO CINETICO ESTA COMPENSADA POR EL DOBLE DE ECS. REQUERIDAS PARA CADA REACCION Y POR LA MAYOR DIFICULTAD EN LA RESOLUCION DEL SISTEMA DE ECUACIONES.

EL PROBLEMA QUE PRESENTAN LOS METODOS DESCRITOS RESIDE EN QUE LAS ECUACIONES RESULTANTES GENERALMENTE NO SON LINEALES Y CONSECUEN-

TEMENTE, AL TRATAR CON SISTEMA MAS COMPLEJOS, AUMENTA LA DIFICULTAD Y EL TIEMPO DE SOLUCION AUN CUANDO SE CUENTE CON UNA COMPUTADORA, POR LO QUE SE HACE NECESARIO CONTAR CON PROCESOS ITERATIVOS O UTILIZAR METODOS DE PRUEBA Y ERROR PARA LA OBTENCION DE LA SOLUCION A DICHS SISTEMAS DE ECUACIONES.

LOS PRIMEROS METODOS DE SOLUCION APARECIERON A PRINCIPIO DE LOS AÑOS 40'S Y CONSISTIAN EN TECNICAS GRAFICAS O MANUALES, DICHS PROCEDIMIENTOS NO APLICABAN EL CRITERIO DE CONVERGENCIA EN FORMA ITERATIVA.

EL PRIMER PROCESO ITERATIVO SE PROPUSO EN 1947 POR BRINKLEY [34] QUE INTRODUJO EL CONCEPTO DE COMPONENTES (ESPECIES) EN FASES SENCILLAS EN EQUILIBRIO, POSTERIORMENTE DIVERSOS AUTORES MODIFICARON EL PROCEDIMIENTO EFECTUANDO ALTERACIONES DENTRO DEL PROCESO ITERATIVO [37].

LOS METODOS MAS RECIENTES EVITAN LA DISTINCION ENTRE COMPONENTES Y ESPECIES DERIVADAS Y TOMAN LAS MOLES DE TODAS LAS ESPECIES COMO VARIABLES DE CADA ITERACION.

EN 1958 WHITE, JOHNSON Y DANTZIG [19,51] SUGIRIERON QUE LAS COMPOSICIONES AL EQUILIBRIO DE UNA MEZCLA GASEOSA, SE CALCULARAN POR LA MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE, (ANTERIORMENTE, TODOS LOS CALCULOS SE REALIZABAN CON LA FORMULACION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO), USANDO EL METODO DE NEWTON QUE CONSISTIA EN :

$$\text{MINIMIZAR : } F(X) = \sum_{J} X_{J} (C_{J} + \text{LOG } \hat{X}_{J})$$

$$\text{SUJETO A : } \begin{aligned} A X &= B \\ X &\geq 0 \end{aligned}$$

$$\text{DONDE : } \bar{X}(J) = \sum_{K \in (J)} X_{K} \quad , \quad \hat{X}(J) = X(J) / \bar{X}(J)$$

CONTANDO CON VALORES SUPUESTO PARA LA COMPOSICION DENOTADOS POR $Y(J)$, SE APROXIMA LA FUNCION $F(X)$ EN EL PUNTO 'Y' POR MEDIO DE UNA EXPANSION CUADRATICA DE TAYLOR OBTENIENDOSE :

$$Q(X) = F(Y) + \sum_{Y(J)} \frac{dF}{dY(J)} (X(J) - Y(J)) + 1/2 \sum_J \sum_K \frac{d^2F}{dY(J)dY(K)} (X(J) - Y(J))(X(K) - Y(K))$$

ENTONCES SE MINIMIZA UNA FUNCION OBJETIVO NO RESTRINGIDA, INTRODUCIENDO $\pi(I)$ MULTIPLICADORES DE LAGRANGE ESTA FUNCION ES :

$$G(X) = Q(X) + \pi(I)^T (-\sum A(I, J) X(I) - B(I))$$

LO QUE SE LOGRA IGUALANDO A CERO LAS PRIMERAS DERIVADAS PARCIALES CON RESPECTO A 'X' Y ' π '; YA QUE G ES UNA FUNCION CUADRATICA DE X LAS ECUACIONES RESULTANTES SON LINEALES EN ESAS VARIABLES.

UNA VEZ SOLUCIONADO EL SISTEMA DE ECUACIONES RESULTANTE, SE HACE $\phi = X - Y$ SIENDO ϕ UN VECTOR QUE DEFINE LA DIRECCION DE BUSQUEDA; LOS NUEVOS PUNTOS SE OBTIENEN POR MEDIO DE $X = Y + T\phi$, AJUSTANDO EL VALOR DE T PARA DAR LA MINIMA F Y EVITAR VALORES NEGATIVOS DE X. CABE MENCIONAR QUE ESTE METODO ES EL MAS AMPLIAMENTE USADO EN LA ACTUALIDAD.

PARA UNA DESCRIPCION MAS AMPLIA ACERCA DEL DESARROLLO DE LOS METODOS MAS COMUNES PUEDE CONSULTARSE LOS ARTICULOS DE GAUTAM, SMITH, VAN ZEGGEREN Y ZELESNIK [28, 48, 49, 54].

PROGRAMACION MATEMATICA.-

DEBIDO A QUE ESTE TRABAJO ESTA ENFOCADO AL USO DE LAS TECNICAS DE PROGRAMACION MATEMATICA, SE HACE NECESARIO UBICAR EL AMBIENTE DONDE ESTAS SE LOCALIZAN.

LA PROGRAMACION MATEMATICA ES UNA HERRAMIENTA UTILIZADA EN INVESTIGACION DE OPERACIONES, CUYAS PRINCIPALES TECNICAS SON :

- PROGRAMACION MATEMATICA LINEAL.
- PROGRAMACION MATEMATICA NO-LINEAL.
- PROGRAMACION GEOMETRICA.
- PROGRAMACION DINAMICA.
- PROGRAMACION DISCRETA.
- PROGRAMACION ESTOCASTICA.

POR LO QUE SIENDO EL PROBLEMA DEL CALCULO DE LAS COMPOSICIONES AL EQUILIBRIO UN PROBLEMA DETERMINISTICO NO LINEAL Y CONVEXO [17], SE DEBERAN APLICAR TECNICAS DE PROGRAMACION NO LINEAL.

LA PROGRAMACION MATEMATICA SE APLICA DONDE SE DEBEN LLEVAR A CABO UN NUMERO DE ACTIVIDADES, SUJETAS A RESTRICCIONES EN LA CANTIDAD DE RECURSOS ASIGNABLES A ESTAS. EN TALES SITUACIONES SE REQUIERE DISTRIBUIR DICHS RECURSOS ENTRE LAS ACTIVIDADES DE TAL FORMA QUE SE OPTIMICE LA EFECTIVIDAD TOTAL DE ESTAS.

AL RESOLVER PROBLEMAS DE PROGRAMACION MATEMATICA SE DEBEN CONSIDERAR MEDIDAS DE EFECTIVIDAD TOTAL, COMO EN ESTE CASO LA ENERGIA LIBRE DEL SISTEMA QUIMICO.

ESTAS TECNICAS SE APLICAN A PROBLEMAS QUE REUNAN LAS SIGUIENTES CARACTERISTICAS :

- A).- DEBE EXISTIR UNA FUNCION OBJETIVO QUE SERA MINIMIZADA (O MAXIMIZADA).

B).- DEBEN EXISTIR RESTRICCIONES EN LA FORMA DE LOGRAR EL OBJETIVO Y QUE A SU VEZ PUEDAN SER REPRESENTADAS COMO UN SISTEMA DE ECUACIONES MATEMATICAS.

LA FORMA GENERAL DEL MODELO MATEMATICO ES REPRESENTADA COMO SIGUE [16,17,27] :

ENCONTRAR EL VECTOR X [X(1),X(2)...X(N)]

TAL QUE CUMPLA :

MAX : F(X)

S. A. : G(X)

(X) \geq 0

LA FORMA DE LAS FUNCIONES F(X) Y G(X) INDICARA LA TECNICA APROPIADA PARA LA SOLUCION DEL PROBLEMA.

FINALMENTE SE MENCIONARA QUE DEBIDO A LA FALTA DE INFORMACION SOBRE LAS TECNICAS UTILIZADAS EN LA INVESTIGACION DE OPERACIONES EXISTE UN DESCONOCIMIENTO GENERAL DE SUS APLICACIONES POTENCIALES, POR LO QUE SE MENCIONARAN ALGUNAS REFERENCIAS MOSTRANDO LAS MULTIPLES APLICACIONES QUE SE HA DADO A DICHAS TECNICAS EN EL CAMPO DE LA QUIMICA Y MATERIAS AFINES.

BIOQUIMICA-

EN ESTE CAMPO SE HAN EFECTUADO INTERESANTES APLICACIONES TALES COMO : ESTUDIOS SOBRE LA QUIMICA SANGUINEA [13,38]; ESTUDIOS SOBRE REACCIONES DE LA HEMOGLOBINA Y EL SISTEMA RESPIRATORIO HUMANO [22]; ASI MISMO SE HAN ESTUDIADO LAS CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS DE LAS TRANSFERENCIAS QUE OCURREN EN LA PLACENTA [21]; ESTUDIOS SOBRE EL FLUJO INTER-COMPARTIMENTAL DE CUERPOS FLUIDOS [13], ETC.

DISENO DE EQUIPO-

EN ESTA AREA SE HAN EFECTUADO TRABAJOS COMO EL DISENO OPTIMO DE CONDENSADORES [2]; DISENO DE EVAPORADORES A MULTIPLE EFECTO [32]; ASI COMO EL ESTUDIO DE LAS DECISIONES ANALITICAS EN INGENIERIA DE DISENO [26].

OPTIMIZACION DE PROCESOS Y PLANTAS-

EN ESTA AREA SE HAN APLICADO PARA LA OPTIMIZACION DE PLANTAS PETROQUIMICAS [30,35,36,41,43].

CAPITULO III
(MODELO MATEMATICO)

DEFINICIONES Y NOMENCLATURA.-

PARA LOS FINES DE ESTE TRABAJO SE CONSIDERARAN SISTEMAS QUIMICOS COMPUESTOS DE UN NUMERO FINITO DE FASES HOMOGENEAS EN PRESION, TEMPERATURA Y COMPOSICION QUIMICA. UNA FASE NO NECESITA SER CONTINUA, POR EJEMPLO, LOS INTERIORES DE LOS GLOBULOS ROJOS DE LA SANGRE PUEDEN SER CONSIDERADOS COMO UNA SOLA FASE [13].

LAS ENTIDADES DE UNA FASE SON LLAMADAS ESPECIES (ESTAS SON LAS ESPECIES MOLECULARES). CUANDO SE DEFINE UNA ESPECIE, SU ESTRUCTURA IONICA O MOLECULAR ESTA IMPLICITA, ASI COMO EL NUMERO DE ATOMOS DE CADA ELEMENTO QUE COMPONE LA MOLECULA, POR LO QUE LAS FORMULAS MOLECULARES DE DISTINTAS ESPECIES PUEDEN SER IDENTICAS.

LAS MOLECULAS DE LAS MISMAS ESPECIES QUE PUEDAN EXISTIR EN FASES DISTINTAS SERAN CONSIDERADAS COMO ESPECIES DIFERENTES, EL PASO DE LA MOLECULA DE UNA FASE HACIA OTRA SE CONSIDERARA COMO UN TIPO DE REACCION QUIMICA.

EL DECIR QUE ALGUNA ESPECIE PUEDA EXISTIR EN UNA FASE, NO IMPLICA QUE EN EL EQUILIBRIO DEBA ENCONTRARSE ALGUNA CANTIDAD POSITIVA DE DICHA ESPECIE, SINO SOLAMENTE QUE SE HA PREVISTO LA POSIBILIDAD DE SUS EXISTENCIA.

EN EL CASO DE CONSIDERAR SOLUCIONES QUIMICAS EL SOLVENTE SERA TOMADO COMO UNA ESPECIE MAS DE LA FASE.

EN EL SISTEMA QUIMICO LAS ESPECIES SE NUMERARAN EN FORMA ASCENDENTE (1,2,3.....N), SIENDO $X(J)$ EL NUMERO DE MOLES DE LA ESPECIE J DEL SISTEMA. LA FASE QUE CONTIENE LA ESPECIE J SE DENOTA POR $\langle J \rangle$ SI LAS ESPECIES J Y K SE ENCUENTRAN EN LA MISMA FASE, SE INDICARA POR MEDIO DE LAS EXPRESIONES SIGUIENTES :

$$\langle J \rangle = \langle K \rangle \quad K \in \langle J \rangle \quad J \in \langle K \rangle$$

CADA UNA DE LAS FASES ESTA ASOCIADA A UNA SUMA :

$$\bar{X}\langle K \rangle = \sum_{J \in \langle K \rangle} X\langle J \rangle \quad (3.1.1)$$

CADA ESPECIE A SU VEZ ESTA ASOCIADA CON UNA FRACCION MOL :

$$\hat{X}\langle J \rangle = X\langle J \rangle / \bar{X}\langle J \rangle \quad (3.1.2)$$

CUANDO UN SISTEMA QUIMICO TIENDE HACIA EL ESTADO DE EQUILIBRIO, SE PRODUCEN CAMBIOS EN LOS NUMEROS DE MOLES DE LAS ESPECIES QUE LO COMPONEN; ESTAS VARIACIONES DEBEN SATISFACER EL REQUERIMIENTO DE QUE LA MASA TOTAL DE CADA ELEMENTO PERMANEZCA CONSTANTE SIN CONSIDERAR LA FORMA EN QUE SE DISTRIBUYA DICHO ELEMENTO ENTRE LAS ESPECIES QUIMICAS DEL SISTEMA.

SEAN $Q(1), Q(2), \dots, Q(M)$ UN CONJUNTO DE BLOQUES FUNDAMENTALES DEFINIDOS EN FORMA TAL QUE, CADA ESPECIE SEA UNA COMBINACION UNICA DE ESTOS BLOQUES (ESTOS PUEDEN SER, POR EJEMPLO, LOS ELEMENTOS ATOMICOS AUNQUE ES MEJOR ELEGIR ESTRUCTURAS MAS COMPLEJAS [45]). CADA MOLECULA DE LA ESPECIE J CONTENDRA $A(I, J)$ UNIDADES DEL BLOQUE $Q(I)$; ASI, EL VECTOR $(A(1, I), A(2, I), \dots, A(M, I))$ ES ESENCIALMENTE LA FORMULA MOLECULAR DE LA ESPECIE I . NOTESE QUE DOS ESPECIES DISTINTAS PUEDEN TENER LA MISMA FORMULA MOLECULAR. AHORA, SI $B(I)$ ES EL NUMERO TOTAL DE UNIDADES DE $Q(I)$ EN EL SISTEMA, ENTONCES SE DEBERAN CUMPLIR LAS CONDICIONES SIGUIENTES :

$$\sum_{J=1}^N A(I, J) X\langle J \rangle = B(I) \quad I = 1, 2, \dots, M \quad (3.1.3)$$

USUALMENTE OCURREN PROBLEMAS QUE NO REQUIEREN ESTE TIPO DE RESTRICCIONES [54], COMO SERIAN AQUELLOS RELACIONADOS CON LA DISTRIBUCION DE ESPECIES QUIMICAS ENTRE VARIAS FASES; EN ESTA CLASE DE PRO-

BLEMAS, TÍPICOS DE LAS OPERACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA, NO OCURREN REACCIONES QUÍMICAS, POR LO QUE LA CANTIDAD DE CADA ESPECIE PERMANECE CONSTANTE.

ADICIONALMENTE SE PUEDE TOMAR EN CUENTA LA EXISTENCIA DE UNA MEMBRANA SEMIPERMEABLE; SUPONIENDO EL CASO EN QUE CADA FASE ESTUVIERA RODEADA POR UNA MEMBRANA PERMEABLE A TODAS LAS ESPECIES EXCEPTO LA M-ESIMA, LAS RESTRICCIONES SERIAN :

$$\sum_{I \in \langle K \rangle}^P X(I) = B(I) \quad I = 1, 2, \dots, M-1 \quad ; \quad X(M) = B(M) \quad \langle K \rangle = 1, 2, \dots, P \\ M \in \langle K \rangle \quad M \in \langle K \rangle$$

DONDE $B(I)$ REPRESENTA EL NUMERO DE MOLES DE LA I-ESIMA ESPECIE INTRODUCIDA AL SISTEMA Y QUE SE ENCUENTRA DISTRIBUIDA EN VARIAS FASES Y $B(M)$ SERA EL NUMERO DE MOLES DE LA ESPECIE M , LA QUE SE ENCUENTRA SOLO EN LA FASE $\langle K \rangle$, LAS MISMAS ECUACIONES OPERARIAN EN EL CASO DE QUE EXISTIERAN ESPECIES INMISCIBLES EN ALGUNAS DE LAS FASES.

LAS ECUACIONES DE CONSERVACION DE CARGA EN EL CASO DE IONIZACIONES TAMBIEN SE EXPRESAN CON LA ECUACION (3.1.3), DONDE LA CARGA SERIA EL BLOQUE $M+1$, POR LO QUE $A(M+1, I)$ ES LA CARGA DE LA ESPECIE I Y EL VALOR $B(M+1)$ ES IGUAL A CERO. OTRAS RESTRICCIONES COMO EL VOLUMEN DE UNA FASE PARTICULAR SE PUEDEN MANEJAR EN FORMA SIMILAR.

FINALMENTE, POR LA DEFINICION DE $X(J)$, ES CLARO QUE DEBE CUMPLIRSE LA SIGUIENTE CONDICION :

$$X(J) \geq 0 \quad (3.1.4)$$

EN LA TERMODINAMICA QUIMICA UNA REACCION SE DESCRIBE POR MEDIO DE EXPRESIONES SEMEJANTES A LA SIGUIENTE :

$$\sum R(J) N(J) \rightleftharpoons \sum P(J) N(J) \quad (3.1.5)$$

EN LA QUE $N(J)$ DENOTA EL NOMBRE O SIMBOLO QUIMICO DE LA ESPECIE J ,

$R(J)$ Y $P(J)$ SON LOS COEFICIENTES ESTEQUIOMETRICOS DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS RESPECTIVAMENTE. MATEMATICAMENTE LA EXPRESION (3.1.5) NO REPRESENTA UNA ECUACION A MENOS QUE LAS $N(J)$ SEA INTERPRETADAS COMO VECTORES.

PARA CUALQUIER REACCION ESTEQUIOMETRICA SE DEFINIRA UN VECTOR θ CON COMPONENTES $\theta(J)$, ($J=1,2,\dots,N$). CONSIDERANDO LA EC. (3.1.5) COMO UNA ECUACION VECTORIAL Y LA DOBLE FLECHA COMO UN SIGNO DE IGUALDAD, SE TENDRA :

$$\theta(J) = R(J) - P(J)$$

Y SE OBTIENE :

$$\sum_{J=1}^N \theta(J) N(J) = 0 \quad (3.1.6)$$

SE LLAMARA A CUALQUIER VECTOR θ OBTENIDO ASI, VECTOR DE REACCION.

LA CONDICION PARA QUE θ SEA UN VECTOR DE REACCION ES :

$$\sum_{J=1}^N A(I,J) \cdot \theta(J) = 0 \quad I=1,M \quad (3.1.7)$$

DONDE LAS $A(I,J)$ SON LAS MISMAS QUE APARECEN EN LA EC. (3.1.3). CUALQUIER VECTOR QUE SATISFAGA LA EC. (3.1.7) SE CONSIDERARA COMO UN VECTOR DE REACCION.

ORIENTANDO LA ATENCION A LOS SISTEMAS IDEALES QUE SON LOS QUE EXHIBEN LA FORMA MAS SIMPLE DE LA LEY DE ACCION DE MASAS, ESTA ESTABLECE QUE :

PARA CUALQUIER VECTOR DE REACCION θ , EXISTE UNA CONSTANTE DE EQUILIBRIO $K(\theta)$, TAL QUE PARA CUALQUIER VECTOR DE COMPOSICION X QUE REPRESENTA UN ESTADO DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA SE CUMPLA :

$$\sum_{J=1}^N \theta(J) \hat{x}(J) = K(\theta) \quad (3.1.8)$$

NOTESE QUE $K(\theta)$ NO DEPENDE DE x . LA EC. (3.1.8) ES UNA CONDICION QUE x DEBE DE SATISFACER SI ES UNA COMPOSICION EN EL EQUILIBRIO.

TOMANDO EL LOGARITMO DE ESTA ECUACION SE OBTIENE :

$$\sum_{J=1}^N \theta(J) \text{ LOG } \hat{x}(J) = \text{ LOG } K(\theta) \quad (3.1.9)$$

COMO SE OBSERVA, LA FORMA DE ESTA ECUACION IMPLICA QUE EL TERMINO $\text{LOG } K(\theta)$ ES UNA FUNCION LINEAL DE θ , ASI QUE DEBEN EXISTIR CONSTANTES $C(J)$, TALES QUE :

$$\text{LOG } K(\theta) = - \sum_{J=1}^N C(J) \theta(J)$$

SUSTITUYENDO ESTA ECUACION EN LA EC. (3.1.9) SE ESTABLECE LA LEY DE ACCION DE MASAS COMO SIGUE :

EXISTEN CONSTANTES $C(J)$, ($J=1, 2, \dots, N$), TALES QUE SI θ ES ALGUN VECTOR DE REACCION Y SI x ES LA COMPOSICION AL EQUILIBRIO, ENTONCES SE CUMPLIRA :

$$\sum_{J=1}^N \theta(J) (C(J) + \text{ LOG } \hat{x}(J)) = 0 \quad (3.1.10)$$

ESTA FORMA DE LA LEY DE ACCION DE MASAS ES COMPLETAMENTE EQUIVALENTE A LAS FORMA COMUNES.

OTRA FORMA UTIL PARA EFECTOS DE CALCULO ES CONSIDERAR AL TERMINO $C + \text{ LOG } \hat{x}$ COMO UN VECTOR DE DIMENSION N CUYO J -ESIMO COMPONENTE ES $C(J) + \text{ LOG } \hat{x}(J)$. SI LOS RENGLONES $A(I)$ DE LA MATRIZ

A SE CONSIDERAN COMO VECTORES N , ENTONCES LA EC. (3.1.7) SE PUEDE ENUNCIAR COMO SIGUE : SI \hat{X} ES UNA COMPOSICION AL EQUILIBRIO ENTONCES $C + \text{LOG } \hat{X}$ ES ORTOGONAL A CADA VECTOR θ , QUE A SU VEZ ES ORTOGONAL A TODOS LOS VECTORES $A(I)$; PERO ESTA CONDICION SE SATISFACE SI Y SOLAMENTE SI $C + \text{LOG } \hat{X}$ ES REPRESENTABLE COMO UNA COMBINACION LINEAL DE TODOS LOS RENGLONES $A(I)$ DE $[A]$.

ESTO ES, LA CONDICION (3.1.10) SE SATISFACE SI Y SOLO SI EXISTE UN VECTOR $PI = (PI(1), PI(2), \dots, PI(M))$ TAL QUE, EN NOTACION MATRICIAL :

$$C + \text{LOG } \hat{X} = A^T PI \quad (3.1.11)$$

YA QUE SE CONSIDERAN SISTEMAS QUIMICOS IDEALES HOMOGENEOS A PRESION Y TEMPERATURA CONSTANTES, LA ENERGIA DEL SISTEMA SE PUEDE DESCRIBIR COMO UNA FUNCION DE LA COMPOSICION DE LA SIGUIENTE FORMA

$$F(X) = \sum_{J=1}^N X(J) (C(J) + \text{LOG } \hat{X}(J))$$

LA VARIABLE $C(J)$ ES DENOMINADA PARAMETRO DE ENERGIA LIBRE Y SIGUE SATISFACIENDO LA EC. (3.1.10).

EL PRINCIPIO DE ACCION MINIMA ESTABLECE QUE EL SISTEMA SE ENCUENTRA EN EQUILIBRIO SI Y SOLO SI SU ENERGIA LIBRE ES MINIMA, SUJETA A LAS RESTRICCIONES DE BALANCE DE MASA (3.1.3) Y LAS CONDICIONES DE NO NEGATIVIDAD (3.1.4); ESTO ES, UN VECTOR DE COMPOSICION X REPRESENTA UN ESTADO DE EQUILIBRIO SI Y SOLO SI $F(X) < F(X)$; ESTO DEBERA CUMPLIRSE PARA TODOS LOS VECTORES X QUE SATISFACEN LAS CONDICIONES (3.1.3) Y (3.1.4) Y QUE SE ENCUENTREN LO SUFICIENTE CERCANOS A X .

EL PRINCIPIO DE ACCION MINIMA COMO SE HA ESTABLECIDO AQUI REQUIERE SOLAMENTE QUE F TENGA UN MINIMO LOCAL EN X ; SIN EMBARGO, SE HA DEMOSTRADO [45, TEOREMA 8.13, PP 368] QUE $F(X)$ ES CONVEXA EN SU DOMINIO (ORTANTE NO NEGATIVO), POR LO QUE ES UN HECHO QUE EL MINIMO SEA UN MINIMO GLOBAL.

SEA X UN VECTOR DE COMPOSICION DEL SISTEMA QUE SATISFACE LAS EC. (3.1.3) Y (3.1.4), ESTE VECTOR SERA LLAMADO FACTIBLE Y COMO SE DEMUESTRA EN [45] DEBERA SATISFACER TANTO LAS LEYES DE ACCION DE MASAS COMO LAS DEL PRICIPIO DE ACCION MINIMA O NO SATISFACER NINGUNA DE LAS DOS.

COMO SE VERA, ESTO SOLAMENTE ES CIERTO CUANDO EL VECTOR X ES EXTRICTAMENTE POSITIVO, SI EXISTE ALGUNA $X(J) = 0$, ENTONCES LA LEY DE ACCION DE MASAS NO TENDRA NINGUN SENTIDO (EXCEPTO EN CASOS TRIVIALES).

SOLUCION DEL PROBLEMA.-

PUEDEN DECIRSE EN RESUMEN QUE EL PROBLEMA DEL EQUILIBRIO QUIMICO ES UN PROBLEMA TIPICO DE PROGRAMACION NO LINEAL, QUE CONSISTE EN DETERMINAR LOS NUMEROS DE MOLES DE DISTINTAS ESPECIES QUE COMPONEN UN SISTEMA QUIMICO EN EQUILIBRIO; PARA REALIZAR ESTO ES NECESARIO MINIMIZAR LA ENERGIA LIBRE DEL SISTEMA LA CUAL ES UNA FUNCION NO LINEAL EN LAS VARIABLES DE COMPOSICION, SUJETA A LOS BALANCES DE MASA QUE SON FUNCIONES LINEALES DE LAS MISMAS VARIABLES.

EN ESTA SECCION SE RESOLVERA UN PROBLEMA CON UNA FORMA MATEMATICA SIMILAR A LA DEL PROBLEMA DEL EQUILIBRIO QUIMICO, PERO QUE PUEDE PRESENTARSE EN DISTINTAS SITUACIONES EN LA PROGRAMACION MATEMATICA [2,26].

COMO SE MENCIONO ANTERIORMENTE EL PROBLEMA DEL EQUILIBRIO QUIMICO CONSISTE EN ENCONTRAR UN VECTOR X QUE SATISFAGA :

$$\text{MIN : } F(X) = \sum_{J=1}^N X(J) (C(J) + \text{LOG } \hat{X}(J))$$

(3.2.1)

$$\text{S. A. } \begin{aligned} AX &= B \\ X &\geq 0 \end{aligned}$$

DONDE A ES LA MATRIZ CUYO COMPONENTE I,J ES A(I,J) Y B ES EL VECTOR COLUMNA CUYO I-ESIMO COMPONENTE ES B(I).

SI LA FUNCION DE GIBBS SE EXPANDE, RECORDANDO QUE :

$$\hat{X}(J) = X(J) / \bar{X}(J)$$

RESULTA :

$$F(X) = \sum_{J=1}^N X(J) (C(J) + \text{LOG } X(J)) - \sum_{\langle J \rangle} \bar{X}(J) \text{LOG } \bar{X}(J)$$

INCLUYENDO LAS SUMAS $X(J)$ EN EL VECTOR DE VARIABLES Y AGREGANDO :

$$\bar{X}(J) = \sum_{K \in \langle J \rangle} X(K)$$

EN LUGAR DE LA EC. (3.2.1) SE RESOLVERA :

$$\text{MIN : } F(X) = \sum_{J=1}^N X(J) (C(J) + \log X(J)) - \sum_{\langle J \rangle} \bar{X}(J) \log \bar{X}(J)$$

$$\text{S. A. } \quad A X = B \quad (3.2.2)$$

$$\sum_{K \in \langle J \rangle} X(K) - \bar{X}(J) = 0$$

$$X(J) > 0 ; \quad X > 0 \\ \langle J \rangle$$

ASI, SI EXISTEN T_N ESPECIES DISTRIBUIDAS EN P FASES, HABRA $N = T_N + P$ VARIABLES EN EL PROBLEMA ; SIMILARMENTE, SI HAY T_M ECUACIONES $AX=B$, HABRA $M = T_M + P$ ECUACIONES EN EL CONJUNTO DE RESTRICCIONES DE (3.2.2).

AHORA SEA $[\bar{A}]$ UNA MATRIZ $M * N$, LA CUAL EN LA PARTE SUPERIOR IZQUIERDA ($T_M * T_N$), SERA IDENTICA A LA MATRIZ $[A]$ DEFINIDA ANTERIORMENTE; LA PARTE SUPERIOR DERECHA ($P * T_N$) TENDRA TODOS SUS ELEMENTOS IGUALES A CERO Y, FINALMENTE, LOS $[P]$ RENGLONES INFERIORES TENDRAN UN 1 EN CADA COLUMNA K , TAL QUE $K \in \langle J \rangle$, -1 EN LA COLUMNA CORRESPONDIENTE A LA FASE K (QUE EVIDENTEMENTE SERA $J+T_M$) Y CERO EN LOS DEMAS LUGARES.

SEA $[\bar{D}]$ UN VECTOR M CUYOS PRIMEROS T_M ELEMENTOS SERAN IGUALES A 1, Y LOS RESTANTES A -1.

SEA $[\bar{C}]$ UN VECTOR N CUYOS PRIMEROS ELEMENTOS SERAN LAS $C(J)$ DE LA EC. (3.2.1) Y LOS P ELEMENTOS RESTANTES SERAN CERO.

ASIMISMO SEA \bar{B} EL VECTOR TM CUYOS PRIMEROS ELEMENTOS SON LAS $B(I)$ DEL VECTOR B Y LOS P RESTANTES CERO.

CON ESTAS DEFINICIONES Y AUMENTANDO EL VECTOR X CON LAS $\bar{X}(J)$, SE PODRA ESCRIBIR LA EC. (3.2.2.) DE LA SIGUIENTE FORMA :

$$\text{MIN : } \sum_{J=1}^N X(J) (C(J) + D(J) \text{ LOG } X(J))$$

(3.2.3)

$$\text{S. A. } \bar{A}X = \bar{B}$$

$$X > 0$$

PUEDE DEMOSTRARSE [6] QUE LOS DOS PROBLEMAS SON EQUIVALENTES Y QUE SI LA EC. (3.2.3) POSEE UNA SOLUCION ESTRICTAMENTE POSITIVA, ENTONCES EXISTEN M MULTIPPLICADORES DE LAGRANGE TALES QUE LA SOLUCION SATISFARA LAS CONDICIONES DE KUHN-TUCKER PARA EL PROBLEMA (3.2.3).

FOR CONVENIENCIA LOS VECTORES Y MATRICES USADOS EN EL RESTO DE ESTE TRABAJO, SERAN LOS DEFINIDOS EN (3.2.3), A MENOS QUE OTRA COSA SE INDIQUE.

CLARAMENTE SE OBSERVA QUE $F(X)$ ESTA DEFINIDA SOLO PARA VALORES POSITIVOS DE X , SIN EMBARGO, YA QUE LA FUNCION SE APROXIMA A CERO CUANDO $X \rightarrow 0$, SE DEFINIRA QUE $F(0) = 0$.

ENTONCES PARA QUE LA SOLUCION A (3.2.3) SEA DEFINIDA SE DEBE ASUMIR QUE $X > 0$ PARA $J = 1, 2, \dots, N$.

PARA RESOLVER EL PROBLEMA, SE APLICA EL TEOREMA DE KUHN-TUCKER [16, 17] A LA FUNCION $L(X^*, PI^*)$ DEFINIDA POR :

$$L(X^*, PI^*) = F(X) - PI^T (AX - B)$$

DONDE π ES EL VECTOR DE MULTIPLICADORES DE LAGRANGE.

ENTONCES DEBERA CUMPLIRSE :

$$\partial L(x^*, \pi^*) / \partial x(j) > 0 \quad ; \quad \partial L(x^*, \pi^*) / \partial \pi(i) = 0$$

LA IGUALDAD EN LA PARTE IZQUIERDA SE CUMPLIRA SOLO SI $x(j) > 0$, LO QUE SERA ASUMIDO; RESOLVIENDO LAS DIFERENCIALES PARCIALES RESULTA :

$$c(j) + d(j) \log x^*(j) + d(j) = a^T \pi^* \quad j=1, 2, \dots, N \quad (3.2.4)$$

$$ax^* = b \quad (3.2.5)$$

AHORA, RESOLVIENDO (3.2.4) PARA $\log x(j)^*$:

$$\log x^*(j) = d^{-1}(j) [a^T(j) \pi^* - c(j) - d(j)] \quad (3.2.6)$$

SI SE REALIZA UNA EXPONENCIACION SOBRE LA ULTIMA ECUACION, SE VERA QUE PARA QUE LA MISMA SEA SOLUCION AL PROBLEMA TODAS LA $x(j)^*$ DEBERAN SER POSITIVAS. EL PROBLEMA ES AHORA, DETERMINAR LA $m+n$ INCOGNITAS π^* , x^* QUE RESUELVAN $m+n$ ECUACIONES (3.2.4) Y (3.2.5). A CONTINUACION SE DESCRIBEN DOS FORMAS PARA REALIZAR ESTO.

EN LA PRIMERA, SE SUPONDRA QUE SE CUENTA CON UNA SOLUCION INICIAL 'Y' QUE RESUELVA $ay=b$, $y > 0$. LA EXPANSION DE TAYLOR PARA $\log x$ SOBRE EL PUNTO 'Y' ES :

$$(3.2.7)$$

$$\log x(j) = \log y(j) + (x(j) - y(j)) / (y(j)) + \text{TERM DE ORDEN SUP.}$$

IGNORANDO LOS TERMINOS DE ORDEN SUPERIOR, SE SUSTITUYE LA EC. (3.2.7) VALUADA EN $X(J)$, EN (3.2.6), ENTONCES :

$$X^*(J) \approx X(J) = Y(J) D^{-1}(J) [A^T(J) PI^* - C(J) - D(J) \text{ LOG } Y(J)] \quad (3.2.8)$$

EVIDENTEMENTE PARA PODER EVALUAR LA EC. (3.2.8) SE DEBE CONOCER PI^* . CON OBJETO DE ENCONTRAR UNA APROXIMACION PI DE PI^* , SE SUSTITUYE LA EC. (3.2.8) EN (3.2.5), PARA HACER ESTO SE DEFINEN DOS MATRICES DIAGONALES ' Y ' Y ' D ', CUYAS DIAGONALES SON RESPECTIVAMENTE LOS VECTORES ' Y ' Y ' D ', ASI SE TENDRA :

$$B = AX = (AYD^{-1} A^T) PI - AYD^{-1} (C + D \text{ LOG } Y)$$

SEA :

$$R = (AYD^{-1} A^T)$$

$$S = B + AYD^{-1} (C + \text{ LOG } Y) \quad (3.2.9)$$

ESTO ES :

$$R PI = S \quad (3.2.10)$$

ESTE SISTEMA DE ECUACIONES SE DEBE RESOLVER PARA PI . DESPUES SE SUSTITUYE ESTE EN LA EC. (3.2.8), Y SE DETERMINA EL VALOR DE $X(I)$, SIN EMBARGO, NO PUEDE ASEGURARSE QUE ESTE METODO CONVERGE, YA QUE ALGUNAS DE LAS COMPONENTES DE X PODRAN SER NEGATIVAS; PARA EVITAR ESTO SE PROCEDE COMO SIGUE :

RECORDANDO QUE TODO VECTOR X QUE RESUELVA LA EC. (3.2.5) SE LLAMA FACTIBLE, Y QUE $F(X)$ ES CONVEXA SOBRE EL CONJUNTO DE X 'S FACTIBLES [45], SEA ' Y ' LA SOLUCION INICIAL Y SEA X LA SOLUCION A LA EC. (3.2.3), FINALMENTE SEA $\theta = X - Y$.

DENOTE $F'_\theta(Y)$ A LA PRIMER DERIVADA DE 'Y' SOBRE LA DIRECCION θ .
 ENTONCES, $F'_\theta(Y) > 0$ CON LA IGUALDAD SI Y SOLO SI 'Y' ES UNA SOLU-
 CION AL PROBLEMA (3.2.3).

PARA PROBAR LO ANTERIOR SE REQUIERE EVALUAR $F'_\theta(Y)$ QUE ESTA
 DADA POR [45, TEOREMA 8.11] :

$$F'_\theta(Y) = \sum_{\theta} \theta(J) (C(J) + D(J) \text{ LOG } Y(J) + D(J)) \quad (3.2.11)$$

SI LA ECUACION (3.2.8) SE EXPRESA DE LA SIGUIENTE FORMA :

$$D(J) (X(J)-Y(J)) / Y(J) = A^T(J) \text{ PI} - (C(J) + D(J) \text{ LOG } Y(J) + D(J)) \quad (3.2.12)$$

Y MULTIPLICANDO ESTA ULTIMA ECUACION POR $\theta(J)$, SUMANDO
 SOBRE TODAS LAS $J = 1, 2, \dots, N$, RESULTA :

$$\sum D(J) \theta(J) / Y(J) = -F'_\theta(Y) \quad (3.2.13)$$

YA QUE $A\theta = 0$, (X E Y SON FACTIBLES).

EL LADO IZQUIERDO DE (3.2.13) ES JUSTAMENTE :

$$D(J) \theta^2(J) / Y(J) = \left. \frac{\partial^2 F(Y + t\theta)}{\partial t^2} \right|_{t=0} > 0$$

EL CUAL NO ES NEGATIVO PORQUE F ES CONVEXA [16,17]. ASI

$$F'_\theta(Y) = -\sum D(J) \theta^2(J) / Y(J) \leq 0$$

SI 'Y' NO ES SOLUCION OPTIMA DE (3.2.3) ENTONCES EXISTE Y FACTIBLE TAL QUE $F(Y^*) < F(Y)$. SEA $\theta^* = (Y^* - Y)$ YA QUE F ES CONVEXA, $F'_\bullet(Y) < 0$.

SI SE TIENE $X(T) = Y + T\theta^*$ PARA ALGUNA $0 < T < 1$, ENTONCES $X(T)$ ES FACTIBLE [45], SEA :

$$Q(X(T)) = T^2/2 \sum D(J) (\theta^*)^2 / Y(J) + T \sum \theta(J) (C(J) + D(J) \log Y(J) + D(J)) + F(Y)$$

YA QUE F ES CONVEXA, $Q(X(T))$ ES UNA FUNCION CONVEXA DE T, Y

$$\frac{DQ}{DT} \Big|_{T=0} = F'_\bullet(Y) < 0$$

ASI PARA ALGUNA $T > 0$,

$$Q(X(T)) < Q(X(0)) = Q(Y) = F(Y)$$

ESTO ES, SI 'Y' NO ES SOLUCION OPTIMA DE (3.2.3) ENTONCES LA SOLUCION X A (3.2.4) Y (3.2.5) SATISFACE :

$$Q(X) < Q(Y) = F(Y)$$

SUPONIENDO AHORA QUE X^0 ES UNA SOLUCION FACTIBLE Y QUE $\theta = X^0 - Y$; SE TENDRA :

$$F'_\bullet(Y) = 0$$

DE (3.2.13) SE CUMPLE QUE :

$$\sum D(J) (X^0(J) - Y(J))^2 / Y(J) = 0$$

SUSTITUYENDO ESTO EN $Q(X)$, DARA :

$$Q(X^0) = 1/2 \sum D(J)(X(J) - Y) / Y(J) + \sum \theta(J)(C(J) + D(J) \log Y(J) + F(Y))$$

$$= 0 + F'(Y) + F(Y) = F(Y)$$

ESTO ES $F'(Y) = 0$ IMPLICA QUE $Q(X) = F(Y)$, PERO ESTO A SU VEZ IMPLICA QUE 'Y' ES LA SOLUCION OPTIMA DE (3.2.3).

EL ALGORITMO DE ESTE METODO SE ESTABLECE COMO SIGUE :

- 1.- CALCULE θ POR MEDIO DE (3.2.9), (3.2.10) Y (3.2.12), DADO 'Y' FACTIBLE.
- 2.- CALCULE LA DERIVADA DIRECCIONAL DE F EN LA DIRECCION θ , POR LA EC. (3.2.11); SI ESTA CANTIDAD ES NO NEGATIVA TERMINE.

- 3.- CALCULE

$$EP = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{J=1}^N (\theta(J))^2 / Y(J)}$$

ESTE EN UN NUMERO QUE REPRESENTA LA RAIZ MEDIA CUADRADA DEL ERROR EN $(Y(1), Y(2), \dots, Y(N))$, SI EP ES MENOR QUE UNA TOLERANCIA DADA TERMINE.

- 4.- SEA $U = Y + T\theta$ PARA ALGUNA $0 < T < 1$. EL VECTOR U DEBE SATISFACER $U > 0$ Y $F(U) < F(Y)$.
- 5.- REEMPLACE Y POR U EN EL PASO 1 Y REPITA HASTA QUE LA PRUEBAS DE LOS PASOS 2 Y 3 SEAN SATISFECHAS.

EL SEGUNDO DE LOS METODOS TIENE UNA FORMULACION DUAL [17], QUE

INICIA CONTANDO CON UNA ESTIMA DE LA $PI'S$, LAS QUE PUEDEN OBTENERSE DE LA SOLUCION FINAL DEL METODO ANTERIOR.

SABEMOS QUE $X > 0$ RESOLVERA EL PROBLEMA SI Y SOLO SI EXISTE UN VECTOR PI TAL QUE (3.2.4) SE CUMPLA; RESOLVIENDO ESTA ECUACION PARA X RESULTA LA EC. (3.2.7), LA CUAL PUEDE EXPRESARSE ASI :

$$X(J) = \exp \left(D^{-1} (A^T(J) PI - C(J) - D(J)) \right) \quad (3.1.14)$$

SEGURAMENTE PARA CUALQUIER PI EL VECTOR X ASI CALCULADO SATISFARA LAS CONDICIONES (3.2.4). PERO TAL X PUEDE NO SER FACTIBLE. LA NATURALEZA DE LA FUNCION EXPONENCIAL ASEGURA QUE X ES POSITIVA PERO TAL VEZ :

$$B - AX = G \neq 0 \quad (3.2.15)$$

SUSTITUYENDO LA EC. (3.2.14) EN LA EC. (3.2.15) SE MUESTRA QUE G PUEDE CONSIDERARSE COMO UNA FUNCION DE PI . ENTONCES DESEAMOS ENCONTRAR PI^* TAL QUE

$$G(PI^*) = 0$$

SI LA SUPOSICION INICIAL PI ES CERCANA A PI^* , TOMANDO UNA EXPANSION DE TAYLOR DE G SOBRE PI HASTA EL PRIMER ORDEN :

$$0 = G(PI^*) \approx G(PI) + \left(\frac{\partial G(PI)}{\partial PI} \right) (PI^* - PI) \quad (3.2.16)$$

DONDE $\frac{\partial G}{\partial PI}$ ES UNA MATRIZ $M \times N$ CUYO ELEMENTO I, J ES $\frac{\partial G(I)}{\partial PI(J)}$, Y SE OBSERVA QUE :

$$\frac{\partial G}{\partial PI} = - (A X D^{-1} A^T) = -R \quad (3.2.17)$$

SUSTITUYENDO EN LA EC. (3.2.16) , TIENE :

$$R\Delta PI = G(PI) \quad (3.2.18)$$

FINALMENTE EL ALGORITMO DE ESTE METODO CONSISTE EN LOS SIGUIENTES PASOS :

- 1.- USANDO LOS VALORES DISPONIBLES DE PI , EVALUAR X POR MEDIO DE LA EC. (3.2.14).
- 2.- CALCULAR G POR MEDIO DE LAS EC. (3.2.15) Y R CON (3.2.17)
- 3.- CALCULAR ΔPI EN LA EC. (3.2.18), Y SEA P EL MAXIMO DE LOS COMPONENTES DE ΔPI .

SI P ES MENOR QUE UNA CIERTA TOLERANCIA, TERMINAR.

SI P ES MAYOR QUE EL DE LA ITERACION PREVIA, TERMINAR.

SI NINGUNA DE LAS CONDICIONES ANTERIORES SE CUMPLE. SEA

$$Q = \text{MIN} [1/P , 1]$$

- 4.- REEMPLACE $PI(I)$ POR $PI(I)+Q\Delta PI(I)$ PARA $I = 1, 2, \dots, M$.

YA QUE ESTE METODO SOLAMENTE CONVERGE CUANDO EL VECTOR INICIAL SE ENCUENTRA PROXIMO A LA SOLUCION, SOLO PUEDE UTILIZARSE PARA AFINAR LA SOLUCION OBTENIDA POR EL PRIMER METODO.

LA SOLUCION INICIAL.-

LOS METODOS ANTERIORMENTE PRESENTADOS REQUIEREN DE UNA SOLUCION INICIAL QUE SEA A LA VEZ FACTIBLE Y ESTRICTAMENTE POSITIVA; EN ESTA SECCION SE DESCRIBIRAN DOS METODOS PARA OBTENER ESTA SOLUCION.

EL PRIMERO DE ESTOS METODOS SE USARA CUANDO SE CUENTA CON UNA SOLUCION POSITIVA PERO NO FACTIBLE. ESTA PUEDE SER LA SOLUCION A UN PROBLEMA RESUELTO ANTERIORMENTE Y QUE SEA MUY PARECIDO AL PROBLEMA ACTUAL.

SEA LA ESTIMA DE X DENOTADA POR ' Y ', YA QUE LA SOLUCION NO ES FACTIBLE, LAS EC. (3.2.15) SE EXPRESARAN ASI :

$$G = B - AY \neq 0 \quad (3.2.15)$$

AHORA, SE DEBEN ENCONTRAR CORRECCIONES θ A ' Y ' TALES QUE SE CUMPLA :

$$B - A(Y + \theta) = 0 \quad (3.2.19)$$

SUSTITUYENDO LA EC. (3.2.15) EN LA ULTIMA ECUACION, SE TIENE :

$$G = A \theta \quad (3.2.20)$$

LAS COMPONENTES DE θ DEBEN ESCOGERSE DE FORMA QUE :

$$Y(J) + \theta(J) > 0$$

PARA TODAS LAS J 'S ; PARA LOGRAR ESTO, MINIMIZAMOS LA FUNCION

$$P(\theta) = \sum W(J) \theta(J)^2$$

SUJETA A LA EC. (3.2.20) DONDE $W(J)$ ES EL PESO O IMPORTANCIA RELATIVA DE MINIMIZAR $O(J)$. ESTO SE REDUCE ENTONCES A ENCONTRAR MULTIPLICADORES DE LAGRANGE PI TALES QUE CON :

$$L = 1/2 (P(\theta)^2 - PI^T (AD-G))$$

SE CUMPLA :

$$\partial L / \partial \theta = 0 \quad (3.2.21)$$

ESTA ECUACION ES :

$$W(J) \theta(J) = A(J)^T PI \quad (3.2.22)$$

SUSTITUYENDO LA EC. (3.2.22), EN LA EC. (3.2.20) SE TENDRA :

$$G = (A W^{-1} A^T) PI \quad (3.2.23)$$

ESTE ES UN CONJUNTO DE M ECUACIONES EN LAS INCOGNITAS $PI(1)$, $PI(2)$... $PI(M)$; CUYOS VALORES OBTENIDOS SE SUSTITUYEN EN LAS ECS. (3.2.22) PARA OBTENERSE LAS N COMPONENTES DE O , SI AHORA USAMOS PARA LOS FACTORES DE PESO:

$$W(J) = 1 / Y(J)$$

ENTONCES LA MATRIZ W^{-1} DEFINIDA EN (3.2.23) SERA IGUAL A LA MATRIZ YD^{-1} DEFINIDA EN LA EC. (3.2.9), ASI EL CALCULO DE O SE RESUME COMO SIGUE :

- 1.- CALCULAR R CON LA EC. (3.2.9).
- 2.- CALCULAR G CON LA EC. (3.2.15) Y CALCULAR PI CON (3.2.23)
- 3.- CALCULAR θ POR MEDIO DE :

$$\theta(J) = Y(J) (A^T - PI)$$

FINALMENTE SE CALCULA $X(J) = Y(J) + \theta(J)$, $J=1,2,3,\dots,N$

LAS $X(J)$ ASI CALCULADAS SATISFARAN (3.2.5). SIN EMBARGO, ALGUNAS DE ESTAS PODRIAN NO SER POSITIVAS, EN CUYO CASO EL METODO ANTERIOR SE CONSIDERA FALLIDO; CUANDO ESTO ACURRA O CUANDO NO SE CUENTE CON NINGUNA ESTIMA INICIAL, SE UTILIZARA EL METODO QUE A CONTINUACION SE DESCRIBE.

ESTE SEGUNDO METODO ES UN METODO APOYADO EN LAS TECNICAS DE PROGRAMACION LINEAL. UNA DISCUSION COMPLETA SOBRE ESTE TEMA SE ENCUENTRA EN LA REFERENCIA [17].

DESEAMOS ENCONTRAR UN PUNTO X QUE CUMPLA CON LA ECS. (3.2.5) Y ADEMAS SEA ESTRICTAMENTE POSITIVO, PERO ESTO SE CUMPLIRA SI Y SOLO SI EL MENOR DE LOS COMPONENTES DE X ES POSITIVO. ASI PARA CUALQUIER PUNTO X , SEA $V \leftarrow \min X(J)$; SE DEFINEN NUEVAS VARIABLES ' Y ' POR :

$$Y(J) = X(J) - V$$

SUSTITUYENDO EN LA EC. (3.2.5), Y CONOCIENDO QUE SE DESEA ENCONTRAR (Y,V) TALES QUE :

$$A(J) Y(J) + \sum_{K=1}^N A(K) V = B$$

SUSTITUYENDO $Q = \sum A(K)$, EL PROBLEMA SERA ENTONCES ENCONTRAR LA SOLUCION OPTIMA (Y^*, V^*) A :

$$\text{MAX} : V$$

$$\text{S. A.} : A Y + Q V = B$$

$$Y \geq 0$$

(3.2.24)

SI $V > 0$ ENTONCES LA COMPOSICION FACTIBLE X , DADA POR :

$$X(J) = Y(J) + V$$

SERA POSITIVA.

LA VENTAJA DE ESTE ULTIMO METODO SOBRE EL ANTERIOR, ES QUE ADEMAS DE ENCONTRAR UNA SOLUCION ESTRICTAMENTE POSITIVA, SI ES QUE ESTA EXISTE, TAMBIEN DESCUBRE (1) SI LA MATRIZ A TIENE RANGO COMPLETO, Y SI NO ES ASI, CUALES DE LOS RENGLONES SON COMBINACIONES LINEALES DE LOS DEMAS, (2) SI LAS ECUACIONES $AX = B, X \geq 0$ PUEDEN SATISFACERSE COMPLETAMENTE Y (3) SI EXISTE UNA X FACTIBLE PERO NO ESTRICTAMENTE POSITIVA, CUALES VARIABLES $X(J)$ SON CERO.

SI EL PROBLEMA DE PROGRAMACION LINEAL ES FACTIBLE PERO $V = 0$ ENTONCES ALGUNA $X(J)$ ES CERO (EL PROBLEMA ES DEGENERADO), SIN EMBARGO SI ESTO OCURRE LO MAS PROBABLE ES QUE EXISTA UN ERROR EN LOS DATOS DEL PROBLEMA.

(1) EL RANGO DE A.

PARA RESOLVER EL PROBLEMA DE PROGRAMACION LINEAL (3.2.24), PRIMERO DEBERA ENCONTRARSE UNA BASE $[I, Q]$, O SEA UN CONJUNTO DE M COLUMNAS DE LA MATRIZ $[A, Q]$ QUE FORMEN UNA MATRIZ NO SINGULAR, YA QUE Q ES UNA COMBINACION LINEAL DE LAS COLUMNAS DE A. $[A, Q]$ POSEE UNA BASE SI Y SOLO SI $[A]$ LA TIENE. LA MATRIZ TIENE RANGO M SI Y SOLO SI POSEE UNA BASE

(2) INFACIBILIDAD.

SI PUEDE ENCONTRARSE UNA BASE, ENTONCES LAS ECS. $AY = QV = B$ SE PUEDEN RESOLVER SIEMPRE. MAS AUN, HAY UNA SOLA SOLUCION CON $Y \geq 0$.

SEA (Y^*, V^*) LA SOLUCION OPTIMA A LA EC. (3.2.24). SI $V < 0$ ENTONCES NO HAY UNA SOLUCION FACTIBLE AL PROBLEMA. ESTO ES NINGUNA COMPOSICION $X \geq 0$ SATISFACE $AX = B$. SI LA HUBIESE POR SUPUESTO, SE TENDRIA $Y = X, V = 0$, UNA SOLUCION FACTIBLE A (3.2.24), Y $V \geq V^*$.

(3) POSITIVIDAD.

SI $v = 0$, EXISTE AL MENOS UNA x QUE ES IGUAL A CERO, SE PUEDE ELIMINAR LAS COLUMNAS $A(J)$ PARA LAS CUALES $x(J) = 0$ Y RESOLVER EL NUEVO PROBLEMA HASTA QUE $v > 0$, O EL NUMERO DE COLUMNAS SEA EXACTAMENTE M . EN ESTE PUNTO ES SEGURO QUE (3.2.24) TIENE UNA SOLUCION UNICA x . SIN EMBARGO ES MEJOR DETENERSE Y REVISAR LOS DATOS, COMO SE MENCIONO ANTERIORMENTE, EN LUGAR DE ELIMINAR ECUACIONES REDUNDANTES O VARIABLES RESTRINGIDAS A CERO.

COMENTARIOS AL MODELO.-

EL METODO DESCRITO EN ESTE TRABAJO PERTENECE A LOS DE MINIMIZACION DE LA ENERGIA Y ES APLICABLE SOLAMENTE A SISTEMAS TERMODINAMICAMENTE CERRADOS EN LOS QUE SE HA ESPECIFICADO LA PRESION Y LA TEMPERATURA; LOS SISTEMAS AISLADOS NO PUEDEN DETERMINARSE A MENOS QUE SE FIJEN LA PRESION Y TEMPERATURA FINALES; ASI MISMO, PARA SISTEMAS ABIERTOS SOLO PUEDE DETERMINARSE LA DISTRIBUCION DE LAS ESPECIES EN EL ESTADO ESTABLE, CUANDO LA PRESION Y TEMPERATURA SEAN INVARIANTES. ALTERNATIVAMENTE, COMO LO HACEN ZELEZNIK Y GORDON [54], PODRIA USARSE CUALQUIER OTRO PAR DE VARIABLES PARA ESPECIFICAR EL SISTEMA, ELLOS LO HACEN CON LA PRESION Y LA ENTALPIA PARA CALCULAR TEMPERATURAS DE FLAMA; PARA UN PROCESO ISOENTROPICO SE PODRIAN ESPECIFICAR LA ENTROPIA Y LA PRESION.

PARA LA DETERMINACION DE LA MATRIZ A, DEBERAN SEGUIRSE LOS LINEAMIENTOS DADOS POR BJORNBOOM [10,11] Y WHITWELL Y DARTT [53], QUIENES DEMUESTRAN QUE EL NUMERO DE REACCIONES INDEPENDIENTES NO SIEMPRE ES IGUAL A LA DIFERENCIA ENTRE LAS ESPECIES Y LOS COMPONENTES, Y DAN METODOS PARA SU DETERMINACION; ESTO ES IMPORTANTE PARA EVITAR ECUACIONES LINEALMENTE DEPENDIENTES, PUES ESTO HARIA IMPOSIBLE LA SOLUCION DEL PROBLEMA. RESPECTO A ESTAS OBSERVACIONES EL METODO DE PROGRAMACION LINEAL PUEDE DETECTAR LA DEPENDENCIA DE ECUACIONES, EVITANDO ASI LA REDUNDANCIA DE LAS MISMAS.

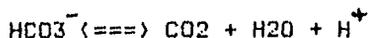
SMITH [48] REALIZA UN ANALISIS DE LAS SINGULARIDADES NUMERICAS EN LOS CALCULOS DEL EQUILIBRIO, EN GENERAL, ESTAS SON INTRODUCIDAS POR LA SELECCION EQUIVOCADA DE LAS ESPECIES SOLIDAS PURAS, EN EL CASO DE QUE SE ESPECIFIQUE UN NUMERO MAYOR, AL DESCENDER EL NUMERO DE MOLES POR DEBAJO DE LA TOLERANCIA FIJADA, PROVOCARA UNA SALIDA AL PROGRAMA DE CALCULO. ASIMISMO, CUANDO SE HA ESPECIFICADO UN NUMERO MENOR DE ELLAS, EL PROBLEMA SE TORNA MAS COMPLEJO, YA QUE DEBERA DECIDIRSE CUALES SON LOS SOLIDOS QUE ESTARAN PRESENTES.

EN TODO CASO, POR EL CONOCIMIENTO DEL SISTEMA QUE SE ESTE MANEJANDO SE PODRA EVITAR LA SINGULARIDAD DE LA MATRIZ DE COEFICIENTES.

OTRO TIPO DE PROBLEMAS SE DEBEN A LAS SINGULARIDADES INTRODUCIDAS POR EL EQUIPO DE COMPUTO EN EL REDONDEO DE CIFRAS, GENERALMENTE ESTOS TAMBIEN SON INTRODUCIDOS CUANDO CANTIDADES DE ALGUNAS ESPECIES O INCLUSO DE FASES COMPLETAS NO SON SIGNIFICANTES, EN ESTE CASO NUEVAMENTE EL CONOCIMIENTO DEL SISTEMA TRATADO SERA EL QUE INDIQUE CUALES SERAN LAS FASES Y ESPECIES QUE DEBERAN ESPECIFICARSE Y LAS TRAZAS DE OTRAS ESPECIES PODRAN CALCULARSE UNA VEZ RESUELTO EL PROBLEMA [28,51].

UNA VEZ ESPECIFICADA LA MATRIZ A SE DEBERAN DETERMINAR LOS PARAMETROS DE ENERGIA LIBRE DE FORMACION, DE LA ESPECIES EN CUESTION, DIVIDIDA POR EL PRODUCTO 'RT', DONDE R ES LA CONSTANTE UNIVERSAL DE LOS GASES Y T LA TEMPERATURA DE EQUILIBRIO. AL TRATAR CON GASES DEBERA RESTARSE EL LOGARITMO NATURAL DE LA PRESION, AL ANTERIOR RESULTADO. ESTA FORMA ES PRESENTADA EN LOS ARTICULOS ORIGINALES DE WHITE [19,51] Y SOLO REQUIERE DE LAS TABULACIONES DE LAS ENERGIAS DE FORMACION O DE LAS FUNCIONES DE ENTROPIA (S) Y ENTALPIAS DE FORMACION, LAS CUALES PUEDEN ENCONTRARSE EN LOS TEXTOS DE TERMODINAMICA, EN TABLAS ESPECIALES COMO LAS TABLAS "JANAF", O SIMPLEMENTE PUEDEN CALCULARSE POR MEDIO DE DATOS TERMODINAMICOS.

EXISTE OTRA FORMA DE CALCULAR LOS PARAMETROS DE ENERGIA LIBRE QUE FUE PRESENTADA POR DE HAVEN [20,21], QUIEN INTRODUCE $R=M-N$ CONSTANTES LAS CUALES SON EVALUADAS POR MEDIO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO A LA PRESION Y TEMPERATURA ESPECIFICADAS, POR EJEMPLO SEA LA REACCION :



CUYA CONSTANTE DE REACCION A 37 GRADOS CENTIGRADOS ES 6.01. LA CONSTANTE C PARA EL HCO_3^- SE OBTIENE DE LA SIGUIENTE FORMA :

$$\text{SEA } \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2]} = 1 * 10^{-6.01}$$

YA QUE EN ESTA ECUACION LAS CONCENTRACIONES SON MOLALES Y EL ALGO-

RITMO DE SOLUCION DEBEN PRESENTARSE EN LA ESCALA DE FRACCION MOL SE REALIZA LA TRANSFORMACION, DIVIDIENDO CADA CONCENTRACION ENTRE 55.13967 MOLES/LT H2O.

$$\text{LOG } K = \text{LN } 10^{-6.01} / 55.13967 = -18.0556$$

SI AHORA ARBITRARIAMENTE TOMAMOS : $C(\text{H}_2\text{O}) = C(\text{H}^+) = C(\text{CO}_2^-) = 0$
 RESULTA : $C(\text{HCO}_3^-) = 18.0556$

ENTONCES, YA QUE EL NUMERO DE ESPECIES (N) ES SIEMPRE MAYOR QUE EL DE COMPONENTES (M) HABRA M ESPECIES CUYAS CONSTANTES SON CERO Y $R=M-N$ CUYAS CONSTANTES SERAN IGUAL AL LOGARITMO NATURAL NEGATIVO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO, A LA PRESION Y TEMPERATURA ESPECIFICADAS, EN ESTE CASO LA SIGUIENTE IGUALDAD OPERARA PARA LAS R ESPECIES :

$$C(J) = \Delta G^\circ / RT = - \text{LN } K(J)$$

DONDE G SERA LA ENERGIA LIBRE DE LA REACCION CONSIDERADA.

CON ESTA FORMA DE CALCULAR C(J) LAS M ESPECIES CUYAS CONSTANTES C SEAN CERO SERAN LAS QUE SE PRESENTEN EN VARIAS REACCIONES, Y ASI COMO LAS QUE SEAN INERTES.

LAS JUSTIFICACIONES TEORICAS DE ESTE METODO, SE PRESENTAN EN LOS CITADOS ARTICULOS DE DE HAVEN, LOS CUALES FUERON DESARROLLADOS PARA EL CALCULO EN SIMULACION DE SISTEMAS BIOQUIMICOS, COMO EN ESTUDIOS DE LA SANGRE, DEL SISTEMA RESPIRATORIO Y LA TRANSFERENCIA PLACENTAL; YA QUE EN ESTE TIPO DE SISTEMAS RESULTARIA IMPOSIBLE LA DETERMINACION PRACTICA DE LAS ACTIVIDADES DE CUALQUIERA DE LAS ESPECIES PRESENTES.

UNA VEZ REALIZADA LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS, EL SI-

GUENTE PASO SERA, ESTRUCTURAR EL ARREGLO DE LOS DATOS, ESTE PUNTO SE TRATA EN EL APENDICE.

CAPITULO IV
(APLICACION DEL MODELO)

EN EL SIGUIENTE CAPITULO SE PRESENTA LA APLICACION PRACTICA DE LA TEORIA DESCRITA EN LOS CAPITULOS ANTERIORES A UN PROBLEMA RELATIVO A LA METALURGIA DEL COBRE.

DICHO PROBLEMA CONSISTE EN ENCONTRAR LA DOSIFICACION OPTIMA DE REACTIVOS, PARA LA PRODUCCION DE COBRE BLISTER EN UN CONVERTIDOR CONTINUO.

INICIALMENTE SE REvisa DE UNA MANERA GENERAL LA TEORIA SOBRE LA METALURGIA EXTRACTIVA DEL COBRE; POSTERIORMENTE SE RESUELVE EL PROBLEMA, INDICANDO LOS CRITERIOS SEGUIDOS PARA LA ELABORACION DEL MODELO Y SE ANALIZAN LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

METALURGIA DEL COBRE.-

LOS MINERALES DE COBRE ESTAN FORMADOS COMUNMENTE POR SULFUROS, DE LOS CUALES LOS MAS ABUNDANTES SON : CALCOCITA (Cu_2S), COVELITA (CuS), CALCOPIRITA ($CuFeS_2$) Y PIRITA (FeS); OCASIONALMENTE PUEDEN ENCONTRARSE EN ELLOS CANTIDADES SIGNIFICANTES DE MOLIBDENITA (MoS_2) Y SULFUROS DE ZINC, NIQUEL, ETC, ALGUNOS METALES PRECIOSOS, ADEMAS DE OXIDOS DE FIERRO, ALUMINIO, ZINC Y SILICE.

TRADICIONALMENTE LA OBTENCION DE COBRE SE REALIZA EN VARIAS ETAPAS, ESTAS SON, CONCENTRACION, TOSTACION, FUNDICION Y CONVERSION.

EN ALGUNAS OCASIONES SE ELIMINA LA TOSTACION YA QUE LAS REACCIONES QUE SE LLEVAN A CABO EN LA ETAPA INICIAL DE LA FUNDICION SON SIMILARES A LAS PRODUCIDAS EN AQUELLA.

FUNDICION DEL COBRE.-

ESTA ETAPA CONSISTE EN LLEVAR LOS CONCENTRADOS A TEMPERATURAS SUPERIORES A LOS 1150 GRAD. CENT. PARA PRODUCIR DOS FASES LIQUIDAS INMISCIBLES, LA ESCORIA (OXIDOS) Y LA MATA RICA EN COBRE (SULFUROS). EL PRODUCTO PRINCIPAL ES UNA MATA FORMADA POR CU₂S Y FES, LA CUAL PASA POSTERIORMENTE AL PROCESO DE CONVERSION.

LOS PRINCIPALES CONSTITUYENTES DE UNA CARGA DE FUNDICION SON LOS SULFUROS Y OXIDOS DE COBRE Y FIERRO; LA CARGA CONTIENE TAMBIEN OXIDOS COMO AL₂O₃, CAO, MGO Y PRINCIPALMENTE SIO₂ LOS CUALES PUEDEN ENCONTRARSE ORIGINALMENTE EN LOS CONCENTRADOS O ADICIONARSE DURANTE EL PROCESO.

EL PROPOSITO PRINCIPAL DE LA FUNDICION ES ASEGURAR LA SULFIDIZACION DE TODO EL COBRE PRESENTE EN LA CARGA PARA QUE PASE A LA MATA; ESTO SE REALIZA DERIDO A LA PRESENCIA DE FES EN LA MATA POR REACCIONES DEL TIPO :



CUYA CONSTANTE DE REACCION ES 1.0E+04 A UNA TEMPERATURA DE APROXIMADAMENTE 1200 GRAD. CENT. , LO QUE INDICA QUE EL CU₂O ES SULFIDIZADO CASI COMPLETAMENTE.

CONVERSION DEL COBRE.-

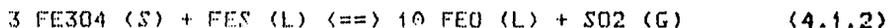
EL PROCESO DE CONVERSION SE LLEVA A CABO EN DOS ETAPAS DISTINTAS DURANTE LAS CUALES SE ALIMENTA AIRE A TRAVES DE LA FASE DE SULFURO LIQUIDA.

- (A).- LA ETAPA DE FORMACION DE ESCORIA EN LA QUE EL FES ES OXIDADO PARA PRODUCIR FeO , Fe_3O_4 Y SO_2 PRINCIPALMENTE; DURANTE ESTA ETAPA SE AGREGA UN FLUJO SILICOSO PARA COMBINARLO CON EL OXIDO FERROSO Y PARTE DE LA MAGNETITA, LA ETAPA TERMINA CUANDO SE HA OXIDADO TODO EL FES EXISTENTE EN LA MATA. LA FASE DE ESCORIA SE SEPARA VARIAS VECES. EL PRODUCTO PRINCIPAL ES EL "METAL BLANCO" DE Cu LIQUIDO.
- (B).- LA ETAPA DE PRODUCCION DE COBRE, DURANTE LA CUAL EL AZUFRE RESTANTE SE OXIDA A SO_2 . EL COBRE NO ES OXIDADO APRECIABLEMENTE POR EL AIRE HASTA QUE ESTA LIBRE DE CASI TODO EL AZUFRE.
- EN LAS OPERACIONES INDUSTRIALES SE AGREGA LA MATA AL CONVERTIDOR EN VARIOS PASOS Y SE SEPARA LA ESCORIA DESPUES DE CADA OXIDACION DE FES, ASI, LA CANTIDAD DE COBRE EN LA MATA AUMENTA GRADUALMENTE HASTA QUE HAY SUFICIENTE PARA UNA ETAPA FINAL DE PRODUCCION DE COBRE. EL METAL BLANCO Cu_2S SE OXIDA A COBRE BLISTER; LA ETAPA TERMINA CUANDO EL OXIDO DE COBRE COMIENZA A APARECER SOBRE EL COBRE LIQUIDO.

EL SOPLADO DE AIRE EN LAS MATAS DE $CuS.FES$ LIQUIDO RESULTA EN LA OXIDACION PREFERENCIAL DE FES A FeO Y Fe_3O_4 ; CUALQUIER Cu_2O QUE PUEDA FORMARSE ES RESULTADIZADO SEGUN LA REACCION (4.1.1), DE LA QUE SE PUEDE DEDUCIR QUE LA FORMACION DE Cu_2O SE REALIZARA AL FINAL DE LA PRIMERA ETAPA, DEBIDO A LAS BAJAS CONCENTRACIONES DE FES EN LA MATA.

LA FASE DE OXIDO DE FIERRO ESTABLE POR LA OXIDACION DE FES POR EL AIRE ES LA MAGNETITA SOLIDA; AUNQUE UNA CANTIDAD DE ESTA ES DESEABLE COMO DEPOSITO EN LA PAREDES DEL CONVERTIDOR PARA PROTEGER

LOS REFRACTARIOS, UNA CANTIDAD EXCESIVA PROVOCA LA FORMACION DE ESCORIAS VISCOSAS Y ATRAPA GRANDES CANTIDADES DE MATA. LA TENDENCIA HACIA LA FORMACION DE LA MAGNETITA ESTA DADA POR LA REACCION :



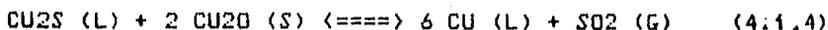
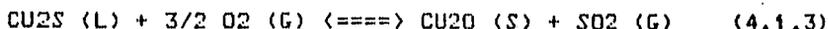
CUYA CONSTANTE DE EQUILIBRIO ES $1.0E-04$ A 1200 GRAD. CENT. LA FORMACION DE LA MAGNETITA ES MINIMIZADA DISOLVIENDO EL OXIDO FERROSO EN UNA ESCORIA DE SILICATO, LO QUE PROVOCA QUE LA REACCION (4.1.2) PROCEDA HACIA LA DERECHA, ESTO SE LOGRA CON UNA ESCORIA CONTENIENDO 20-30 % DE SiO_2 , 70-80 % DE FEO.

LA FORMACION DE MAGNETITA AUMENTA HACIA EL FINAL DE LA PRIMERA ETAPA YA QUE EXISTEN CANTIDADES MUY PEQUENAS DE FES QUE SON INCAPACES DE REDUCIRLA, ASI LAS ESCORIAS FINALES CONTIENEN 10-20 % DE MAGNETITA SOLIDA. ESTE PROBLEMA SE PUEDE SOLUCIONAR MANTENIENDO LA MATA TAN CONCENTRADA EN FES COMO SEA POSIBLE, HASTA EL FINAL DE ESTA ETAPA, OXIDANDO PARCIALMENTE LA MATA DESPUES DE CADA ADICION DE CONCENTRADOS, LO QUE ASEGURA LA REDUCCION DE UNA CANTIDAD CONSIDERABLE DE MAGNETITA.

LA MINIMIZACION DE LA MAGNETITA ES TAMBIEN FAVORECIDA POR UNA ALTA TEMPERATURA DE CONVERSION, YA QUE ESTA PROVOCA LA COMBINACION RAPIDA DE FEO Y SiO_2 PARA FORMAR ESCORIA, AUMENTA LA SOLUBILIDAD DE LA MAGNETITA EN LA ESCORIA Y TIENDE A DESPLAZAR LA REACCION (4.1.2) HACIA LA DERECHA.

AL FINAL DE LA PRIMERA ETAPA EL CONVERTIDOR CONTIENE : ESCORIA FUNDIDA (FAYALITA (2 FEO. SiO_2), CONTENIENDO 10-20 % DE MAGNETITA SOLIDA Y HASTA 15 % DE COBRE DISUELTO) Y MATA FUNDIDA (PRINCIPALMENTE Cu_2S , CON MENOS DE 1 % DE FES). ESTAS DOS FASES SON INMISCIBLES Y FACILMENTE SEPARABLES.

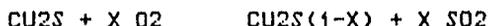
DURANTE LA SEGUNDA ETAPA, EL COBRE FUNDIDO SE FORMA POR UNA COMBINACION DE LAS SIGUIENTES REACCIONES :



ESTAS REACCIONES COMIENZAN HACIA EL FINAL DE LA ETAPA FORMADORA DE ESCORIA.

LA ETAPA DE PRODUCCION DE COBRE SE REALIZA EN TRES PASOS COMO PUEDE OBSERVARSE EN EL DIAGRAMA DE FASE (CU - S).

- (A).- CUANDO PASA EL AIRE INICIALMENTE A TRAVEZ DEL CU_2S SE PRODUCE SO_2 PARA DAR UN METAL BLANCO DEFICIENTE EN AZUFRE. LA REACCION TOTAL PARA ESTE PASO ES :



LA QUE TIENE LUGAR HASTA QUE EL AZUFRE BAJA A 19 % (PUNTO B DE LA FIG. A). PARTE DE ESTE PROCESO TIENE LUGAR DURANTE LA ETAPA DE FORMACION DE LA ESCORIA.

- (B).- EL PASO SUBSECUENTE DE AIRE HACE APARECER UNA SEGUNDA FASE LIQUIDA, COBRE BLISTER, CONTENIENDO 1 % DE AZUFRE (PUNTO C DE LA FIG. A), ESTO ES, LA COMPOSICION PROMEDIO DE LOS LIQUIDOS CAE DENTRO DE LA REGION DE INMISCIBILIDAD. LA FASE DE COBRE BLISTER METALICO MAS DENSA QUE LA DEL CU_2S DESCIENDE AL FONDO DEL CONVERTIDOR (FIG. B). EL PASO POSTERIOR DE AIRE REMUEVE MAS AZUFRE DEL SISTEMA Y LA CANTIDAD DE COBRE BLISTER AUMENTA A COSTA DEL METAL BLANCO, DE ACUERDO CON LA REACCION (4.1.5). MIENTRAS LA COMPOSICION PROMEDIO DEL SISTEMA SE ENCUENTRA EN ESTA REGION, EL CONVERTIDOR CONTIENE TANTO METAL BLANCO COMO COBRE BLISTER, SOLO LA PROPORCION DE ESTOS CAMBIA.
- (C).- EVENTUALMENTE EL SISTEMA SE VUELVE TAN DEFICIENTE EN AZUFRE QUE LA FASE DE SULFURO DESAPARECE Y SOLO PERMANECE EL COBRE BLISTER (1 % DE AZUFRE). EL AZUFRE RESTANTE ES

REMOVIDO POR EL AIRE Y DEBE EVITARSE SOBREOXIDAR EL COBRE
A Cu_2O YA QUE NO EXISTE MAS Cu_2S PARA REDUCIRLO.

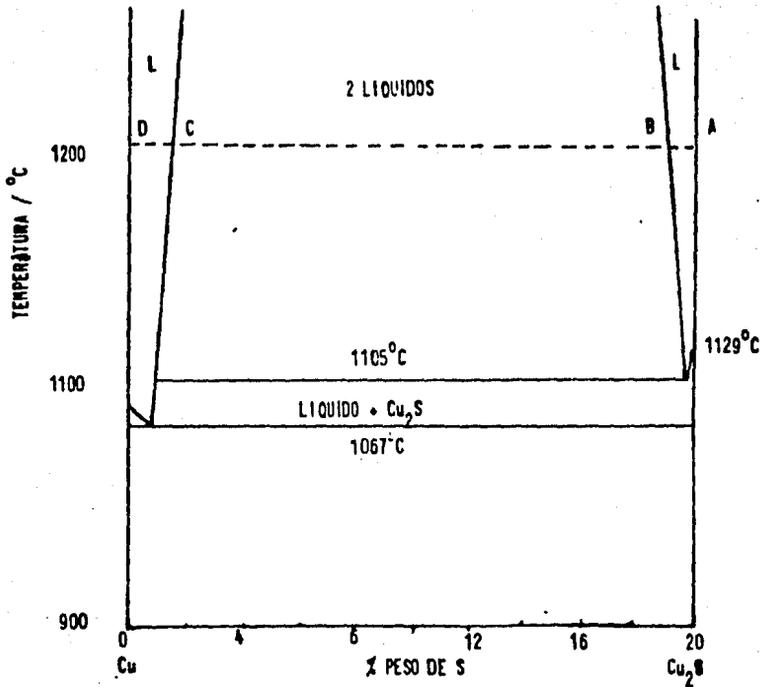


FIG. A.- DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE KASE. Cu - S

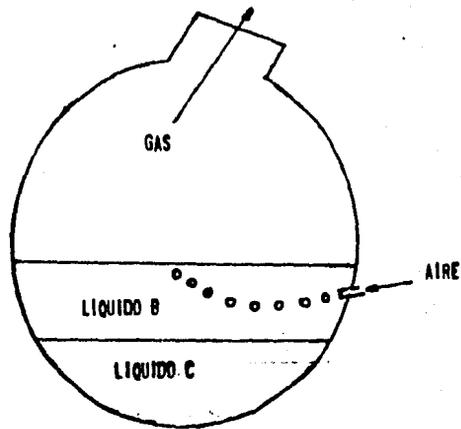


FIG. B DIAGRAMA DEL CONVERTIDOR Y SUS DOS LIQUIDOS INMISCIBLES DURANTE LA ETAPA DE CONVERSION. LA AERACION SE REALIZA SOBRE LA FASE RICA EN AZUFRE.

PRODUCCION CONTINUA DE COBRE BLISTER.-

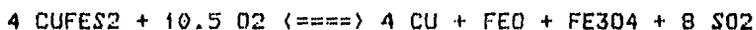
LA UNICA CARACTERISTICA DE LOS PROCESOS QUE PRODUCEN COBRE BLISTER CONTINUAMENTE, ES QUE DURANTE TODO EL TIEMPO EL HORNO CONTIENE TRES FASE LIQUIDAS : ESCORIA, MATA Y COBRE BLISTER. EN ESENCIA EL SISTEMA DE UN SOLO PASO SE ENCUENTRA SIEMPRE EN UN ESTADO EQUIVALENTE AL PUNTO DE CONVERSION NORMAL CUANDO :

(A).- LAS ULTIMAS TRAZAS DEL FES ESTAN SIENDO OXIDADAS.

(B).- SE PRODUCE EL PRIMER COBRE BLISTER.

EN EL PROCESO CONVENCIONAL DE CONVERSION SE REMOVERIA UNA ESCORIA FINAL EN ESTA ETAPA Y COMENZARIA LA ETAPA DE PRODUCCION DE COBRE.

EN EL PROCESO CONTINUO LA ESCORIA NUNCA ES COMPLETAMENTE REMOVIDA YA QUE LA MATA SE RENUEVA CONSTANTEMENTE CON SULFUROS DE COBRE Y FIERRO POR LA CARGA CONTINUA DE CONCENTRADOS; ESTE PROCEDIMIENTO MANTIENE LA PRESENCIA DE ESCORIA, MATA Y COBRE BLISTER EN EL HORNO TODO EL TIEMPO Y LLEVA A LA OXIDACION SIMULTANEA DE SULFUROS DE FIERRO A OXIDOS Y DE SULFUROS DE COBRE A COBRE BLISTER. LA REACCION TOTAL PUEDE ESCRIBIRSE :



COMO ANTERIORMENTE SE MENCIONO EL PRODUCTO DE EQUILIBRIO DE LA OXIDACION DE FIERRO CON AIRE ES LA MAGNETITA SOLIDA (Fe₃O₄), ESTA SE ELIMINA ADICIONANDO SILICE AL SISTEMA, SIN EMBARGO LA CONCENTRACION DE FES ES BAJA Y ENTONCES ES INCAPAZ DE REDUCIR LA MAGNETITA, POR ESTA RAZON, LAS ESCORIAS PRODUCIDAS EN EL PROCESO CONTINUO CONTIENEN 20-30 % DE MAGNETITA SOLIDA Y SON ALTAMENTE VISCOSAS.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

EN LOS ARTICULOS DE WHITE, JOHNSON Y DANTZIG [19,51] SE DESCRIBEN DOS METODOS PARA MINIMIZAR LA ENERGIA LIBRE DE UN SISTEMA QUIMICO ; EL PRIMERO EL METODO DEL MAXIMO DESCENSO, DESCRITO EN EL CAPITULO II; EN EL SEGUNDO, SE REALIZA UNA SEPARACION ARTIFICIAL DE VARIABLES Y SE OPTIMIZA LA FUNCION OBTENIDA POR MEDIO DE PROGRAMACION LINEAL.

DURANTE EL DESARROLLO DEL PRESENTE TRABAJO, SE PRETENDIO REALIZAR EL METODO DE SEPARACION, UTILIZANDO EL PAQUETE 'TEMPO' DE PROGRAMACION LINEAL QUE SE ENCUENTRA DISPONIBLE EN EL I.I.M.A.S. U.N.A.M. [12], PERO, DEBIDO A QUE LA FUNCION OBJETIVO NO ES TOTALMENTE SEPARABLE, NO SE OBTUVIERON RESULTADOS SATISFATORIOS.

ASIMISMO, SE OBSERVO QUE DICHO METODO RESULTA INOPERABLE, DEBIDO A LA GRAN CANTIDAD DE VARIABLES QUE SE PRODUCEN AL REALIZAR LA INTERPOLACION ENTRE LOS VALORES DE LA FUNCION OBTENIDOS, ESTO MISMO OCURRE EN EL METODO DE PROGRAMACION LINEAL POR COEFICIENTES VARIABLES PROPUESTO POR DANTZIG [17], QUE TAMBIEN SE PRETENDIO LLEVAR A CABO.

DE IGUAL MANERA SE PRETENDIO REALIZAR COMO METODO ALTERNO EL PROPUESTO POR GAUTAM ET. AL. [28], EN EL QUE LA MINIMIZACION SE EFECTUA CON UN ALGORITMO DE PROGRAMACION CUADRATICA.

PARA DETERMINAR EL CORRECTO FUNCIONAMIENTO DEL MODELO Y PROGRAMA TRATADOS EN EL PRESENTE TRABAJO, SE EFECTUARON PRUEBAS TOMANDO COMO EJEMPLO LOS PROBLEMAS RESUELTOS POR DANTZIG Y BALZHIZER [3,51], QUIENES UTILIZAN EL METODO DEL MAXIMO DESCENSO.

POR ULTIMO SE MENCIONARA QUE EXISTEN ALTERNATIVAS [27,29] QUE DEBIDO A LA COMPLEJIDAD DE LA FORMULACION MATEMATICA Y LA INFERIOR EXACTITUD NO SE ATACARON.

EN ESTA SECCION SE ANALIZAN LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA UTILIZACION DEL MODELO Y PROGRAMA, DESARROLLADOS EN ESTE TRABAJO, A LA RESOLUCION DEL PROBLEMA DE OBTENCION DE COBRE BLISTER EN UN CONVERTIDOR CONTINUO.

LOS DATOS DEL PROBLEMA ANALIZADO FUERON SUMINISTRADOS POR LA COMPANIA COBRE DE MEXICO, S.A.

EN LA TABLA 1 SE MUESTRA LA COMPOSICION TIPICA DEL MINERAL ALIMENTADO AL CONVERTIDOR, QUE SE ENCUENTRA A UNA ATMOSFERA DE PRESION Y A UNA TEMPERATURA DE 1350 GRAD. CENTIG.

EN LA TABLA 2 SE MUESTRA LA COMPOSICION DEL FLUJO SILICOSO (FUNDENTE) QUE ES ADICIONADO PARA LA EXTRACCION DE LA MAGNETITA.

PARA LA ELECCION DE LOS COMPONENTES SE CONSIDERARON PRIMERO AQUELLOS COMPUESTOS QUE NO PARTICIPAN EN NINGUNA REACCION, ESTOS SON : ALUMINA, OXIDOS DE CALCIO Y MAGNESIO, SILICE Y NITROGENO.

EL RESTO DE LOS COMPONENTES SERAN LOS ELEMENTOS QUE PARTICIPAN EN LAS DIVERSAS REACCIONES QUE OCURREN EN EL CONVERTIDOR, ESTAS SON : OXIGENO, AZUFRE , FIERRO, COBRE Y MOLIBDENO. POR LO TANTO SE OBSERVA QUE EL SISTEMA CONSTA DE DIEZ COMPONENTES.

ES IMPORTANTE NOTAR QUE EL OXIGENO CONSIDERADO COMO COMPONENTE ES IGUAL A LA SUMA DEL QUE ORIGINALMENTE SE ENCUENTRA COMO OXIDO DE FIERRO Y EL QUE INGRESA CON EL AIRE.

ORIGINALMENTE SE CONSIDERO MAS DE 25 ESPECIES, SIN EMBARGO SE ELIMINARON LAS ESPECIES QUE SE ENCONTRARON EN CANTIDADES INSIGNIFICANTES, EXCEPTO LA FAYALITA (2 FeO.SiO₂). FINALMENTE SOLO SE CONSIDERARON 20 ESPECIES DIVIDIDAS EN CUATRO FASES, LAS CUALES SE DETALLAN A CONTINUACION :

FASE ESCORIA : (SLAG - ESTA ES FORMADA POR OXIDOS) ALUMINA, OXIDO DE CALCIO, OXIDO DE MAGNESIO, SILICE (SILI), OXIDO FERROSO (FEO), MAGNETITA (MAGN), OXIDO CUPROSO (CU2O), OXIDO DE MOLIBDENO (MOO2), FAYALITA (SIFE), OXIDO FERRICO (FE2O) Y OXIDO CUPRICO (CUO).

FASE MATA : (FORMADA POR SULFUROS) SULFURO FERROSO (FES), SULFURO CUPROSO (CU2S) Y SULFURO DE MOLIBDENO (MOS2).

FASE COBRE : FORMADA PRINCIPALMENTE POR COBRE, CONTENIENDO AZUFRE Y OXIGENO DISUELTOS.

FASE GAS : FORMADA POR NITROGENO, OXIGENO Y DIOXIDO DE AZUFRE.

LOS VALORES DE LOS PARAMETROS DE ENERGIA LIBRE SON LOS DE LAS ENERGIAS LIBRES DE FORMACION, OBTENIDAS DE DIVERSAS FUENTES [9,14,42], DIVIDIDAS POR EL PRODUCTO 'RT'.

SE EFECTUARON MULTIPLES EJECUCIONES DEL PROGRAMA DE COMPUTADORA CON EL OBJETO DE ANALIZAR LAS VARIACIONES DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS COMPOSICIONES FINALES CON RESPECTO A LA ALIMENTACION DE OXIGENO Y FUNDENTE ALIMENTADOS. LOS RESULTADOS SON MOSTRADOS EN LAS GRAFICAS ANEXAS.

YA QUE EL OBJETIVO PRINCIPAL ES LA MAXIMA OBTENCION DE COBRE SE REALIZO EL MAYOR NUMERO DE EJECUCIONES EN EL NIVEL DE EXCESO DE OXIGENO.

PARA MAXIMIZAR LA OBTENCION DE COBRE ES NECESARIO OXIDAR EL AZUFRE EN SU TOTALIDAD, POR LO QUE SE CONSIDERO QUE EL OXIGENO ESTEQUIOMETRICO ES NUMERICAMENTE IGUAL A LA CANTIDAD DE AZUFRE INTRODUCIDA AL SISTEMA Y ESTE SERA EL QUE SE ALIMENTE CON EL AIRE.

COMO PUEDE OBSERVARSE A TRAVES DE LAS GRAFICAS, LOS RESULTADOS CONCUERDAN CON LA TEORIA, YA QUE LA MAXIMA PRODUCCION DE SO_2 LLEVA A LA MAXIMA PRODUCCION DE COBRE, PERO DEBIDO A QUE LA FORMACION DE SO_2 ESTA EN COMPETENCIA CON LA FORMACION DE LOS OXIDOS QUE SE ENCUENTRAN EN LA ESCORIA QUE SE PRODUCEN ANTES QUE EL SO_2 , ES NECESARIO ALIMENTAR UN EXCESO DE OXIGENO PARA OXIDAR LA MAYOR CANTIDAD POSIBLE AZUFRE, SIN EMBARGO ESTE EXCESO DEBE SER EL QUE PRODUZCA LA MINIMA CANTIDAD DE OXIDOS DE COBRE. LA CANTIDAD DE ESTOS OXIDOS CRECE MAS RAPIDAMENTE A MEDIDA QUE LA CANTIDAD DE SULFUROS PRESENTES EN LA MATA SE HACE MENOR.

POR OTRO LADO PUEDE OBSERVARSE QUE LA FORMACION DE LOS OXIDOS DE FIERRO PERMANECE ESENCIALMENTE INVARIABLE CON EL AUMENTO DE OXIGENO DURANTE LA FORMACION DEL COBRE, AUNQUE DEBE ESPERARSE QUE AL DESAPARECER LA MATA AUMENTE LA FORMACION DE MAGNETITA, DEBIDO A QUE SE INCREMENTARA LA CANTIDAD DE OXIGENO DISPONIBLE PARA ELLO.

SE OBSERVA TAMBIEN QUE EL AUMENTO EN LA CANTIDAD DE FUNDENTE DISMINUYE LA FORMACION DE MAGNETITA, ESTA DISMINUCION ES MENOS IMPORTANTE QUE LA DEL COBRE. EL RANGO DE VARIACION DEL FUNDENTE ES DE 0.1 A 1 MOL DE ESTE POR MOL DE CONCENTRADO ALIMENTADO. DE ESTO PUEDE DEDUCIRSE QUE SOLAMENTE ES NECESARIO MANTENER LA CANTIDAD DE FUNDENTE SUFICIENTE PARA FLUIDIZAR LA MAGNETITA FORMADA Y EVITAR DAÑOS AL EQUIPO.

DEBIDO A QUE LOS GASES DE SALIDA TIENEN UN ALTO CONTENIDO DE SO_2 , NO DEBEN LIBERARSE A LA ATMOSFERA, EN ESTE CASO SE USARAN PARA PRODUCIR ACIDO SULFURICO, ENTONCES, PARA AUMENTAR LA FRACCION MOL DEL SO_2 EN ESTOS GASES, SE ALIMENTARA EL AIRE ESTEQUIOMETRICAMENTE NECESARIO MAS UN 30 % DE OXIGENO PURO.

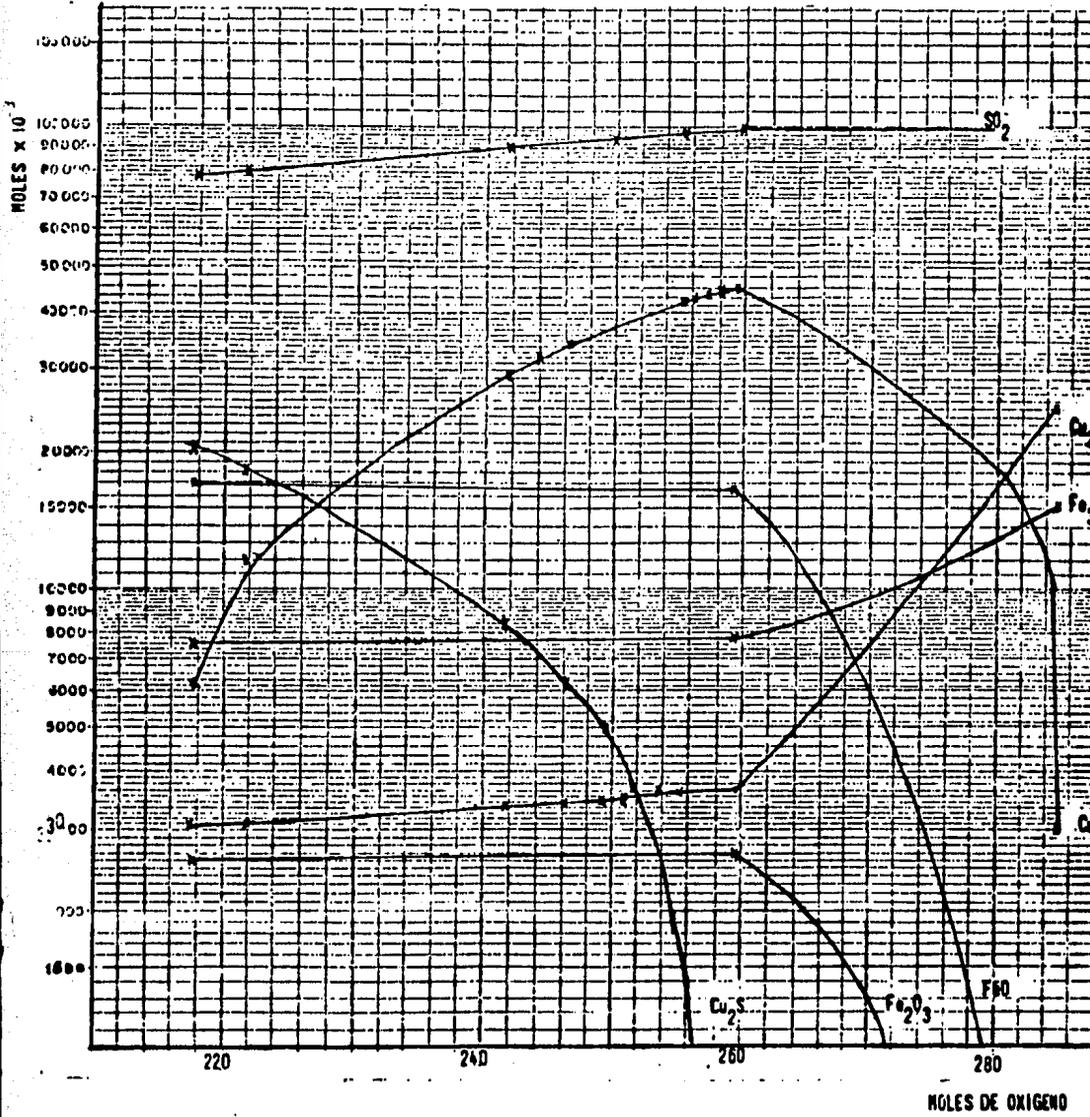
TABLA 1
(COMPOSICION DEL CONCENTRADO)

COMPUESTO	FORMULA	% EN PESO	MOLES
CALCOPIRITA	CUFES2	55.355	0.3018
CALCOCITA	CU2S	17.569	0.1104
OXIDO CUPRICO	CUO	0.880	0.0111
PIRITA	FES2	16.722	0.1395
MOLIBDENITA	MOS2	0.167	0.0010
SILICE	SI02	6.440	0.1072
ALUMINA	AL2O3	2.050	0.0201
OTROS	-	0.748	-

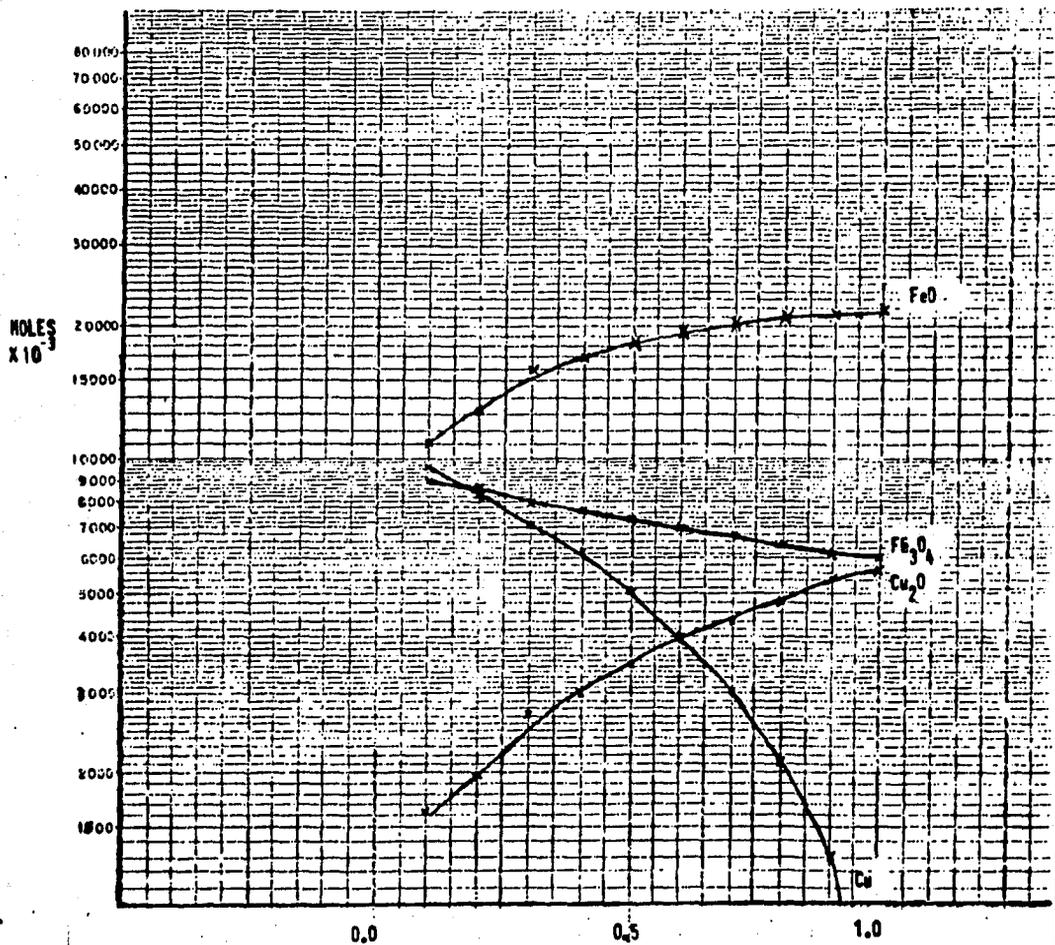
TABLA 2
(COMPOSICION DEL FUNDENTE)

COMPUESTO	FORMULA	% EN PESO	MOLES
SILICE	SI02	70.0	1.1649
ALUMINA	AL2O3	13.2	0.1295
OXIDO FERRICO	FE2O3	5.8	0.0362
OXIDO DE CALCIO	CAO	1.3	0.0232
OXIDO DE MAGNESIO	MGO	0.4	0.0099
OTROS	-	9.3	-

MOLES DE DIVERSOS PRODUCTOS VS. MOLES DE OXIGENO PARA UNA RELACION MOLAR
 FUNDENTE E' CONCENTRADO DE 0,4

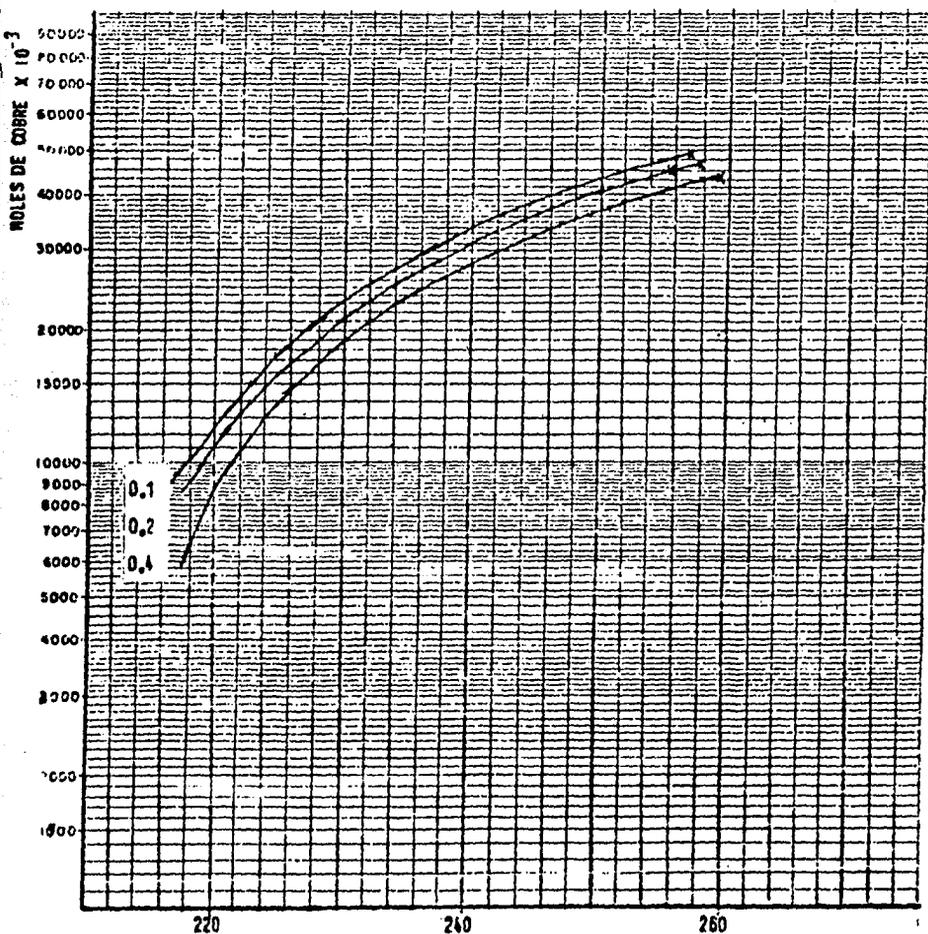


MOLES DE DIVERSOS PRODUCTOS VS. RELACION MOLAR FUNDENTE : CONCENTRADO
 PARA 8 % DE EXCESO DE OXIGENO



MOLES FUNDENTE/MOL CONCENTRADO

MOLES DE COBRE BLISTER VS. MOLES DE OXIGENO PARA DIVERSAS
 RELACIONES MOLARES FUNDENTE : CONCENTRADO



MOLES DE OXIGENO

APENDICE
(PROGRAMA DE COMPUTACION)

EL PROGRAMA DESCRITO AQUI ESTA ESCRITO EN LENGUAJE FORTRAN IV, Y CONSTA DE UN CONJUNTO DE NUEVE SUBROUTINAS Y UNA RUTINA PRINCIPAL, QUE INTERCAMBIAN INFORMACION POR MEDIO DEL BLOCK COMUN 'SLVE'.

LOS DATOS DEBERAN PROPORCIONARSE DE ACUERDO A LAS SIGUIENTES DESCRIPCIONES :

DESCRIPCION DEL CAMPO	NOMBRE DE LA VARIABLE
- NUMERO DE RENGLONES DE LA MATRIZ [A]	M
- NUMERO DE FASES	NCOMP
- NUMERO DE ESPECIES	N
- NUMERO DE PUNTOS DE LA MATRIZ [A] DIFERENTES DE CERO	NPUNT
- NUMERO DE ESPECIES DE CADA FASE	NCCP(I) I=1,NCOMP
- NUMERO DE MOLES	X(I) I=1,N
- NOMBRE DE LOS RENGLONES DE [A]	NR(I,1),NR(I,2) I=1,M
- NOMBRE DE LAS COLUMNAS DE [A]	KN(I) I=1,N
- NOMBRE DE LAS FASES	NAM(K,1), NAM(K,2) K=1,NCOMP
- VALORES DE LOS PARAMETROS DE ENERGIA LIBRE	C(I) I=1,N
- VALORES DE LOS ELEMENTOS DE [A]	A(I,J) L=1,NPUNT
- EL NUMERO DE MOLES ALIMENTADAS	B(I) I=1,M

LAS ANTERIORES VARIABLES SON SUMINISTRADAS AL PROGRAMA POR MEDIO DE LOS FORMATOS NUMERO : 1, 2, 3, 4, 5, 7 Y 9 DEL LISTADO PRINCIPAL; ESTOS PUEDEN SER MODIFICADOS DE ACUERDO A LAS NECESIDADES DEL USUARIO.

LOS VECTORES Y MATRICES ALIMENTADOS AL PROGRAMA DEBEN SER LOS DEFINIDOS EN (3.2.2), EL PROGRAMA LOS CONVIERTE A LOS DE LA EC (3.2.3).

3JUNE 78<

05/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

IONS OBJECT,NODECK,NOLIST,OPT%<

FECT NAME\$MAIN< NDOPTIMIZE LINECOUNT\$75< SIZE\$MAX< AUTODBL\$NONE<
SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK \$BJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF T

C
C

EL SIGUIENTE PROGRAMA RESUELVE EL PROBLEMA DE EQUILIBRIO QUIMICO

```

COMMON/SOLVE/IVE30<,TOLT20<,NR355,2<,BR355<,KNR120<,X1121<,C1121<,
1 KL126<,NAM125,2<,A155,121<,PIE365<,V1365<,V2365<,V3365<,V4365<,
2 XMF120<,X1F121<,X2F121<,X3F121<,XBARF23<,R365,65<
COMMON FE
EQUIVALENCE ZIV1<,M<,ZIV2<,MEND<,ZIV3<,NCOMP<,ZIV4<,M,NTOT<,
1 ZIV5<,NIT<,ZIV6<,NOT<,ZIV7<,PE<,ZIV8<,ITER<,ZIV9<,ITMAX<,
2 ZIV10<,IERROR<,ZIV11<,LASTPC<,ZIV12<,RE<
DIMENSION NUMZ20<,NCCP226<,IR355<,JRF121<,VALUE3100<,AIJ34<,
1 IREAY4<,IREB34<
DATA IRE1A,IRE2A,IRE3A,IRE4A/3 0.0 0.0 0.0 0/
DATA IRE1B,IRE2B,IRE3B,IRE4B/2 0.0 1.0 0.0 0/
DATA IFLLER/4H /

```

C
C
C

M ES EL NUMERO DE RENGLONES, NCOMP EL NUMERO DE FASES Y NTOT EL NUMERO DE ESPECIES QUIMICAS.

```

NOT#6
WRITE(NTOT,760<
WRITE(NTOT,761<
IUM#0
KL11<#1
READ 35,1< M,NCOMP,NTOT,NPUNT
READ 35,3< ZNCCP31<,I#1,NCOMP<
3 FORMAT(4E2X,13<
DO 43 I#1,NCOMP
43 JUM#IUM+NCCP31<
KL11<+1<IUM#1
READ 45,11< ZKZ1<,I#1,NTOT<
MEND#M+NCOMP
PF#1
DO 42 I#1,MEND
DC 42 J#1,N
42 AT1,J<# 0.0
READ 75,2< ZNOMZ1<,I # 1,20<
WRITE(NTOT,770< ZNOMZ1<,I#1,20<
WRITE(NTOT,780<
DO 101 I#1,M
101 READ 35,4< NR2I,1<,NR3I,2<
READ 35,5< ZKNE1<,I#1,N<
DO 103 I#1,NCOMP
103 READ 35,4< NAMEI,1<,NAM2I,2<
READ 75,9< ZCT1<,I#1,N<
READ 75,10< ZIR1M<,JRF1M<,VALUE31M<,I#1,NPUNT<
DO 116 IMM#1,NPUNT
DC 116 I#1,M
IF ZIR1M<.NE.I< GO TO 116
DO 116 J#1,N
IF ZJRF1M<.NE.J< GO TO 116
116 AT1,J<#VALUE31M<
CONTINUE
READ 35,7< ZBZ1<,I#1,M<
DO 12 I#1,M
12 WRITE35,790< IK,NR3IK,1<,NR3IK,2<,BZIK<
CONTINUE
WRITE36,800<
WRITE36,810<
DO 14 IF#1,NCOMP
WRITE36,810< NAM3IF,1<,NAM3IF,2<
KLIF#KLI1<
KLIF#KLI2<+1<-1
DO 14 J#1,KLI1,KLI2
INDICE#0
AIJ#0.0
AIJ2#0.0
AIJ3#0.0

```

```

AIJ4#0.0
IRE1#NIFLLER
IRL1#NIFLLER
IRE2#NIFLLER
IRE2B#IFLLER
IRE3#NIFLLER
IRE3B#IFLLER
IRE4#NIFLLER
IRE4B#IFLLER
DO 22 I=1,M
IF I#2IE,JE<.EQ.0.0< GO TO 22
INDICE#INDICE+1
GO TO 18,19,24<,INDICE
16 AIJ1#WATIE,JE<
IRE1#NRR1E,1<
IRE1B#NRR1E,2<
GO TO 41
18 AIJ2#WATIE,JE<
IRE2#NRR1E,1<
IRE2B#NRR1E,2<
GO TO 41
19 AIJ3#WATIE,JE<
IRE3#NRR1E,1<
IRE3B#NRR1E,2<
GO TO 41
24 AIJ4#WATIE,JE<
IRE4#NRR1E,1<
IRE4B#NRR1E,2<
41 IF#INDICE.LI.4< GO TO 22
WRITE#6,820<JE,KM#JE<,CM#JE<,AIJ1,IRE1A,IRE1B,AIJ2,IRE2A,
IRE2B,AIJ3,IRE3A,IRE3B,AIJ4,IRE4A,IRE4B
INDICE#0
22 CONTINUE
WRITE#6,830<JE,KM#JE<,CM#JE<,AIJ1,IRE1A,IRE1B,AIJ2,IRE2A,
IRE2B,AIJ3,IRE3A,IRE3B,AIJ4,IRE4A,IRE4B
14 CONTINUE
WRITE #6,830< M,N,NCOMP,NPUNT
CALL SOLVE
IF#I#10<.NE.1.< GO TO 45
WRITE#NOT,760<
WRITE#NOT,760<
45 WRITE#NOT,840< ITER
DO 44 IF#1,NCOMP
WRITE#6,811< NAM#IF,1<,NAM#IF,2<,XBAR#IF<
KLIF#AKL#IF<
KLIF#AKL#IF+1<-1
DO 44 JEW#KLIFA,KLIFB
WRITE#NOT,850< KM#JE<,KM#JE<,XMF#JE<
44 CONTINUE
WRITE#NOT,860< FE
STOP
1 FORMAT 242X,13<<
2 FORMAT 220A4<
4 FORMAT 244<
5 FORMAT 220A4<
7 FORMAT 210F8.5<
9 FORMAT 210F8.4/10F8.4<
11 FORMAT 8E10.4/8E10.4/4E10.4<
10 FORMAT 10E22I2<F4.1</10E22I2<F4.1</10E22I2<F4.1</2E22I2<F4.1<<
760 FORMAT 1H,/,45X,@UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO@,
137X,@ALC@,/,55X,@FACULTAD DE QUIMICA@,47X,@FVG@,/,27X,
@APLICACION DE LA PROGRAMACION MATEMATICA AL PROBLEMA DEL@,
3@ EQUILIBRIO QUIMICO@,/<
761 FORMAT 250X,@D A T O S D E E N T R A D A @,/<<
762 FORMAT 39X,@C O M P O S I C I O N E S A L E Q U I L I B R I O @,
1
770 FORMAT 10X,@PROBLEMA @,20A4,/<<
780 FORMAT 35X,@REGLON@,5X,@COMPONENTE@,6X,@CONSTANTE B@,/<
790 FORMAT 7X,12,9X,244,7X,E13.4<
800 FORMAT 2//,361,2H A-I-R-I-2@
810 FORMAT 2//,5X,@FASE @,2A4,/,5X,@COLUMNA@,6X,@ESPECIES@,5X,
12ENERGIA LIBRE 3C@,17X,@COEFICIENTES Y REGLONES CORRESPONDIENTES
2@,/<

```

JUNE 70<

MAIN

05/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

```
811 FORMAT(//,5X,2FASE @,2A4,6X,2MOLES TOTALES@,6X,E17.8,/<
820 FORMAT(7X,12,11X,A4,9X,E13.4,6X,4ZF5.2,2X,2A4,3X<<
830 FORMAT(//,5X,DEL PROBLEMA TIENE @,3X,12,@ REGLONES@,2X,@ @,
12X,12,@ COLUMNAS@,2X,@ @,2X,11,@ COMPARTIMENTOS@,2X,@ @,2X,
213,@ ENTRADAS DE LA MATRIZ NO CEROS,1H1<
940 FORMAT(5X,@ITERACION @,12<
850 FORMAT(12X,A4,9X,@MOLES@,10X,E17.8,/,25X,@FRACMO@,9X,E17.8,/<
860 FORMAT(//,5X,@OPTIMO VALOR DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS @,E13.5,
1//<
END
```

EFFECT*NAME\$MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT\$75< SIZE\$MAX< AUTODBL\$NONE<

EFFECT*SOURCE EBCDIC NOLIST NODDECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF T

SOURCE STATEMENTS # 133, PROGRAM SIZE # 5674, SUBPROGRAM NAME # MAIN

NO DIAGNOSTICS GENERATED

COMPILATION *****

392K BYTES OF CORE NOT USE

JUNE 78<

OS/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

IONS OBJECT,NODECK,NOLIST,OPTRO<

FECT NAME%MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT%75< SIZE%MAX< AUTODBL%NONE<
SOURCE EBCDIC NDLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF T

C SUBROUTINA SIMPLEX ECUACIONES REDUNDANTES CAUSAN INFACIBILIDAD
SUBROUTINE SIMPLE %INFLAG,MX,NN,A,B,C,KOUT,KB,P,JH,X,Y,PE,EC
DIMENSION B%1<,C%1<,KOUT%7<,JH%1<,X%1<,PE%1<,Y%1<,KB%1<,E%1<,PE%1<,
1 KOUT%7<
EQUIVALENCE %K,KO%1<<,ITER,KO%2<<,%INVC,KO%3<<,%XNUMVR,KO%4<<,
2 %NUPV,KO%5<<,%FEAS,KO%6<<,%JT,KO%7<<
EQUIVALENCE %X,LL<

C LAS SIGUIENTES DIMENSIONES DEBEN SER LAS MISMAS QUE EN LA LLAMADA

DIMENSION A%55,121<
LOGICAL FEAS,VER,NEG,TRIG,KQ,ABSC

C MUEVE ENTRADAS ...CERO SALIDAS

DO 1341 I%1,7
KOUT%0
1341 CONTINUE
M%MX
N%NN
TEXP%0.5%*16
MCUT%4*M%10
NVER%M/2+5
M%Z%*2
IF%INFLAG,NE.0< GO TO 1400

C * 2NUEVOS INICIA UNA FASE CON BASE SENCILLA

DO 1402 J%1,M
N%N%<%0
KQ%FALSE
DO 1403 I%1,M
IF%AZI,J<.EQ.0.0< GO TO 1403
IF%NO.0R.ATI,J<.LT.0.0< GO TO 1402
KQ%TRUE

1403 CONTINUE
K%Z%<%1
1402 CONTINUE
1400 IF%INFLAG,GT.1< GO TO 1320
DO 1401 I%1,M
JH%I%<%1
1401 CONTINUE

C * 2VERO CREA LA INVERSA DESDE %KBB Y %JHA

1320 VER%TRUE
1111 INVC%0
1122 %XNUMVR%NUPV+1
DO 1101 I%1,M2
E%I%<%0
1101 CONTINUE
M%N%1
DO 1113 I%1,M
E%I%N%<%1.0
PE%I%<%0.0
X%I%<%B%I%<
IF%JH%I%<,NE.0< JH%I%<%-1
M%N%N%+1
1113 CONTINUE

C FORMA LA INVERSA

DO 1102 J%1,N
IF%K%I%<,J<.EQ.0.0< GO TO 1102
GO TO 600

C 600 LLAMA A JHY ELIGE PIVOTE

1114 TV%0.0

```

1001 AA#1.0E+20
C BUSCA MINIMO PIVOTE ENTRE ECUACIONES POSITIVAS
  DD 1010 I#1,M
  IF X#Y#I<.LE.TPIV.OR.X#I<.LE.O.O.OR.Y#I<#AA.LE.X#I<< GO TO 1010
  AA#X#I</Y#I<
  IR#I
1010 CONTINUE
  IF % NOT NEG< GO TO 1099
C BUSCA LA PIVOTE ENTRE ECUACIONES NEGATIVAS, DONDE X/Y ES MENOR QUE EL
C MINIMO X/Y EN LAS ECUACIONES POSITIVAS.
1016 BB#-TPIV
  DD 1030 I#1,M
  IF X#Y#I<.GE.O.O.OR.Y#I<.GE.BB.OR.Y#I<#AA.GT.X#I<< GO TO 1030
  BB#Y#I<
  IR#I
1030 CONTINUE
C PRUEBA PARA RENGLON NO PIVOTE
1099 IF X#IR.LE.O< GO TO 207
C* 2PIV PIVOTE EN XIR,JT<
C DEJA LA COLUMNA TRANSFORMADA EN Y#I<
900 NUNPV#NUNPV+1
  Y#IR<-Y#IR<
  Y#IR<-1.0
  LL#O
C TRANSFORMA LA INVERSA
  DD 904 J#1,M
  LL#LL+IR
  IF X#EL<.ME.O.O< GO TO 905
  LL#LL+M
  GO TO 904
905 XY#EL</Y#I<
  PERJ<#PERJ<+COST*XY
  E#L<#O.O
  DD 906 I#1,M
  LL#LL+1
  E#L<#E#L<+XY*Y#I<
906 CONTINUE
904 CONTINUE
C TRANSFORMA X
  NY#X#IR</Y#I<
  DD 908 I#1,M
  X#NEW#X#I<+XY*Y#I<
  IF X#VER<.OR.X#NEW.GE.O.O.OR.Y#I<.GT.TPIV.OR.X#I<.LT.O.O< GO TO 907
  X#I<#O.O
  GO TO 908
907 X#I<#X#NEW
908 CONTINUE
C REALMACENA Y#IR<
  Y#IR<#-Y#I<
  X#IR<#-X#Y
  IF X#VER< GO TO 1102
221 IA#J#H#IR<
  IF X#IA.GT.O<#KB#IA<#O
213 KB#JT<#IR
  IF X#IA.GT.O<#KB#IA<#O
  J#H#IR<#JT
  IF X#NUNPV.LE.M< GO TO 1200
C PRUEBA PARA INVERSION EN ESTA ITERACION
  IF X#INVC+1
  IF X#INVC.EQ.NVER< GO TO 1320
  GO TO 1200
C* FIN DEL ALGORITMO SERIE DE VALORES DE SALIDA
C SOLUCION INFINITA
207 KN2
  GO TO 250
C EL PROBLEMA ES RECICLADO
160 KN4
  GO TO 250
C SOLUCION FACTIBLE O INFACIBLE
203 KN0
250 IF X#NDT.FEAS<#K#K+1
  DD 1399 J#1,N

```

3JUNE 78<

SIMPLE

DS/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

505 CONTINUE

C * MINO BUSCA EL MINIMO COSTO REDUCIDO

599 JT#0

BB#0.0

DD 701 J#1,N

C BRINCA COLUMNAS EN BASE

IFXKBZJK.NE.0< GO TO 701

DT#0.0

DD 303 I#1,M

IFXAZI,J<.NE.0.0< DTWDT+PZIK+AZI,J<

303 CONTINUE

IFXFEASK DTWDT+CTJK

IFXABSK DTM-ABSZDT<

IFROT.GE.BB< GO TO 701

BB#DT

JT#J

701 CONTINUE

C PRUEBA PARA COLUMNA NO PIVOTE

IFZJT.LE.0< GO TO 203

C PRUEBA PARA LIMITE DE ITERACIONES

IFITER.GE.NCUT< GO TO 160

ITER=ITER+1

C ZJMYZ MULTIPLICA LA INVERSA AZ..JTK VECES

600 DD 610 I#1,M

YZI#0.0

610 CONTINUE

LSO

COST#CTJK

DD 605 I#1,M

AIJTRAI,J<

IFZAIJTEQ.0.0< GO TO 602

COST#COST+AIJT#PEZIK

DD 606 J#1,M

LL#LL+

YZJ<YZI<+AIJT#PEZIK

606 CONTINUE

GO TO 605

602 LL#LL+M

605 CONTINUE

C CALCULA PIVOTE TOLERANCIA

YMAX#0.0

DD 620 I#1,M

YMAX#AMAXI#ABSZYI<<.YMAX<

620 CONTINUE

TPIV#YMAX#TEXP

C REGRESA A LA Rutina DE INVERSION, SI INVIERTE

IFEVER< GO TO 1114

C CONTROL DE TOLERANCIA DEL COSTO

IFTRIG.AND.BB.GE.-TPIV< GO TO 203

TRIG#FALSE

IFXBB.GE.-TPIV< TRIG#TRUE

C BRON# SELECCIONA RENGLON PIVOTE

C ENTRE ECUACIONES CON X#0, BUSCA MAXIMO Y ENTRE ARTIFICIALES, O SI

C NINGUNO DA MAX POSITIVO-YZIK< ENTRE REALES

1000 I##0

AA#0.0

KQ#FALSE

DD 1050 I#1,M

IFXZIK.NE.0.0.0R.YZIK<.LE.TPIV< GO TO 1050

IFXJZIK.EQ.0< GO TO 1044

IFXK#< GO TO 1050

1044 IFXK#< GO TO 1045

GO TO 1047

1045 IFXK#< GO TO 1045

KQ#TRUE

1047 A#YZIK

TR#I

1050 CONTINUE

IFR#NE.0< GO TO 1099

```

DO 1104 I#1,M
IF#JH#I<.NE.-1< GO TO 1104
IF#ABS#Y#I<<.LE.TY< GO TO 1104
IR#1
TY#ABS#Y#I<<
CONTINUE
KB#JT<#0

```

1104

PRUEBA EL PIVOTE

IF#TY.LE.TPIV< GO TO 1102

PIVOTE A

```

JH#IR<#JT
KB#JT<#IR
GO TO 900

```

900 LLAMA A PIV

1102 CONTINUE

RESTAURA ARTIFICIALES

```

DO 1109 I#1,M
IF#JH#I<.EQ.-1< JH#I<#0
1109 CONTINUE
1200 VER#FALSE.

```

1109

1200

EJECUTA UNA ITERACION
#XCK# DETERMINA FACTIBILIDAD

```

FEAS#.TRUE.
NEG#.FALSE.
DO 1201 I#1,M
IF#X#I<.LT.0.0< GO TO 1250
IF#JH#I<.EQ.0< FEAS#.FALSE.
1201 CONTINUE

```

1201

#GET# OBTIENE PRECIOS APLICABLES

IF#.NOT.FEAS< GO TO 501

PRECIOS PRIMAL

```

DO 503 I#1,M
PT#C#PET#I<
503 CONTINUE
ABSC#.FALSE.
GO TO 599

```

503

PRECIOS COMPUESTOS

1250 FEAS#.FALSE.

NEG#.TRUE.

DO 504 J#1,M

PS#C#0.0

504 CONTINUE

ABSC#.TRUE.

DO 505 I#1,M

M#M#M#M

IF#X#I<.GE.0.0< GO TO 507

ABSC#.FALSE.

DO 508 J#1,M

PS#C#PS#C#E#M#M#M#M

MM#M#M#M

508 CONTINUE

GO TO 505

507 IF#JH#I<.NE.0< GO TO 505

IF#X#I<.NE.0.0< ABSC#.FALSE.

DO 510 J#1,M

PS#C#PS#C#E#M#M#M#M

MM#M#M#M

510 CONTINUE

JUNE 78<

SIMPLE

OS/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

```
      C XX#0.0  
      C NB#XKB#JK  
      C IF#KB#J#NE.OC XX#X#KBJK  
      C X#B#K#MLL  
      C 1399 CONTINUE  
      C DETERMINA      BKOUT#  
      C 1392 DO 1393 1#1.7  
      C KOUTTI#K#O#I#K  
      C 1393 CONTINUE  
      C RETURN  
      C END
```

PFECT#NAMES#MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT#75< SIZE#MAX< AUTOOBL#NONE<

PFECT#SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF T

SCURCE STATEMENTS # 269, PROGRAM SIZE # 5626, SUBPROGRAM NAME #SIMPLE

NO DIAGNOSTICS GENERATED

COMPILATION *****

384K BYTES OF CORE NOT USE

IONS OBJECT,NODECK,NOLIST,OPTXO<

FECT NAME%MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT%75< SIZE%MAX< AUTODOBL%NONE<
SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NDMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF T

```

SUBROUTINE SOLVE
COMMON/SLVE/IV%30<,TOL%20<,NR%55,2<,B%55<,KN%120<,X%121<,CX%121<,
1 KL%26<,NAM%25,2<,A%55,121<,PIE%65<,V1%65<,V2%65<,V3%65<,V4%65<,
2 XMF%120<,X1%121<,X2%121<,X3%121<,XBAR%25<,R%65,65<
COMMON PF
INTEGER PF
EQUIVALENCE %TOL%3<,XMIN<,%TOL%4<,XSTART<,%TOL%5<,BARMIN<
EQUIVALENCE %IV%1<,K<,%IV%2<,MEND<,%IV%3<,NCOMP<,%IV%4<,N<,%NTOT<,
1 %IV%5<,NIT<,%IV%6<,NOT<,%IV%7<,PFC<,%IV%8<,ITER<,%IV%9<,ITMAX<,
2 %IV%10<,ITERGR<,%IV%11<,LASTPC<,%IV%12<,REC<
DIMENSION DX%121<,ALPHA%121<,THE%121<,G%65<
EQUIVALENCE %G%1<,V1%1<,%DX%1<,X1%1<,%ALPHA%1<,X2%1<,%THE%1<,
1 X%1<<
IF %TOL%1<.LE.0.0< TOL%1<#0.01
IF %TOL%2<.LE.0.0< TOL%2<#1.E-5
IF %BARMIN<.LE.0.0< BARMIN%1.E-12
IF %XMIN<.LE.0.0< XMIN%1.E-12
IF %ITMAX<.LE.0.0< ITMAX%200
DO 152 J%1,NTOT
IF %X%J<.LE.0.0< GO TO 5
152 CONTINUE

```

152

51 X ES ESTRICTAMENTE POSITIVA, INICIA EL METODO DE PROYECCION

```

2 CALL BARSX,XBAR<
CALL BERROR%ERR<
CALL RCALC
CALL MATINV%R,MEND,G,-1,V2,V3,V4,KE<
IF %KE<.NE.0< GO TO 5
CALL DEL%DX,G<
DO 3 K%1,NCOMP
KTANK%K<
KTBANK%K+1<-1
MK%N+K
DO 4 J%KTA,KTB
X%J<#X%J<+*1.0+DX%J<+G%MK<<
IF %X%J<.LE.0.0< GO TO 5
4 CONTINUE
3 CONTINUE
GO TO 7

```

5 INICIA METODO DE PROGRAMACION LINEAL

```

5 CALL LP%KFC<
IF %KF<.NE.0< GO TO 10006
7 CALL BARSX,XBAR<
CALL CLOG%X,XBAR<
FEZ%1.E+20

```

RETORNO DEL METODO DE PRIMER ORDEN

```

DO 899 ITER%1,ITMAX
CALL BERROR%ERR<
DO 7110 I%1,MEND
PIE%I<#0.0
CONTINUE
DO 7111 K%1,NCOMP
KTANK%K<
KTBANK%K+1<-1
MK%N+K
DO 7112 J%KTA,KTB
X%J<#ALPHA%J<+X%J<
PIE%MK<#PIE%MK<+AX
DO 7113 I%1,M
PIE%I<#PIE%I<+AX*ASI%J<
7113 CONTINUE
7112 CONTINUE
7111 CONTINUE
DO 7114 I%1,M

```

7110

7113

7112

7111

```

7114  PIEZIK#GXIK<PIEZIK
      CONTINUE
      CALL RCALC
      CALL MATINVXR,MEND,PIE,-1,V2,V3,V4,KE<
      IF$KE.NE.0< GO TO 10003
      DMAX#1.E+20
7105  CALL DEL$TH,PIE<
      GNORM#0.0
      TDA#0
      DO 7104 K#1,NCOMP
      RTB#KLR+1<-1
      DO 7103 J#KTA,KTB
      TH$J<TH$J<+PIE$MK<-ALPHA$J<
      GNORM#GNORM+TH$J<+2
      TMTJ<TH$J<+X$J<
      TDA#TDA+TH$J<+ALPHA$J<
      IF$X$J<.LT.-DMAX+TH$J<< DMAX#-X$J</TH$J<
      FE#FE+X$J<+ALPHA$J<
7103  CONTINUE
7104  CONTINUE
800  FORMAT 22X,IPE15.8<
      EPS#SQRT(GNORM/FLOAT$NTOT<<
      DFE#FE-FE2
      FE2#FE
      ITER#ITER.EQ.1< GO TO 7120
      ITER#ITER-1
7120  IF$PF.GE.3< WRITE$NOT,799< ITR,DFE,EPS
      OPTL#AMINIZL...90*DMAX<
      IF$PF.GT.0< WRITE$NOT,8241< DMAX,OPTL,TDA,ERR
      IF$EPS.LE.TOL$IK<< GO TO 8269
826  IF$TDA.GE.0.0< GO TO 8267
8260  DO 8265 I#1,54
      DO 8301 J#1,N
      DX$J<#AMAXI<X$J<+OPTL*TH$J<,XMIN<
8301  CONTINUE
      CALL BARZDX,XBAR<
      CALL CLOG$DX,XBAR<
      TDA#0
      DO 8266 J#1,NTOT
      TDA#TDA+TH$J<+ALPHA$J<
8266  CONTINUE
      IF$PF.GT.0< WRITE$NOT,8262< II,OPTL,TDA
      IF$TDA.LT.0.0< GO TO 828
8264  OPTL#OPTL/1.4142
8265  CONTINUE
      CALL BARZDX,XBAR<
      GO TO 8271
828  DO 8281 J#1,NTOT
      X$J<#DX$J<
8281  CONTINUE
      FE#0
      DO 8231 J#1,N
      FE#FE+ALPHA$J<+X$J<
8231  CONTINUE
899  CONTINUE
      FIN DEL RETORNO DEL METODO DE PRIMER ORDEN
      GO TO 10002
6000  ITER#ITER+1
      PMAX#1.E+20
      PMAIX#1.E+21
      INICIA RETORNO DE SEGUNDO ORDEN
      DO 6002 ITER#ITER1,ITMAX
      CALL DEL 3DX,PIE<
      DO 6003 K#1,NCOMP
      RTB#KLR+1<-1
  
```

JUNE 78<

SOLVE

05/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

```

DD 6010 JHMTA,MTB
XMF1J<#EXPDX1J<-CXJ<<
XTJ<#XMF2J<#XBARZK<
6010 CONTINUE
IFXBARZK<.LE.BARMIN< GO TO 10005
6003 CONTINUE
IF1PMAX.LE.TOL*2<.OR.1PMAX.GE.PMAX1.AND.PMAX.GE.PMAX2<<
1 GO TO 10001
CALL BERRORERR<
6006 CALL RCALC
CALL MATINVTR,MEND,G,-1,V2,V3,V4,KE<
IFAKE.NC.O< GO TO 10003
PMAX2#PMAX1
PMAX1#PMAX
PMAX#0.D
DD 6004 I#1,MEND
PMAX#AMAX1#PMAX,ABSTGT1<<<
6004 CONTINUE
IF#PMAX.EQ.0.O< GO TO 10001
ZM#AMIN1#1./PMAX.1.<
DD 6005 I#1,M
PIE1<#PIE11<#ZM*GT1<
6005 CONTINUE
DD 6011 K#1,NCOMP
K#K#K
XBARZK<#XBARZK<#EXPZM*GTMK<<
6011 CONTINUE
IF#F.GE.O< WRITE#NOT,6099< ITER,PMAX,ERR
FE#0.D
DD 7124 K#1,N
FE#F#ALPHASK<#XZK<
7124 CONTINUE
WRITE#NOT,800< FE
6002 CONTINUE
FIN DEL RETORNO DEL METODO DE SEGUNDO ORDEN
C
10002 IERROR#2
WRITE#NOT,20002<
20002 FORMAT#30HLIMITE DE ITERACIONES EXCEDIDO<
ITER#ITMAX
GO TO 10000
10003 IERROR#3
WRITE#NOT,20003< KE
20003 FORMAT#24H LA MATRIZ R TIENE CULOS,2X,I3<
GO TO 10000
10005 IERROR#5
WRITE#NOT,20005< NAMTK,1<,NAMZK,2<
20005 FORMAT#15HCOMPARTIEMENTOS,3X,2A6,9H PEQUENOS<
LASTCP#K
GO TO 10000
10006 IERROR#6
GO TO 10000
10001 IERROR#1
10000 RETURN
8241 FORMAT#15H LAMBDA MAX#1PE12.4,13H, OPT LAMBDA#E10.3,6H, TDA#E12
1.,20H, ERROR MAX DE RENG#E12.5<
8267 IF#PF.GE.O< WRITE#NOT,8268< ITER
8268 FORMAT#10H ITERACION,1X,14,3 POSITIVA TDA PRO,VA AL METHODO 23<
GO TO 6000
8269 IF#PF.GE.O< WRITE#NOT,8270< ITER
8270 FORMAT#10H ITERACION,1X,14,2H SI THETA MENOR QUE TOL#1<, VA AL MET
1000 2<
GO TO 6000
8271 IF#PF.GE.O< WRITE#NOT,8272< ITER
8272 FORMAT#10H ITERACION,1X,14,2SI EL TAMANO DE PASO ES PEQUENO, VA AL
1METODO 23<
GO TO 6000
8262 FORMAT#10X,4HPASO,1X,12,9H LAMBDA #1PE10.3,6H, TDA#,E15.8<
799 FORMAT#10H ITERACION,1,15X,28HCAMBIO EN LA ENERGIA LIBRE #1PE15.8,
13X,12H THETA PRO#E12.5<
6099 FORMAT#10H ITERACION,3X,14,3X,19H MAX CAMBIO EN PIE#1PE15.8,2MAX E
1RROR DE RENG. # 3,E15.8<

```

JUNE 78<

SOLVE

OS/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

END

EFFECT*NAME*MAIN* NOOPTIMIZE LINECOUNT*75< SIZE*MAX< AUTODBL*NONE<

EFFECT*SOURCE* EBCDIC NOLIST NODACK OBJECT NOMAP NOFORMAT NGGOSTMT NOXREF ALC NOANSF 1

SOURCE STATEMENTS # 213, PROGRAM SIZE # 5518, SUBPROGRAM NAME # SOLVE

NO DIAGNOSTICS GENERATED

COMPILATION *****

384K BYTES OF CORE NOT USE

6JUNE 78<

LP

OS/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

305 FORMAT%10H SIMPLEX ,I3,3H , ,I4,11NITERACIONES,IX,8H FR ENG#1PE15

1.8<
IF%FR.GE.FR2< GO TO 399

FR2#FR
301 CONTINUE

399 DO 400 J#1,N

AZJC#XZJC+ZTZ

400 CONTINUE

RETURN

40 IF%KOUT%1<.GT.1< GO TO 50

WRITE%NOT,41<

41 FORMAT%79HESTE PROBLEMA ES INFACITBLE. LAS SIGUIENTES COMBINACIONE

IS LINEALES DE RENGLONES,/,IX<

DO 140 I#1,M

IF%PIE%1<.NE.0.0< WRITE%NOT,141< PIE%1<,NR%1<,NR%1<,2<

141 FORMAT%10X,3H+ ,F15.8,5H < * ,2A4<

140 CONTINUE

WRITE%NOT,142<

142 FORMAT%GGUIA PARA LAS SIGUIENTE ECUACIONES INFACITBLES,/,IX<

DO 150 K#1,NCOMP

MTANK%K<

MTB%K%K+1<-1

DO 151 J#MTA,MTB

D#0.0

DO 152 I#1,M

D#PIE%1<+A%1,J<+D

152 CONTINUE
IF%D.NE.0.0<WRITE%NOT,143< D,K%J<,NAM%K,1<,NAM%K,2<

143 FORMAT%10X,3H+ ,F15.8,5H < * ,A6,4H EN ,2A4<

151 CONTINUE

150 CONTINUE

D#0.0

DO 160 I#1,M

D#PIE%1<+B%1<+D

160 CONTINUE

WRITE%NOT,144< D

144 FORMAT%10X,15X,7H+ 0.0 #,F15.8<

70 MON#1

RETURN

50 IF%KOUT%1<.NE.2< GO TO 60

J%KOUT%7<

DO 51 K#1,NCOMP

IF%JT.GE.K%K%K GO TO 52

51 CONTINUE

52 WRITE%NOT,952< K%J%K,NAM%K,1<,NAM%K,2<

952 FORMAT%13H LA VARIABLE ,A4,4H EN ,2A4,35H ES NO LIMITADA Y DEBE SE

IR REMOVIDA<

GO TO 70

60 WRITE%NOT,960<

960 FORMAT%2LA SUBROUTINA SIMPLEX FUE FALLIDA POR EXCESIVO REDONDED DE

ERROR%<

GO TO 70

END

FFECT*NAM%ZMAIN% NOOPTIMIZE LINECOUNT%75< SIZE%MAX< AUTODBL%NONE<

FFECT*SOURCE %BCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF T

SOURCE STATEMENTS # 121, PROGRAM SIZE # 3796, SUBPROGRAM NAME # LP

END DIAGNOSTICS GENERATED

COMPILATION *****

400K BYTES OF CORE NOT USE

JUNE 78<

OS/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/

IONS OBJECT,NODECK,NOLIST,OPT30<

FECT NAME\$MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT\$75< SIZE\$MAX< AUTODBL\$NONE<
SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF

```

SUBROUTINE CLOG $W,WRAR<
COMMON/SLVE/IV$30<,TOL$20<,NR$55,2<,BT$5<,KN$120<,X$121<,C$121<,
1 KL$26<,NAME$25,2<,AZ$5,121<,PIE$65<,VI$65<,V2$65<,
2 V4$65<,XMP$120<,X1$121<,X2$121<,X3$121<,XBAR$25<,R$65,65<,
EQUIVALENCE $IV$1<,MC,$IV$2<,HEND<,$IV$3<,NCOMP<,$IV$4<,N,HTOT<,
1 $IV$5<,NIT<,$IV$6<,NOT<,$IV$7<,PF<,$IV$8<,ITER<,$IV$9<,ITMAX<,
2 $IV$10<,IERRDR<,$IV$11<,LASTPC<,$IV$12<,KE<
DIMENSION W$121<,WBAR$121<,ALPHA$121<
EQUIVALENCE $X2$1<,ALPHA$1<<
DO 1 K$1,NCOMP
KLABK$K<
KLABK$K+1<-1
DO 2 J$KLA,KLB
ALPHA$J<#C$J<
XXX#W$J<#WBAR$K<
IF$XXX.GT.0.0< ALPHA$J<#C$J<#ALOG$XXX
2 CONTINUE
1 CONTINUE
RETURN
END

```

FFECT*NAME\$MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT\$75< SIZE\$MAX< AUTODBL\$NONE<

FFECT*SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF T

SOURCE STATEMENTS # 17, PROGRAM SIZE # 586, SUBPROGRAM NAME # CLOG

NO DIAGNOSTICS GENERATED

COMPILATION *****

420K BYTES OF CGRE NOT USE

EJUNE 78<

OS/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

IONS OBJECT,NODECK,NOLIST,OPTTO<

FFECT*NAME*MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT*75< SIZE*MAX< AUTODBL*NONE<
SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF T

SUBROUTINE RCALC

COMMON/SLVE/IV*30<,TOL*20<,NR*55<,2<,B*55<,KN*120<,X*121<,C*121<,
1 KL*26<,NAM*25<,2<,A*55<,121<,PIE*65<,V1*65<,V2*65<,V3*65<,V4*65<,
2 XMF*120<,X1*121<,X2*121<,X3*121<,XBAR*25<,K*65<,65<
EQUIVALENCE/IV*1<,K<,*IV*2<,MEND<,*IV*3<,NCOMP<,*IV*4<,N,NTOT<,
1 *IV*5<,NIT<,*IV*6<,NOT<,*IV*7<,PF<,*IV*8<,ITER<,*IV*9<,ITHAX<,
2 *IV*10<,IERROR<,*IV*11<,LASTCP<,*IV*12<,KE<

C
C
C
CALCULO DE R

DD 1 I#1,MEND
DD 2 J#1,I
RRI,J<#0.0
2 CONTINUE
1 CONTINUE
DD 10 K#1,NTOT
DO 11 I#1,M
IF*AZI,K<.EQ.0.0< GO TO 11
AIKX*AZI,K<*XIK<
DD 12 J#1,I
IF*AZJ,K<.NE.0.0< RRI,J<#AZJ,K<+AIKX+RRI,J<
12 CONTINUE
11 CONTINUE
10 CONTINUE
DD 20 K#1,NCOMP
IHK#M
HTANKLK<
HTSKLK*IC-I
DO 21 L#HTA,HTB
DO 22 J#1,M
IF *AZJ,L<.NE.0.0< RRIH,J<#RRIH,J<+*AZJ,L<*XIL<
22 CONTINUE
21 CONTINUE
20 CONTINUE
DD 30 J#2,MEND
JL#J-I
DD 31 I#1,JL
RRI,J<#RRI,J<
31 CONTINUE
130 CONTINUE
50 RETURN
END

FFECT*NAME*MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT*75< SIZE*MAX< AUTODBL*NONE<

FFECT*SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF T

SOURCE STATEMENTS # 38, PROGRAM SIZE # 1284, SUBPROGRAM NAME # RCALC

NO DIAGNOSTICS GENERATED

COMPILATION *****

416K BYTES OF CORE NOT USE

3JUNE 78<

05/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/

IONS: OBJECT,NODECK,NCLIST,OPT30<

FFECT NAME=MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT=75< SIZE=MAX< AUTODBL=NONE<
SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF 1

```

SUBROUTINE BAR *H,WBARC
COMMON/SLVE/IV*30<,TOLT*20<,NR*55,2<,S*55<,KNT*20<,X*121<,C*121<,
1 KL*26<,NAM*25,2<,A*55,121<,PIE*65<,V1*65<,V2*65<,V3*65<,V4*65<,
2 XNF*120<,X1*121<,X2*121<,X3*121<,XBAR*25<,R*65,65<
EQUIVALENCE *IV*1<,M<,*IV*2<,MEND<,*IV*3<,NCOMP<,*IV*4<,N,NTOT<,
1 *IV*5<,NIT<,*IV*6<,NOT<,*IV*7<,PF<,*IV*8<,ITER<,*IV*9<,ITHAX<,
2 *IV*10<,IERROR<,*IV*11<,LASTCP<,*IV*12<,KE<
DIMENSION W*121<,WBART*121<
7 DO 701 K*1,NCOMP
  KTA=K*5K<
  KTB=K*5K+1<-1
  WBAR*K<#0,0
  DO 702 J*TA,KTB
    WBAR*K<#WBAR*K<+W*J<
702 CONTINUE
701 CONTINUE
RETURN
END

```

FFECT*NAME=MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT=75< SIZE=MAX< AUTODBL=NONE<

FFECT*SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF 1

SOURCE STATEMENTS # 14, PROGRAM SIZE # 488, SUBPROGRAM NAME # BAR

NO DIAGNOSTICS GENERATED

COMPILATION ***** 420K BYTES OF CORE NOT USE

JUNE 78<

DS/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

CTIONS OBJECT,NODECK,NOLIST,DPT30<

EFFECT NAME\$MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT\$75< SIZE\$MAX< AUTODBLZNONE<
SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOHAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF T

C INVERSION DE MATRICES CON SOLUCION DE ECUACIONES LINEALES.

SUBROUTINE MATINV%N,B,M,INA,INB,IP,ISING<

DIMENSION B\$65<,INA\$65<,INB\$65<,IP\$65<

LOGICAL IP

DIMENSION A\$65,65<

C INICIO

DO 20 J#1,N

IF T J < N .FALSE.

20 CONTINUE

C GRAN LOOP EN I

DO 575 I#1,N

AMAX#0.0

C INVESTIGA PARA ELEMENTO PIVOTE

DO 105 J#1,N

IF IP T J << GO TO 105

DO 100 K#1,N

IF IP T K < .OR. ABS%AMAX < GE. ABS%AZJ,K <<< GO TO 100

IROW#J

ICOL#K

AMAX#AZJ,K <

100 CONTINUE

105 CONTINUE

IF AMAX .EQ. 0.0 < GO TO 750

IF T ICOL < N .TRUE.

C INTERCAMBIA RENGLONES

IF IROW .EQ. ICOL < GO TO 260

DO 200 L#1,N

SWAP#ATIROW,L <

ATIRROW,L <#ATICOL,L <

ATICOL,L <#SWAP

200 CONTINUE

IF M .EQ. 0.0 < GO TO 260

SWAP#BIROW <

BIROW <#BICOL <

BICOL <#SWAP

260 CONTINUE

IN#I <#IROW

IN#I <#ICOL

C DIVIDE EL RENGLON PIVOTE ENTRE EL ELEMENTO PIVOTE

ATICOL,ICOL <#1.0

DO 350 L#1,N

ATICOL,L <#ATICOL,L </AMAX

350 CONTINUE

IF M .NE. 0.0 < BICOL <#BICOL </AMAX

C COMPLETA EL PIVOTE

380 DO 550 L#1,N

IF B L .EQ. ICOL < GO TO 550

SWAP#ALL,ICOL <

DO 450 L#1,N

ATLL,L <#ATLL,L <-ATICOL,L <#SWAP

450 CONTINUE

IF M .NE. 0.0 < B L L <#B L L <-BICOL <#SWAP

550 CONTINUE

575 CONTINUE

600 IF M .LT. 0.0 < RETURN

C INTERCAMBIA COLUMNAS

DO 710 I#1,N

IN#I-1

IF IN#I < .EQ. IN#I < GO TO 710

IRCW#IN#I <

ICOL#IN#I <

DO 705 K#1,N

SWAP#AK,IRWC

AK,IRWC#AK,ICOL <

AK,ICOL <#SWAP

705 CONTINUE

710 CONTINUE

740 RETURN

C BANDERA DE SINGULARIDAD

JUNE 78<

MATINV

05/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

750 ISING#1+N-I
GU TO 600
END

EFFECT*NAME#MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT#75< SIZE#MAX< AUTODBL#NONE<

EFFECT*SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF 1

SOURCE STATEMENTS # 72, PROGRAM SIZE # 2124, SUBPROGRAM NAME #MATINV

NO DIAGNOSTICS GENERATED

* COMPILATION *****

412K BYTES OF CORE NOT USE

JUNE 78<

05/360 FORTRAN H EXTENDED

DATE 84.227/1

IONS OBJECT,NODECK,NOLIST,OPT30<

EFFECT NAME\$MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT\$75< SIZE\$MAX< AUTODBL\$NONE<
SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF 1

```

SUBROUTINE DEL $N,0<
COMMON/SLVE/IV$30<,TOL$20<,NR$55,2<,BT$5<,KN$120<,X$121<,C$121<,
1 KL$26<,NA$25,2<,A$55,121<,PIE$65<,V1$65<,V2$65<,V3$65<,V4$65<,
2 XMF$120<,X1$121<,X2$121<,X3$121<,XBAR$25<,X$65,65<
EQUIVALENCE IV$1<,X<,IV$2<,MEND<,TIV$3<,NCOMPC<,TIV$4<,N,NTOT<,
1 TIV$5<,NIT<,TIV$6<,NGT<,TIV$7<,PE<,TIV$8<,ITER<,TIV$9<,ITMAX<,
2 TIV$10<,ERROR<,TIV$11<,LASTCP<,TIV$12<,KEC
DIMENSION X$121<,A$65<
DO 20 J=1,N
  WWW=0
DO 10 I=1,M
  IFZ$1,J<,NE.0.0< WWW=AXI,J<*$Q$1<
10 CONTINUE
  W$J<WWW
20 CONTINUE
RETURN
END

```

EFFECT NAME\$MAIN< NOOPTIMIZE LINECOUNT\$75< SIZE\$MAX< AUTODBL\$NONE<
EFFECT SOURCE EBCDIC NOLIST NODECK OBJECT NOMAP NOFORMAT NOGOSTMT NOXREF ALC NOANSF 1

SOURCE STATEMENTS # 14, PROGRAM SIZE # 512, SUBPROGRAM NAME # DEL

NO DIAGNOSTICS GENERATED

COMPILATION ***** 420K BYTES OF CORE NOT USE

BIBLIOGRAFIA

- 1.- AVERY, L.
A NUMERICAL METHOD FOR FINDING THE CONCENTRATIONS OF
CHEMICALS IN EQUILIBRIUM
J. CHEM. PHYS. , 76(6) : 3242 (1982).
- 2.- AVRIEL, M & D. J. WILDE
OPTIMAL CONDENSER DESIGN BY GEOMETRIC PROGRAMMING.
IND. ENG. CHEM. , PROC. DES. DEV. 6 : 256 (1967).
- 3.- BALZHISER, R. E. , M. R. SAMUELS & J. D. ELIASSEN.
CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS.
PRENTICE-HALL , ENGLEWOOD CLIFFS , N. J. ,(1972).
- 4.- BEEGLE , B. L. , M. MODELL & R. C. REID.
LEGRENDE TRANSFORMS AND THEIR APPLICATION IN THERMODYNAMICS.
A. I. CH. E. J. , 20 (6) : 1194 (1974).
- 5.- BEEGLE , B. L. , M. MODELL & R. C. REID.
THERMODYNAMICS STABILITY CRITERION FOR PURE SUBSTANCES
AND MIXTURES.
A. I. CH. E. J. , 20 (6) : 1200 (1974).
- 6.- BIGELOW , J. H. , J. C. DE HAVEN & N. Z. SHAPIRO.
CHEMICAL EQUILIBRIUM PROBLEMS WITH UNBOUNDED CONSTRAINT SETS.
S. I. A. M. J. APPL. MATH. , 18(4) : 768 (1970).
- 7.- BIGELOW , J. H. & N. Z. SHAPIRO.
OPTIMIZATION OF PROBLEMS WITH LARGE PARAMETERS.
S. I. A. M. J. APPL. MATH. , 24(2) : 152 (1973).
- 8.- BIGELOW , J. H. & N. Z. SHAPIRO.
IMPLICIT FUNCTION THEOREMS FOR MATHEMATICAL PROGRAMMING
AND FOR SYSTEMS OF INEQUALITIES.
MATHEMATICAL PROGRAMMING , 6 (2) : 141 (1974).

- 9.- BISWAS , A. K. & W. J. DAVENPORT.
EXTRACTIVE METALLURGY OF COPPER.
PERGAMON INTERNATIONAL LIBRARY, PERGAMON PRESS, OXFORD,
NEW YORK, 1980.
- 10.- BJORNBOOM , P. H.
THE INDEPENDENT REACTION IN CALCUTATIONS OF COMPLEX CHEMI-
CAL EQUILIBRIA.
IND. ENG. CHEM. , FUNDAM. , 14(2) : 102 (1975).
- 11.- BJORNBOOM , P. H.
THE RELATION BETWEEN THE REACTION MECHANISMS AND THE STOI-
CHIOMETRIC BEHAVIOR OF CHEMICAL REACTIONS.
A. I. CH. E. J. , 23(3) : 285 (1977).
- 12.- BORROUGHS , B7700/B6700 SYSTEMS.
'TEMPO' MATHEMATICAL PROGRAMMING SYSTEMS
USER'S MANUAL.
BORROUGHS CORP. , DETROIT, MICHIGAN , 1975.
- 13.- BRADHAM , G. B. , L. R. BENNETT , J. C. DE HAVEN ,
E. C. DELAND , J. B. MALONEY & M. B. WOLF.
ISOTOPE DILUTION AND THERMODYNAMICS IN STUDY OF INTER-
COMPARTMENTAL BODY FLUID EXCHANGE.
SURG. GYNEC. OBSTET. , 119 : 1062 (1964).
- 14.- BUTTS , ALLISON.
COPPER.
REINHOLD PUBLISHING CORP. MONOGRAPH SERIES 122,
NEW YORK , 1954.
- 15.- CALLEN , H. B.
THERMODYNAMICS.
JOHN WILEY AND SONS INC. , 1960.
- 16.- COOPER , L & D. STEINBERG.
INTRODUCTION TO METHODS OF OPTIMIZATION.
W. B. SAUNDERS CO. 1970.

- 17.- DANTZIG, G. B.
LINEAR PROGRAMMING AND EXTENSIONS.
PRINCETON UNIVERSITY PRESS, PRINCETON, 1963
- 18.- DANTZIG, G. B. & J. C. DE HAVEN.
ON THE REDUCTION OF CERTAIN MULTIPLICATIVE CHEMICAL
EQUILIBRIUM SYSTEMS TO MATHEMATICALLY EQUIVALENT ADDITIVE
SYSTEMS.
J. CHEM. PHYS., 36(10) : 2620(1962).
- 19.- DANTZIG, G. B. , S. M. JOHNSON & W. B. WHITE.
A LINEAR PROGRAMMING APPROACH TO THE CHEMICAL EQUILI-
BRUM PROBLEM.
MANAGEMENT SCI. 5(1) : 38(1958).
- 20.- DE HAVEN , J.C.
PREREQUISITES FOR CHEMICAL THERMODYNAMICS MODELS OF
LIVING SYSTEMS.
THE RAND CORPORATION, RM-5691-PR, STA. MONICA, CALIF.
1968.
- 21.- DE HAVEN , J.C. , N. S. ASSALI , E. C. DELAND & W. MANSON.
PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF PLACENTAL TRANSFER.
THE RAND CORPORATION, P-2565, STA. MONICA, CALIF. 1962.
- 22.- DE HAVEN & E. C. DELAND
REACTIONS OF HEMOGLOBINA AND STEADY STATES IN THE HUMAN
RESPIRATORY SYSTEM : AN USING MATHEMATICAL MODELS AND AN
ELECTRONIC COMPUTER.
THE RAND CORPORATION, RM-3212, STA. MONICA, CALIF. 1962.
- 23.- DE HAVEN , J. C. & N. Z. SHAPIRO
ON THE CONTROL OF URINE FORMATION.
NEPHRON, 4(1967), SUPPLEMENT, 59 PP.
- 24.- DELAND , E. C. & H. D. WOLF.
NEW METOHD FOR SIMULATION OF MULTICOMPONENT DISTILLATION.
IND. ENG. CHEM. , PROCESS DES. DEV. 3(2) : 100(1964).

- 25.- DENBIGH, K. D.
PRINCIPLES OF CHEMICAL EQUILIBRIUM. 3TH EDITION.
UNIVERSITY PRESS, CAMBRIDGE, 1971.
- 26.- DURRIN , R. J. , E. L. PETERSON & ZENER.
GEOMETRIC PROGRAMMING.
JOHN WILEY, NEW YORK, 1967.
- 27.- FIACCO & MCCORMICK.
NOLINEAR PROGRAMING SEQUENTIAL UNSCONSTRAINED MINIMIZATION
TECHNIQUES.
JOHN WILEY AND SONS INC. , NEW YORK, 1967.
- 28.- GAUTAM, R. & W. D. SEIDER.
COMPUTATION OF PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM
PARTS I-III.
A. I. CH. E. J. , 25(6) : 991-1015(1979).
- 29.- GEORGE, B. , L. P. BROWN , C. H. FARMER , P. RUTHOLD &
F. S. MANNING.
COMPUTATION OF MULTICOMPONENT MULTIPHASE EQUILIBRIUM.
IND. ENG. CHE. , PROCESS DES. DEV. 15(3) : 372(1976).
- 30.- GROSSMAN, I. E. & SANTIBARÉS, J.
APPLICATIONS OF MIXED-INTEGGER LINEAR PROGRAMMING IN
PROCESS SYNTHESIS.
COMP. CHEM. ENG. , 4 : 205(1980).
- 31.- HIMMELBLAU, D. M.
APPLIED LINEAR PROGRAMMING.
MC GRAW-HILL BOOK COMPANY, 1972.
- 32.- ITHARA, S. & L. I. STIEL.
OPTIMAL DESIGN OF MULTIPLE EFFECT EVAPORATORS WITH
VAPOR BLEED STREAMS.
IND. ENG. CHEM. PROC. DES. DEV. 7 : 6(1968).

- 33.- JAUFRED, F. J. Y A. B. MORONA.
METODOS DE OPTIMIZACION.
ED. REPRESENTACIONES Y SERVICIOS DE INGENIERIA, S. A.
- 34.- KANDINER, H. J. & S. R. BRINKLEY JR.
CALCULATIONS OF COMPLEX EQUILIBRIUM RELATIONS.
IND. ENG. CHEM. 42(5) : 850(1950).
- 35.- KILKAS, A. C. & H. P. HUTCHINSON.
PROCESS OPTIMIZATION USING LINEAR MODELS.
COMP. CHEM ENG. 4 : 39(1980).
- 36.- KOMATSU, S.
APPLICATION OF LINEARIZATION TO A DEALKILATION PLANT.
IND. ENG. CHEM. 60(2) : 36(1968).
- 37.- MA, Y. M. & C. W. SHIPMAN.
ON THE COMPUTATION OF COMPLEX EQUILIBRIA.
A. I. CH. E. J. 18(2) : 299(1972).
- 38.- MALONEY, J. V. JR. , J. C. DE HAVEN , E. C. DELAND &
G. B. BRADHAM.
ANALYSIS OF CHEMICAL CONSTITUENTS OF BLOOD BY DIGITAL
COMPUTER.
THE RAND CORPORATION, RM-354-PR, STA. MONICA, CALIF. 1963.
- 39.- PARK, D. J. M.
NUMERICAL METHODS FOR SOLVING THE CHEMICAL MASS ACTION
EQUILIBRIUM PROBLEM.
J. CHEM. PHYS. 65(8) : 3085(1976).
- 40.- PEHLKE, R. D.
UNITARY PROCESS OF EXTRACTIVE METALLURGY.
ED. ELSEVIER, NEW YORK, 1973.
- 41.- RAY W. H & J. SZEKELY.
PROCESS OPTIMIZATION.
J. WILEY AND SONS, N. Y. 1973.

- 42.- ROSENQUIST, TERKEL.
PRINCIPLES OF EXTRACTIVE METALLURGY.
MC GRAW-HILL BOOK COMPANY, N. Y. 1974.
- 43.- ROTHMAN, S. N.
ETHYLENE PLANT OPTIMIZATION.
CHEM. ENG. PROG. 66(6) : 37(1970).
- 44.- SHAPIRO N. Z.
A GENERALIZED TECHNIQUE FOR ELIMINATING SPECIES IN COMPLEX
CHEMICAL EQUILIBRIUM CALCULATIONS.
S. I. A. M. J. APPL. MATH. 17(5) : 960(1969).
- 45.- SHAPIRO N. Z. & L. S. SHAPLEY.
MASS ACTION LAWS AND THE FREE ENERGY FUNCTION.
S. I. A. M. J. APPL. MATH. 13(2) : 353(1965).
- 46.- SHAPIRO N. Z. & L. S. SHAPLEY.
ON MEMBRANE EQUILIBRIA.
S. I. A. M. J. APPL. MATH. , 16(5) : 899(1968).
- 47.- SLATTERY, J. C.
LIMITING CRITERIA FOR INTRINSICALLY STABLE EQUILIBRIUM IN
MULTIPHASE, MULTICOMPONENT SYSTEMS.
A. I. CH. E. J. , 23(3) : 275(1977).
- 48.- SMITH, W. R.
THE COMPUTATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN COMPLEX SYSTEMS.
IND. ENG. CHEM. FUNDAM. , 19(1) : 1(1980).
- 49.- VAN ZEGGEREN, F. & S.H. STOREY.
THE COMPUTATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA.
UNIVERSITY PRESS, CAMBRIDGE, ENGLAND, 1970.
- 50.- WARGA, J.
A CONVERGENT PROCEDURE FOR SOLVING THE THERMOCHEMICAL
EQUILIBRIUM PROBLEM.
S. I. A. M. J. APPL. MATH. 11(3) : 594(1963).

- 51.- WHITE, M. B. , S. M. JOHNSON & G. B. DANTZIG.
CHEMICAL EQUILIBRIUM IN COMPLEX MIXTURES.
J. CHEM. PHYS. 28(5) : 751(1958).
- 52.- WHITE, C. W. III, & W. D. SEIDER.
COMPUTATION OF PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM; PART IV.
A. I. CH. E. J. 27(3) : 466(1981).
- 53.- WHITWELL, J. C. & S. R. DARTT.
INDEPENDENT REACTIONS IN THE PRESENCE OF ISOMERS.
A. I. CH. E. J. 19(6) : 1114(1973).
- 54.- ZELEZNIK, F. J. & S. GORDON.
CALCULATION OF COMPLEX EQUILIBRIA.
IND. ENG. CHEM. 60(6) : 27(1968).