

71
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"CALCULO DEL EQUILIBRIO FISICO Y QUIMICO
SIMULTANEO PARA LA REACCION DE
ISOMERIZACION DE PARAFINAS C5 Y C6
MEDIANTE MINIMIZACION DE LA ENERGIA
DE GIBBS."

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
GABRIEL GATICA DIAZ ESCOBAR



MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

261538



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.

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Ramírez Solís Jorge F.
Vocal	Prof. Chirinos Flores Reyes Casimiro
Secretario	Prof. Galicia García Roberto
1º Suplente	Prof. Nuñez Alba Jorge
2º Suplente	Prof. Gutiérrez Gómez José Ezequiel

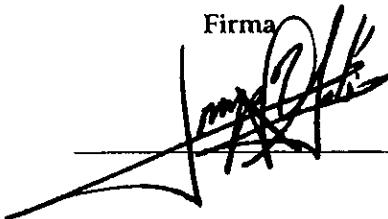
Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis, Facultad de Química. UNAM

Asesor

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

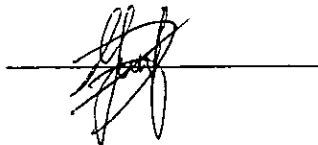
Firma

A handwritten signature in black ink, written over a horizontal line. The signature is stylized and appears to be 'Jorge F. Ramírez Solís'.

Sustentante

Gabriel Gatica Díaz Escobar

Firma

A handwritten signature in black ink, written over a horizontal line. The signature is stylized and appears to be 'Gabriel Gatica Díaz Escobar'.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres **Mario** y **Edith**, por darme todo su apoyo y comprensión siempre.

Al Dr. **Jorge Ramírez Solís**, por haberme permitido realizar esta Tesis bajo su supervisión y por haberme aceptado como parte de la UNICAT.

A mi abuela **Josefina** cuyo apoyo y sabios consejos han hecho de éste un mejor trabajo.

A **Adriana**, por ser mi hermana.

A la familia Méndez Capdeville. ¡Gracias por todo **Mildred!**

A la Ing. **Perla Castillo**, al M.C. **Luis Cedeño**, a la Dra. **Tatiana Klimova** y al M.C. **Rogelio Cuevas**, así como a **Aida**, **Yadira** y **Rodolfo** quienes amablemente me aconsejaron y ayudaron a resolver todos los problemas que se presentaron al realizar este trabajo.

A todos los demás miembros que conforman la UNICAT por haber hecho que el trabajo no fuera tan tedioso.

A la Facultad de **Química** que me brindó la oportunidad de entender esta profesión.

NO TE SALVES

*No te quedes inmóvil
al borde del camino
no congeles el júbilo
no quieras con desgana
no te salves ahora
ni nunca*

*no te salves
no te llenes de calma*

*no reserves del mundo
sólo un rincón tranquilo
no dejes caer los
párpados
pesados como juicios*

*no te quedes sin labios
no te duermas sin
sueño
no te pienses sin sangre
no te juzgues sin
tiempo*

pero si
pese a todo
*no puedes evitarlo
y congelas el júbilo
y quieres con desgana
y te salvas ahora
y te llenas de calma
y reservas del mundo
sólo un rincón tranquilo
y dejas caer los
párpados
pesados como juicios
y te secas sin labios
y te duermes sin sueño
y te piensas sin sangre
y te juzgas sin tiempo
y te quedas inmóvil
al borde del camino
y te salvas*

*entonces
no te quedes conmigo*

M. Benzdeti

RESUMEN

El presente trabajo consiste en llevar a cabo un análisis del comportamiento del equilibrio de la reacción de isomerización de hidrocarburos saturados con 5 y 6 carbonos (parafinas C_5 y C_6) al modificar algunos parámetros como son la temperatura, la presión, o las moles de compuestos inertes presentes, entre otros. Se eligió este sistema ya que la isomerización de parafinas ligeras es esencial para la producción de gasolina de alto octanaje, proceso muy importante hoy día. Con el fin de analizar el equilibrio de este y otros sistemas se diseñó un programa en lenguaje C++ que calcula el equilibrio químico y físico simultáneos para un sistema de reacciones químicas con n -componentes involucrados, en particular para la reacción de isomerización de parafinas ($C_5 - C_6$).

En cada uno de los sistemas estudiados se desconoce la composición final de la mezcla, por lo que es necesario proponer los compuestos finales esperados basándose en el balance por elementos presentes en los componentes del sistema inicial, y posteriormente comprobar estas suposiciones tomando el valor de la energía de Gibbs obtenido en cada caso hasta llegar al valor mínimo de ésta.

El modelo de cálculo se basa en que en un sistema en el equilibrio la Energía Libre de Gibbs tiende a un mínimo. De este modo, el problema se puede tomar como una minimización de la energía libre de Gibbs sujeta a varias restricciones, es decir:

$$\min G(T, P, n) = \sum n_i \mu_i$$

Sujeto a las siguientes restricciones:

- Restricción del balance de masa (conservación de especies elementales; esto incluye la restricción de balance de cargas para sistemas iónicos) $b_j = \sum a_{ij} n_i$
- Restricción de no negatividad (el número de especies i , n_i es positivo o cero para todo valor de i).
 $n_i \geq 0$

Para la resolución de este tipo de problemas se han probado algoritmos tanto estequiométricos como no estequiométricos, estos últimos utilizan explícitamente las restricciones de abundancia de elementos. Uno de estos algoritmos es el algoritmo RAND (no estequiométrico); el cuál ha probado su eficacia y precisión en los cálculos por lo que se tomó como base en el simulador de esta tesis.

b_j = abundancia de elementos de la especie i

n_i = moles de la especie i

a_{ij} = átomos del elemento j en la especie i

μ_i = potencial químico de la especie i

CONTENIDO GENERAL

<i>RESUMEN</i>	1
<i>CAPÍTULO 1. <u>GENERALIDADES</u></i>	2
<i>CAPÍTULO 2. <u>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</u></i>	38
<i>CAPÍTULO 3. <u>CÁLCULO DEL EQUILIBRIO PARA LA REACCIÓN DE</u></i> <i><u>ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS C5-C6</u></i>	65
<i>CAPÍTULO 4. <u>CONCLUSIONES</u></i>	109
<i>NOMENCLATURA</i>	105
<i>NOMENCLATURA</i>	115
<i>APÉNDICE A. <u>CÁLCULO DEL POTENCIAL QUÍMICO ESTÁNDAR</u></i> <i><u>A PARTIR DE DATOS TERMODINÁMICOS</u></i>	117
<i>APÉNDICE B. <u>LISTADO DEL PROGRAMA DE CÁLCULO</u></i>	119
<i>APÉNDICE C. <u>EJEMPLO DE UN REPORTE DEL CÁLCULO DEL</u></i> <i><u>EQUILIBRIO TERMODINÁMICO</u></i>	121
<i>APÉNDICE D. <u>ALGUNAS PROPIEDADADES DE LOS HIDRO-</u></i> <i><u>CARBUROS PARAFÍNICOS C₅-C₆</u></i>	122
<i>REFERENCIAS.</i>	123

CONTENIDO

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1	3
1 GENERALIDADES	3
1.1 INTRODUCCION	3
1.2 EQUILIBRIO FÍSICO Y QUÍMICO	5
1.2.1 PRINCIPIOS.....	5
1.2.2 EQUILIBRIO FÍSICO.....	7
1.2.2.1 Funciones De Potencial Termodinámico Y Criterios De Equilibrio. La Energia Libre de Gibbs.....	8
1.2.2.2 Equilibrio en sistemas con varias fases.....	10
1.2.2.2.1 El Potencial Químico.....	12
1.2.2.2.2 Definición de fugacidad.....	13
1.2.3 EQUILIBRIO QUÍMICO.....	15
1.2.3.1 Importancia del análisis del equilibrio en las reacciones químicas.....	16
1.2.3.2 Algunas aplicaciones del análisis del equilibrio químico.....	17
1.2.3.3 Cálculo del equilibrio químico.....	18
1.2.4 EQUILIBRIO FÍSICO Y QUÍMICO SIMULTÁNEO.....	19
1.2.4.1 La formulación estequiométrica.....	21
1.2.4.2 La formulación NO estequiométrica.....	22
1.2.4.3 Equivalencia de las dos formulaciones.....	23
1.2.4.4 La No Idealidad en los Cálculos del Equilibrio.....	24
1.3 ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS DE C₅ y C₆	26
1.3.1 ISOMERIZACIÓN.....	26
1.3.1.1 La gasolina y el número de octano.....	29
1.3.2 ISOMERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS PARAFÍNICOS C ₄ -C ₆	30
1.3.2.1 Factores que modifican al proceso de isomerización.....	32
1.3.3 EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE C ₅ - C ₆	34
1.3.3.1 El efecto de la isomerización en el cálculo del equilibrio químico.....	35
1.3.4 LA CATÁLISIS EN LA ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS.....	36

ILUSTRACIONES

<i>Ilustración 1-1. Tipos de Equilibrio</i>	5
<i>Ilustración 1-2. Equilibrio Dinámico entre Fases</i>	6

TABLAS

<i>Tabla 1-1. Relaciones fundamentales de la termodinámica</i>	9
<i>Tabla 1-2. Puntos de ebullición</i>	28
<i>Tabla 1-3. Octanaje de algunos hidrocarburos</i>	29
<i>Tabla 1-4. Entalpías de Reacción de isomerización</i>	32
<i>Tabla 1-5. Influencia de la presión de hidrógeno en la isomerización catalítica de n-hexano</i>	33
<i>Tabla 1-6. Dependencia de la temperatura para el equilibrio de la isomerización de alcanos C₅-C₆</i>	34
<i>Tabla 1-7. Datos del equilibrio de la isomerización de pentanos y hexanos</i>	34

CAPÍTULO 1.

1 GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCION

El objetivo del presente trabajo es el de calcular el equilibrio termodinámico de la reacción de isomerización de hidrocarburos saturados o parafinas que contengan de 5 a 6 carbonos principalmente, y analizar de que forma algunos parámetros como son la temperatura y la presión del sistema o la concentración inicial de los reactivos pueden afectar el curso de este equilibrio.

Se eligió la reacción de isomerización de parafinas que comprenden los pentanos y hexanos ya que esta reacción está tomando una gran importancia en la actualidad. La razón es la siguiente; la isomerización de los alcanos (hidrocarburos saturados) lineales produce una cantidad considerable de alcanos ramificados los cuales son fundamentales para el aumento del número de octano de las gasolinas comerciales.

La producción de gasolinas que cumplan con las especificaciones de una apropiada volatilidad y un elevado número de octano, requiere el uso de hidrocarburos ligeros y pesados. Estos últimos son esencialmente compuestos aromáticos de elevado octanaje obtenidos por reformación catalítica, los cuales tienen que estar compensados en una gasolina terminada por compuestos que impartan la volatilidad requerida para que se tengan, entre otras, buenas características de arranque de motor. Los compuestos que cumplen con estos requisitos son esencialmente las iso-parafinas de 5 y 6 carbonos. Estas parafinas se pueden obtener por fracción, extracción o isomerización. Las dos primeras formas se basan en la eliminación de las parafinas normales de bajo índice de octano; la isomerización, sin embargo, tiene la ventaja de convertir los isómeros de cadena recta en componentes con elevado número de octano, lo que representa un beneficio para el mercado de la gasolina ya que se obtiene una mejora tanto en cantidad como en calidad, además de conseguir un mejor aprovechamiento de los hidrocarburos lineales. De este modo, a mayor octanaje, el rendimiento de la gasolina en los motores de combustión es mejor.

Para lograr la meta planteada se desarrolló un programa de cálculo que obtiene las composiciones al equilibrio de sistemas multicomponentes en fases múltiples. Este programa debe cumplir con las siguientes características:

1. Podrá ser utilizado fácilmente por personas que tengan conocimientos básicos del equilibrio químico y físico.
2. Que sea versátil en el sentido de que el equilibrio químico y físico de una gran variedad de sistemas pueda calcularse sin mucha dificultad.
3. Que sea lo bastante flexible con el fin de que se puedan realizar cambios mínimos en su estructura si se requieren para el cálculo de algún caso en particular.

1.2 EQUILIBRIO FÍSICO Y QUÍMICO

1.2.1 PRINCIPIOS

Se define un cuerpo en **equilibrio** como uno en el cual todas las fuerzas o acciones antagonistas u opositoras son compensadas exactamente (sujetas a las restricciones impuestas por el sistema), de modo que las propiedades macroscópicas del cuerpo no varían con el tiempo. Después de un periodo de tiempo suficiente todos los cuerpos tienden a aproximarse a una posición de equilibrio cuando son **aislados** del ambiente, o medio que les rodea. La condición de equilibrio se presenta de varias maneras:

- **Equilibrio Estable:** El cuerpo siempre retornará a esta condición después que ha sido alejado (o perturbado) de la posición de equilibrio.
- **Equilibrio Metaestable:** Condición en la cual el sistema retornará a su estado original si se le somete a una pequeña perturbación de suficiente magnitud.
- **Equilibrio Inestable:** El sistema no retornará a su condición original si se le somete a una perturbación finita.

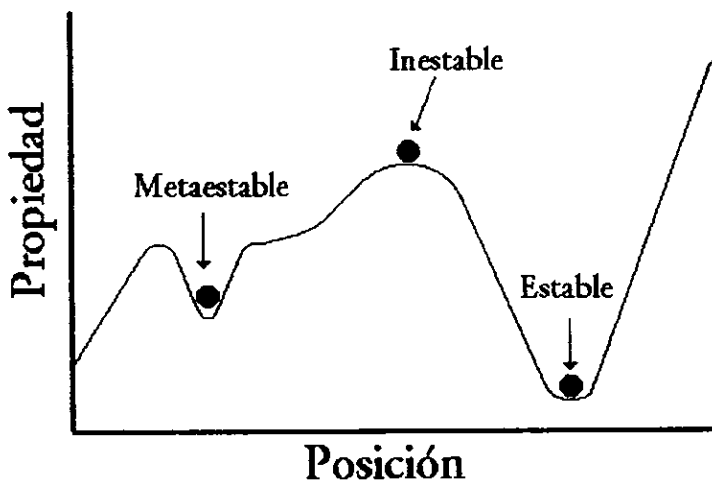


Ilustración 1-1. Tipos de Equilibrio

La Ilustración 1-1 presenta un ejemplo de cada tipo de equilibrio; en esta Ilustración el rótulo posición representa una magnitud espacial, temporal o relativa a otra propiedad, por

ejemplo el tiempo transcurrido al momento de iniciar un proceso, la distancia recorrida por una partícula o un vector de composición, por otro lado Propiedad se refiere a la propiedad que está siendo medida, por ejemplo el estado estacionario en un reactor o propiedades termodinámicas como son la energía libre de Gibbs, la entalpía, etc.

Ya que la mayoría de los sistemas se encuentran en equilibrio estable el resto de las consideraciones realizadas se basarán en esta condición de equilibrio.

Ahora bien, el hecho de que un sistema se encuentre en equilibrio no implica que esta sea una condición estática invariable. Por ejemplo, si analizamos el equilibrio entre vapor y líquido a escala molecular, encontramos movimiento y cambio constantes. Hay moléculas del líquido entrando constantemente a la fase vapor y moléculas del vapor entrando constantemente en la fase líquida (Ilustración 1-2). El equilibrio entre ambas fases no ocurre cuando cesan todos los cambios, sino cuando estos cambios moleculares (o microscópicos) se compensan mutuamente, de modo que las propiedades macroscópicas (del conjunto) permanecen inalteradas. Visto en este contexto más amplio, el equilibrio es un proceso dinámico en escala microscópica, aun cuando lo tratemos como una condición estática en términos macroscópicos.

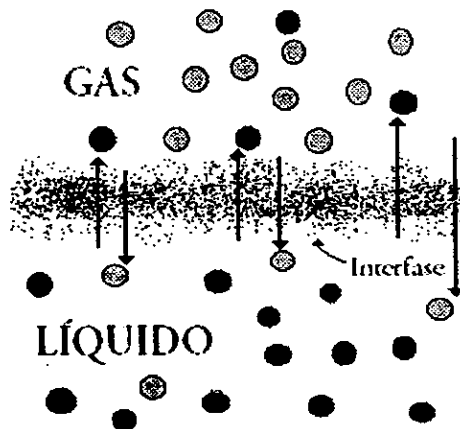


Ilustración 1-2. Equilibrio Dinámico entre Fases

En términos macroscópicos, la condición de equilibrio requiere que todos los potenciales de energía, tales como temperatura y presión sean uniformes en todo el sistema. Si esto no

fuera cierto, ocurrirían flujos de energía que teóricamente podrían ser usados para producir trabajo, canalizando el flujo a través de una máquina ideal. Así pues un sistema en equilibrio (con sí mismo) puede ser descrito como uno desde el cual no se puede derivar, o extraer, ningún trabajo si se comunican dos partes cualesquiera del sistema a través de una máquina ideal.

El proceso mediante el cual un sistema aislado alcanza el estado de equilibrio es un proceso irreversible. Un *proceso irreversible* es aquel que ocurre de una manera tal que tanto el sistema como el medio exterior no pueden ser devueltos a sus estados originales respectivos. El proceso contrario llamado *proceso reversible*, en el que el sistema se aleja del estado de equilibrio por sí solo, es imposible.

Un *sistema* termodinámico puede consistir de cualquier elemento de espacio o de materia específicamente apartado para su estudio, mientras que por ambiente, o medio circundante, se entiende la porción restante del universo. Un sistema al cual no se le permite intercambiar masa con el ambiente, es denominado *sistema cerrado*, en tanto que un sistema que intercambia masa con el ambiente es llamado *sistema abierto*. Un sistema que no intercambia ni materia ni energía (como calor o trabajo) con el medio ambiente se conoce como *sistema aislado*. Las consideraciones que se toman en este trabajo implican que los sistemas bajo estudio sean siempre sistemas aislados.

1.2.2 EQUILIBRIO FÍSICO

Un sistema puede constar de una o más fases. Se define una fase como un estado material completamente homogéneo y uniforme. (En realidad esta definición sólo aplica en sistemas al equilibrio, sin embargo aquí sólo se tratarán fases al equilibrio).

Hay equilibrio en un sistema si cualquiera de las tres afirmaciones siguientes es cierta:

1. La entropía del sistema es máxima, sujeta a las restricciones de energía interna y volumen constantes.
2. No existen diferencias de potencial (P , T , μ , etc.) dentro del sistema.
3. El sistema no es capaz de producir trabajo cuando está aislado de sus alrededores, en otras palabras, es imposible obtener trabajo de una máquina que opere reversiblemente entre el sistema y su ambiente.

Aunque estos criterios son útiles, no son suficientemente cuantitativos como para poder describir equilibrios de fase y químicos. Por los criterios anteriores es evidente que se requiere que la temperatura y la presión del sistema sean iguales a las del ambiente y que no haya gradientes de temperatura dentro del sistema. Más aún, si no hay barreras o restricciones que limiten la transferencia de especies químicas de una parte del sistema a otra, en todos los puntos dentro del sistema en equilibrio deben existir las siguientes condiciones:

La Temperatura (T), la presión (P), los potenciales químicos (μ_i), y las fugacidades (f_i) deben ser necesariamente constantes en todos los puntos dentro del sistema, no pueden cambiar de un punto a otro del sistema. A continuación se deducirán con mayor detalle cada una de estas condiciones, introduciendo primero algunos conceptos requeridos para el caso.

1.2.2.1 Funciones De Potencial Termodinámico Y Criterios De Equilibrio. La Energía Libre de Gibbs.

La segunda ley de la termodinámica proporciona varias funciones potenciales que regulan la dirección de los procesos naturales o espontáneos. La función potencial particular apropiada en una situación dada está definida por la selección de variables termodinámicas, que se consideran como variables independientes por ejemplo la energía molar interna (u), el volumen molar (v), la presión total (P), la entropía molar (s), la temperatura (T), etc. El estado del sistema queda definido al conocer o dar los valores de estas propiedades fundamentales (variables de estado), por tanto, estas funciones se conocen también como funciones de estado. Aunque es perfectamente posible expresar todas las relaciones termodinámicas en función de las propiedades fundamentales u , v , P , s y T , encontramos que ciertas combinaciones de estas variables de estado se presentan tan frecuentemente que es ventajoso definir estas agrupaciones como nuevas funciones termodinámicas de estado.

Entre las funciones de mayor importancia se encuentran la función de entropía, la función de Helmholtz y la función de Gibbs. Para cada una de ellas existe un enunciado de la segunda ley de la termodinámica que incluye tanto el criterio para que se produzca un proceso natural como para su estado final de equilibrio (ver Tabla 1-1).

Para la entropía esta expresión es: $dS_{ad} \geq 0$;

para la función de Helmholtz: $dA_{T,V} \leq 0$,

Ec. 1-2

y para la función de Gibbs: $dG_{T,P} \leq 0$,

Ec. 1-3

En cada caso el símbolo d se refiere a un cambio infinitesimal, y la desigualdad se refiere a un proceso espontáneo y la igualdad al equilibrio. Así por ejemplo en un proceso espontáneo la entropía siempre será positiva y en el equilibrio tenderá a un máximo, mientras que la energía libre de Helmholtz y de Gibbs tienden a un mínimo y son negativas.

Ec. fundamental para un sistema homogéneo	Variables independientes	Restricciones	Condición de equilibrio en un sistema cerrado
$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum \frac{\hat{\mu}_i}{T}dn_i$	U, V, n_i	U, V ctes.	S es máxima
$dU = TdS - PdV + \sum \hat{\mu}_i dn_i$	S, V, n_i	S, V ctes.	U es mínima
$dH = TdS + VdP + \sum \hat{\mu}_i dn_i$	S, P, n_i	S, P ctes.	H es mínima
$dA = -SdT - PdV + \sum \hat{\mu}_i dn_i$	T, V, n_i	T, V ctes.	A es mínima
$dG = -SdT + VdP + \sum \hat{\mu}_i dn_i$	T, P, n_i	T, P ctes.	G es mínima

Tabla 1-1. Relaciones fundamentales de la termodinámica

Uno puede pensar en el equilibrio representado como una minimización de la energía interna U , la entalpía H , la energía libre de Helmholtz A , o la energía libre de Gibbs G , o como una maximización de la entropía S , dependiendo de las restricciones impuestas sobre el sistema. Por ejemplo para un sistema aislado (adiabático) y a volumen constante (U, V, N constantes) el estado de equilibrio es aquel estado donde la entropía es un máximo.

De las tres funciones potenciales mencionadas anteriormente, la más importante, debido a las restricciones de temperatura y presión que son parámetros de fácil medición y control en procesos reales, es la función de Gibbs. De este modo el criterio de minimización de G resulta ser el más práctico. La condición de equilibrio a temperatura (T) y presión (P) constantes es igual que para un sistema aislado.

La energía libre de Gibbs para un sistema donde no hay cambio en el número de moles, por ejemplo un sistema monofásico sin reacción química se puede definir como:

$$G = H - T^* S$$

Ec. 1-4

ó diferenciando la ecuación anterior, como $G = G(T, P)$:

$$dG = -SdT + VdP$$

Ec. 1-5

1.2.2.2 Equilibrio en sistemas con varias fases.

Hasta aquí se ha considerado el caso de sistemas con composición química uniforme y la intervención de dos fases a lo sumo. Es necesario ir más allá de estos casos muy sencillos para poder resolver problemas tales como el equilibrio líquido—vapor entre fracciones de petróleo que podrían contener doce o más componentes. Entre los procesos de separación que se basan en el equilibrio entre dos fases para separar los componentes de una mezcla que incumben a un ingeniero químico, se tienen:

- Destilación [líquido – vapor]
- Extracción [líquido – líquido]
- Lixiviación [líquido – sólido]
- Cristalización [líquido – sólido]
- Absorción [líquido – gas]
- Adsorción [sólido – gas]

Aquí se extenderán las relaciones termodinámicas vistas de modo que se pueda describir sistemas de dos o más componentes químicos de composición variable.

Para toda fase necesariamente se cumple la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$dU^k = T^k dS^k - P^k dV^k + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^k dn_i^k$$

Ec. 1-6

donde k representa cualquier fase.

Como se puntualizó anteriormente, en el equilibrio $dS_{ad} = 0$

Ec. 1-7

Ahora bien, el cambio de la entropía de un sistema bifásico (fases α y β) aislado que no presente reacción química se puede expresar como:

$$dS_{total} = (dS^{\alpha} + dS^{\beta}) > 0$$

Ec. 1-8

$$dS_{total} = \left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} \right) dU^{\alpha} + \left(\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dV^{\alpha} - \sum_{i=1}^{NC} \left(\frac{\hat{\mu}_i^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\hat{\mu}_i^{\beta}}{T^{\beta}} \right) dn_i^{\alpha} > 0$$

Ec. 1-9

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $dS_{ad} = 0$ Ec. 1-7,

esto se logra si el coeficiente de dU^{α} es cero por lo que

$$\left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} \right) = 0 \Rightarrow (T^{\alpha} = T^{\beta})$$

Ec. 1-10

Se tiene el mismo caso para la presión, para que se cumpla que $dS_{ad} = 0$ el coeficiente de dU^{α} debe hacerse cero, por tanto:

$$\left(\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} \right) = 0 \Rightarrow \text{si } (T^{\alpha} = T^{\beta}) \Rightarrow (P^{\alpha} = P^{\beta})$$

Ec. 1-11

Si consideramos un sistema bifásico en el cual hay transferencia de masa de una fase a otra, observamos que la variación de la energía libre en el sistema es la suma de las variaciones en cada fase:

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta}$$

Ec. 1-12

Si tomamos la definición de la energía libre de Gibbs

$$G = H - T^* S$$

Ec. 1-13

La siguiente relación puede derivarse respecto a n_i , a temperatura, presión y n_j constantes, para obtener la correspondiente relación para las propiedades molares parciales:

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T^* \bar{S}_i$$

Ec. 1-14

donde la energía de Gibbs de todo el sistema es igual a la suma del producto de la energía libre de Gibbs molar parcial de cada componente multiplicada por sus respectivas moles

$$G = \sum \bar{G}_i \cdot n_i$$

Ec. 1-15

1.2.2.2.1 El Potencial Químico

El término de \bar{G}_i (energía libre de Gibbs molar parcial) da una idea de la medida del potencial de energía química de un componente por lo que también se le conoce como potencial químico y se denota como: μ_i . Es decir, $\bar{G}_i \equiv \mu_i$. El potencial químico es un potencial que determina el cambio de energía interna asociado con un cambio en la composición. Entonces, el potencial químico es igual a la energía de Gibbs molar parcial.

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$$

Ec. 1-16

Entonces para un sistema multicomponente con T y P constantes, la variación de la energía libre en cada fase es:

$$dG = \sum \mu_i \cdot dn_i$$

Ec. 1-17

Como la energía libre total de Gibbs de un sistema de N compuestos y conteniendo n_i moles de componente i es:

$$G = \sum \mu_i \cdot n_i = \sum \bar{G}_i \cdot n_i = \sum n_i \left[(\bar{G}_i - \underline{G}_i^\circ) + \underline{G}_i^\circ \right]$$

Ec. 1-18

pero

$$\bar{G}_i - \underline{G}_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}$$

Ec. 1-19

de modo que la energía libre total de Gibbs es

$$G = \sum n_i \left[\underline{G}_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right] = \sum n_i \left[\mu_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right]$$

Ec. 1-20

Cuando una muestra está en equilibrio, su potencial químico es uniforme, independientemente de cuántas fases haya presentes.

El razonamiento se desarrolla de la siguiente manera: considérese un sistema en el cual el potencial químico no es uniforme, y supóngase que en un punto su valor es μ^α y en otro μ^β . Cuando una cantidad de sustancia dn se transfiere desde un punto al otro, la función de Gibbs cambia en $-\mu^\alpha dn$ en la primer etapa, y en $+\mu^\beta dn$, en la segunda. El cambio total es, por tanto, $dG = (\mu^\alpha - \mu^\beta)dn$. Si el potencial químico en α es mayor que en β , la transferencia va acompañada de una disminución en la función de Gibbs y por consiguiente, tiene una tendencia espontánea a ocurrir. Sólo si $\mu^\alpha = \mu^\beta$, la función de Gibbs no presenta cambios y sólo entonces el sistema se encuentra en equilibrio interno pues $dG = 0$.

Resumiendo lo anterior:

como

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta$$

Ec. 1-12

por tanto

$$dG = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) * dn_i^\alpha$$

Ec. 1-21

como en el equilibrio G es mínima y no depende de los dn_i elegidos, $dG = 0$ y esto sólo se cumple si: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$.

El análisis es válido tanto para la transferencia de materia entre fases diferentes como cuando se produce entre diferentes ubicaciones en una misma fase. Luego, cuando un líquido y un sólido alcanzan el equilibrio, el potencial químico es el mismo en todo el líquido y en todo el sólido, y a la vez su valor para el sólido coincide con el del líquido.

Recapitulando, para un sistema formado por varias fases $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ las condiciones de equilibrio son:

$$T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = \dots$$

Equilibrio Térmico

$$P^\alpha = P^\beta = P^\gamma = \dots$$

Equilibrio Mecánico

$$\hat{\mu}_1^\alpha = \hat{\mu}_1^\beta = \hat{\mu}_1^\gamma = \dots$$

$$\hat{\mu}_2^\alpha = \hat{\mu}_2^\beta = \hat{\mu}_2^\gamma = \dots$$

⋮

$$\hat{\mu}_N^\alpha = \hat{\mu}_N^\beta = \hat{\mu}_N^\gamma = \dots$$

Equilibrio de Fases

1.2.2.2.2 Definición de fugacidad.

Una de las relaciones de propiedad de la energía libre de Gibbs nos describe que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \Rightarrow dG = VdP \quad \text{a T constante}$$

Ec. 1-22

Si el fluido cumple con la ecuación del estado del gas ideal entonces se puede tomar:

$$V = RT/P$$

Ec. 1-23

$$dG = RT \frac{dP}{P} = RT d \ln P$$

Ec. 1-24

Ahora bien si en la ecuación anterior se introduce un fluido que no obedece la Ec. 1-23, entonces los resultados serían erróneos. Sin embargo, la forma de la Ec. 1-24 es muy útil por lo que con el fin de utilizarla de esta forma para fluidos que no cumplan con la ecuación de gas ideal se define una nueva cantidad, que reemplaza al término de la presión.

Así la ecuación toma la forma:

$$dG = RT \ln f \quad \text{a T constante}$$

Ec. 1-25

En un sistema homogéneo (una fase) la fugacidad \hat{f}_i del componente i en la mezcla se define por la siguiente ecuación:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}$$

Ec. 1-26

en la cual f_i° es la fugacidad del componente i puro, que puede relacionarse como una presión constante de referencia P_o , por ejemplo, 1 atm.

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{P_o}$$

Ec. 1-27

μ_i° es el potencial químico de i puro como gas ideal a T y P_o . En la ecuación anterior todas las cantidades (potenciales químicos y fugacidades) están a la misma temperatura, T.

La condición de equilibrio en términos de la fugacidad es la siguiente:

para la fase α :

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{P^\circ}$$

Ec. 1-28

para la fase β :

$$\hat{\mu}_i^\beta = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i^\beta}{P^\circ}$$

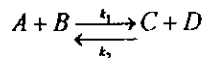
Ec. 1-29

y entonces, cómo $\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta$ entonces $\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta$.

De este modo quedan demostradas cada una de las condiciones a cumplir anteriormente citadas.

1.2.3 EQUILIBRIO QUÍMICO

Sea la reacción:



Donde las velocidades de reacción se expresan como:

$$r_i \propto \prod C_i$$

Ec. 1-30

$$r_1 = k_1[A][B] \quad \text{y} \quad r_2 = k_2[C][D]$$

Ec. 1-31

Durante una reacción química la concentración de los reactivos disminuye con el tiempo; por tanto, la velocidad de la reacción (r_1) también disminuye, y la concentración de los productos va aumentando con el tiempo, así que la velocidad de la reacción inversa (r_2) también aumenta. De tal forma que al ir disminuyendo la velocidad de r_1 e ir aumentando la velocidad de r_2 , llega un momento en el cual se igualan ambas velocidades: $r_1 = r_2$.

Cuando esto ocurre decimos que se ha alcanzado el equilibrio y, aparentemente, no se lleva a cabo ninguna reacción; pero en realidad ambas reacciones están llevándose a cabo a igual velocidad pero en sentido opuesto. A este estado se le llama equilibrio dinámico.

A partir del momento en que se establece el equilibrio, los reactivos y productos no sufrirán variaciones con el tiempo. Esto implica que en un equilibrio químico ya no se producen prácticamente más productos ni se descomponen más reactivos.

Al desplazar un equilibrio, puede aumentar la concentración de los reactivos o de los productos. El desplazamiento de dicho equilibrio se logra con variaciones de temperatura, de presión o de la concentración de una especie, aun de especies inertes. La influencia de estas variables sobre el equilibrio la define el **Principio de Le Chatelier**.

El PRINCIPIO DE Le CHATELIER establece:

"Si se aplica una fuerza a un sistema en equilibrio, prevalecerá la reacción que tiende a anular sus efectos y el equilibrio se desplazará consecuentemente".

La fuerza mencionada será la variación de la temperatura, la presión o concentración.

En ocasiones, la concentración de los productos es tan superior a la de los reactivos no transformados de la mezcla en equilibrio que a todos los efectos prácticos la reacción se considera "completa". Ahora bien, para que un sistema con reacción química esté en equilibrio no es necesario que la concentración de reactivos sea cero, en muchos casos importantes, la mezcla en equilibrio contiene concentraciones significativas tanto de reactivos como de productos.

1.2.3.1 Importancia del análisis del equilibrio en las reacciones químicas.

La importancia del análisis del equilibrio en la reacción química se debe a que el equilibrio es un modelo útil para describir el estado de un sistema real. Como ejemplos podemos citar:

- 1. El modelo de equilibrio puede ser útil cuando las velocidades (de reacción o de transferencia de masa) son relativamente rápidas. Este tiende a ser el caso cuando la temperatura es bastante alta, como en el motor de un cohete o cuando la actividad catalítica es elevada, por ejemplo en un convertidor de SO_2 . Las interferencias de la química analítica en la que intervienen las especies iónicas también se basan en este modelo.*
- 2. El modelo de equilibrio puede ser útil en un sentido positivo como estado de referencia al cual se aplican las consideraciones de velocidad; es el caso de la conversión máxima en un reactor químico.*

3. *El modelo de equilibrio puede ser útil en un sentido negativo como sería el pronosticar una conversión demasiado baja o un rendimiento muy pobre, o en evitar el equilibrio en relación a ciertas especies no deseadas.*

4. *El modelo de equilibrio puede ser útil como guía para seleccionar las condiciones del proceso, incluyendo la evaluación de un catalizador, particularmente en conjunción de los efectos de las condiciones cambiantes.*

La utilidad del modelo de equilibrio normalmente disminuirá en favor de un modelo cinético cuando las velocidades sean relativamente bajas. Es por eso que un modelo de equilibrio en partículas puede provocar desviaciones, si esto es lo que sucede en el sistema real.

1.2.3.2 Algunas aplicaciones del análisis del equilibrio químico.

Entre otras muchas aplicaciones que puede tener el conocer acertadamente el equilibrio químico de un sistema, los que más interesan en el presente caso son los siguientes dos:

1. **CINÉTICA QUÍMICA.** El concepto de equilibrio impone una restricción en forma de una ley de velocidad, siempre que se considera que una velocidad de reacción neta es la diferencia entre las velocidades de la reacción directa e inversa. En los mecanismos de reacción con frecuencia se postula el equilibrio como una reacción relativamente rápida y su inversa para eliminar la concentración desconocida de un producto intermedio transitorio cuya concentración no interviene en la ley de concentración que se observa.

2. **PROCESOS QUÍMICOS.** En varios de los procesos químicos (por ejemplo la síntesis de amoníaco) el análisis del equilibrio proporciona información respecto a las conversiones máximas posibles, en función de los parámetros del problema y en conjunción con los datos termodinámicos y cinéticos constituye información para el desarrollo de criterios de diseño del reactor. El equilibrio de fases también es utilizado cuando se diseña una torre de destilación y más aún si dentro de la misma se lleva a cabo alguna reacción química.

Dadas estas circunstancias, es de vital importancia poder predecir con exactitud la composición al equilibrio en cualquier tipo de condiciones de reacción. En la industria sería

totalmente inútil construir una planta sofisticada si la reacción total tuviera una tendencia a desplazarse en el sentido incorrecto.

1.2.3.3 Cálculo del equilibrio químico

La ecuación estequiométrica de una sola reacción se puede escribir como:

$$\sum_{i=1}^{NC} v_i * n_i = 0$$

Ec. 1-32

Cuando tenemos varias reacciones químicas ocurriendo simultáneamente, debemos escribir una ecuación separada para cada una de ellas.

$$\sum_{i=1}^{NC} v_{ji} * n_i = 0 \quad j = 1..NR$$

Ec. 1-33

donde

n_i = i-ésima especie en la mezcla reaccionante

v_i = coeficiente estequiométrico de la i-ésima especie

v_{ji} = coeficiente estequiométrico de la i-ésima especie en la j-ésima reacción

NC = número de componentes

NR = número de reacciones independientes en consideración

Antes de la década de los 50's, las composiciones en el equilibrio químico se calculaban manualmente resolviendo el siguiente juego de ecuaciones no lineales.

$$\sum_{j=1}^{NR} v_{ji} * G_j = 0$$

Ec. 1-34

siendo que para un sistema multifásico

$$G = \sum_{j=1}^{NC} \sum_{I=1}^{MF} \mu_{ij} * n_{ij}$$

Ec. 1-35

estas ecuaciones se resolvían sujetas a las restricciones impuestas por el balance atómico

$$b_j = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} a_{ij} n_{ik} \quad j = 1..NE$$

Ec. 1-36

La ecuación Ec. 1-37 se obtiene mediante diferenciación de la ecuación Ec. 1-35, respecto al grado de avance de la reacción ξ ,

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 \quad i = 1..NR$$

Ec. 1-37

sabiendo que el número de moles de cada componente se puede expresar en función de este avance de reacción

$$n_j = n_j^o + \sum_{i=1}^{NR} \nu_{ij} \xi_i \quad j = 1..NC$$

Ec. 1-38

A partir de los años 50's, se comenzaron a introducir mejoras en el algoritmo de cálculo anterior, mejorando considerablemente el tiempo de resolución así como el número de reacciones permitidas en cada proceso, incluyéndose también la minimización de la energía de Gibbs como criterio de cálculo en el equilibrio químico y físico simultáneo de sistemas cada vez más grandes y complejos.

1.2.4 EQUILIBRIO FÍSICO Y QUÍMICO SIMULTÁNEO

Cuando se diseñan reactores químicos, columnas de destilación o cualquier otro proceso de separación, muchas veces es necesario calcular el equilibrio químico y de fases de las mezclas resultantes. Se ve pues que el cálculo del equilibrio químico y físico simultáneo es un aspecto sumamente importante en el diseño de procesos. Aún cuando los efectos de la cinética de la reacción evitan que el equilibrio químico se alcance, el cálculo del equilibrio de un sistema da una idea del comportamiento del mismo al mostrar las limitaciones termodinámicas en las conversiones que se esperarían obtener.

Con el fin de resolver este problema se han propuesto muy diversos métodos. En un principio se planteaba el equilibrio químico y físico como un sistema de ecuaciones no lineales, sin embargo estos sistemas tardan en converger y se vuelven demasiado extensos al aumentar el número de componentes involucrados. Por esto se diseñaron nuevos

métodos donde sólo se involucran sistemas lineales, los métodos más recientes involucran la minimización de la energía libre de Gibbs como parte fundamental de la resolución del sistema.

Para que un sistema de una o de fases múltiples se encuentre en equilibrio, G está en un mínimo global sujeto a la restricción del sistema cerrado y a la restricción de no negatividad a las condiciones termodinámicas establecidas (T y P fijos).

En el equilibrio se trata con $dG_{T,P} = 0$. El problema básicamente es expresar G en función de n_i y buscar los valores de n_i que hagan que G tome su valor mínimo, sujeto a las restricciones del sistema,

Visto desde este punto de vista, el problema del cálculo se hace esencialmente matemático, como tal, se puede considerar una optimización (por ejemplo la minimización de la función de la energía libre de Gibbs sujeta a varias restricciones, incluyendo las restricciones de balances de masa), o bien como uno que implique la resolución de un conjunto de ecuaciones algebraicas simultáneas no lineales (producidas por las condiciones matemáticas necesarias para esta minimización). Estos puntos de vista son básicamente equivalentes, aunque las fuentes bibliográficas han producido bastantes errores y argumentos infructuosos cuando apasionadamente proponen uno de estos puntos de vista excluyendo al otro sin realizar un análisis detallado de ambos.

Puesto que las restricciones del balance de masa son lineales en el número de moles de las especies presentes y la función potencial es no lineal en estas variables, cualquier método general de solución necesariamente es iterativo.

Entre otros procedimientos de resolución de este problema es necesario conocer el método de los multiplicadores de Lagrange para la optimización restringida, y el método de Newton-Raphson para resolver sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales.

Se han propuesto dos formulaciones con el fin de resolver este problema de minimización:

1. la formulación estequiométrica en donde la restricción de un sistema cerrado se trata por medio de ecuaciones estequiométricas que dan como resultado esencialmente un problema de minimización sin restricciones, y
2. la formulación no estequiométrica en donde las ecuaciones estequiométricas no se utilizan, sino en su lugar la restricción del sistema cerrado se trata por medio de multiplicadores de Lagrange.

1.2.4.1 La formulación estequiométrica.

Como se ve en la ecuación Ec. 1-38, el número de moles n de cada componente se relaciona a cada grado de conversión de la reacción ξ de las NR ecuaciones estequiométricas, que son las variables independientes.

$$n_j = n_j^0 + \sum_{i=1}^{NR} v_{ij} \xi_i \quad j=1..NC$$

Ec. 1-38

si aplicamos la ecuación anterior a la energía libre de Gibbs, ésta quedará en función de T, P y ξ . Siendo así, G se puede minimizar diferenciándola respecto al grado de avance de la reacción.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{T,P,\xi_{i \neq j}} = \sum_{i=1}^{NC} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq i}} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi_j} \right)_{\xi_{i \neq j}} = 0 \quad j=1..NR$$

Ec. 1-39

De este modo obtenemos un conjunto de NR ecuaciones que al substituir cada una de las parciales de la Ec. 1-39 queda la Ec. 1-41:

$$\sum_{i=1}^{NC} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq i}} = \mu_i \quad \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi_j} \right)_{\xi_{i \neq j}} = v_{ij}$$

Ec. 1-40

$$\sum_{i=1}^{NC} v_{ij} \mu_i = 0 \quad j=1..NR$$

Ec. 1-41

Al introducir las expresiones apropiadas del potencial químico (μ_i) en el sistema de ecuaciones dado por la ecuación anterior, en términos de energía libre y del número de moles, la solución da la composición del sistema al equilibrio.

Un problema que tienen los algoritmos estequiométricos es que no en todos los casos podemos conocer con certeza la estequiometría de cada reacción.

Debido a que los métodos estequiométricos no son totalmente infalibles, sobre todo en los casos donde las especies químicas son distintas a los componentes químicos que reaccionan, se desarrollaron nuevos métodos con los cuales se trata de evitar la divergencia en la solución del equilibrio (*Naphtali; Smith y Missen*).

1.2.4.2 La formulación NO estequiométrica.

El equilibrio termodinámico de un sistema multifásico con NC componentes a temperatura T y a presión P constantes puede obtenerse si se calcula el mínimo de la energía libre de Gibbs G :

$$G(T, P, n_i) = \sum_k \sum_i^{NF \quad NC} n_i^k * \mu_i^k \Rightarrow \min$$

Ec. 1-42

donde μ_k es el potencial químico del componente y en la fase k , n_k es el número de moles del componente y en la fase k . NF es el número de fases y NC el número de componentes. La energía libre de Gibbs se minimiza tomando en cuenta la restricción del balance atómico:

$$\sum_k \sum_i^{NF \quad NC} n_i^k * a_{ij} = b_j \quad j = 1..NE$$

Ec. 1-43

a_{ij} es el número de átomos del elemento k en el componente, b_j es el número total de átomos del elemento j en el sistema (vector de abundancia de elementos), y NE es el número de elementos. El número de fases y la composición x_k de cada una de ellas al equilibrio se desconocen inicialmente

Se tiene así un sistema de ecuaciones restringido. Con el fin de eliminar estas restricciones se utilizan los multiplicadores de Lagrange λ_j , con el cual se obtiene la siguiente función objetivo no restringida:

$$L(T, P, n_i, \lambda_j) = \sum_k \sum_i^{NF \quad NC} n_i^k * \mu_i^k + \sum_j^{NE} \lambda_j \left(\sum_k \sum_i^{NF \quad NC} n_i^k * a_{ij} - b_j \right)$$

Ec. 1-44

que se minimiza usando:

$$\frac{\partial L}{\partial n_i^k} = \mu_i^k - \sum_{j=1}^{NE} a_{ij} * \lambda_j = 0, \quad (n_i^k > 0) \quad i = 1..NC; k = 1..NF$$

Ec. 1-45

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_j} \right)_{n, \lambda_{j+1}} = b_j - \sum_{i=1}^{NC} a_{ij} * n_i^k = 0 \quad j = 1..NE$$

Ec. 1-46

Este sistema proporciona el siguiente conjunto de (NC+NE) ecuaciones en las (NC+NE) incógnitas n y λ .

Para un sistema consistente de una o varias fases multicomponentes [gas, o líquidos] (NC-NS), y cualquier número de fases de especies puras (NS) las ecuaciones anteriores quedan como sigue:

Fase multicomponente: (una ecuación por fase gaseosa y/o líquida)

$$\mu_i^m - \sum_k^{NE} \lambda_k * a_{ik} = 0 \quad i=1..(NC-NS)$$

Ec. 1-47

Fase de especie pura (sólida):

$$\mu_i^o - \sum_k^{NE} \lambda_k * a_{ik} = 0 \quad i=1..S$$

Ec. 1-48

además del balance atómico:

$$\sum_k^{NF} \sum_i^{NC} n_i^k * a_{ij} = b_j \quad j = 1..NE$$

Ec. 1-43

Las ecuaciones anteriores posibilitan el cálculo exacto de cualquier equilibrio químico y de fases¹. Al igual que en la formulación estequiométrica, la solución de estas ecuaciones implica la introducción de una expresión apropiada para μ .

1.2.4.3 Equivalencia de las dos formulaciones.

Al final de los años 50's se había desarrollado una controversia entre los procedimientos caracterizados como "métodos clásicos de constante de equilibrio" (estequiométricos) y los "métodos de minimización directa de energía libre" (no estequiométricos), sin embargo se demostró que ambos cálculos son equivalentes.

Los algoritmos estequiométricos pueden ser motivados por consideraciones de minimización de energía libre como se explicó antes o como expresiones donde se involucran las constantes de equilibrio. La única diferencia entre los algoritmos estequiométricos y los NO estequiométricos es que las variables independientes con que se

¹ En el presente trabajo no se consideran los sistemas iónicos, ni sistemas no ideales aunque con unas ligeras modificaciones a las ecuaciones anteriores se podrían tomar en cuenta.

efectúa la minimización son el conjunto de variables de grado de extensión de la reacción, mientras que en los llamados métodos directos, las restricciones en el balance de masa se manejan por cálculo utilizando los multiplicadores de Lagrange.

La equivalencia de las formulaciones estequiométrica y no estequiométrica se puede demostrar en la siguiente forma:

De la Ec. 1-44, planteamiento no estequiométrico se tiene que

$$\mu_i - \sum_k^{NE} \lambda_k * a_{ik} = 0 \quad i = 1..NC$$

Ec. 1-49

Ahora, comparando con la Ec. 1-41

$$\sum_{i=1}^{NC} v_{ij} \mu_i = 0$$

se tiene

$$\sum_{i=1}^{NC} v_{ij} \mu_i = \sum_{i=1}^{NC} v_{ij} \left(\sum_{k=1}^{NE} a_{ik} \lambda_k \right) = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NE} \lambda_k a_{ik} v_{ij} = \sum_{k=1}^{NE} \lambda_k \sum_{i=1}^{NC} a_{ik} v_{ij} = 0$$

Ec. 1-50

que resulta ser la formulación estequiométrica

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{ik} v_{ij} = 0$$

Ec. 1-51

1.2.4.4 La No Idealidad en los Cálculos del Equilibrio

El problema del equilibrio químico tiene una solución única para el caso de una sola fase, si la solución es ideal. Sin embargo, es posible que se presenten mínimos locales en la función de energía libre de Gibbs cuando más de una fase está presente o la solución es no-ideal. Efectivamente, el problema general del equilibrio en reacciones químicas se complica aun más cuando se deben considerar la no-idealidad de las soluciones así como la formación de múltiples fases. A pesar de que los principios termodinámicos son bien conocidos, los métodos usados para resolver el sistema de ecuaciones y los datos necesarios para la evaluación de las propiedades termodinámicas involucradas varían

enormemente, pudiendo utilizarse para este fin expresiones termodinámicas estadísticas, ecuaciones de estado, etc. Para el presente trabajo no se tomó en cuenta la variación que la no-idealidad podría tener sobre el equilibrio, se consideró que todos los sistemas estudiados eran ideales ya que las condiciones de presión baja y alta temperatura, así como el hecho de que los componentes estudiados eran en su mayoría no-polares lo permitieron. Si se requiere tomar en cuenta esta variación se deben incluir en el potencial químico los coeficientes de actividad.

Por ejemplo para un caso general (fase multicomponente) se debe tomar el potencial químico de esta forma:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T) + \ln(P) + RT \ln \gamma(T, P, n) + RT \ln x_i$$

Ec. 1-52

sin embargo el hecho de incluir en la ecuación los coeficientes de actividad dificulta de sobremanera el cálculo y su convergencia ya que éstos dependen no sólo de la presión y la temperatura (constantes) del sistema, sino también de la composición de todas las especies presentes, la cual varía con cada iteración.

Cuando se considera que el sistema es ideal, el coeficiente de actividad de la ecuación anterior se toma como 1, por lo que su logaritmo se hace cero, quedando la fórmula de potencial químico que se tomará para el resto de los cálculos de este trabajo.

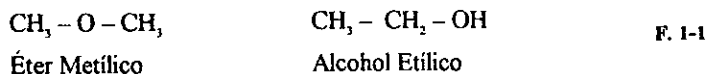
$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T) + \ln(P) + RT \ln x_i$$

Ec. 1-53

1.3 ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS DE C₅ y C₆

1.3.1 ISOMERIZACIÓN

Muchas de las operaciones en las refinerías de petróleo involucran la isomerización de hidrocarburos como parte de la compleja química que se lleva a cabo allí. Las isomerizaciones son conversiones reversibles que llevan al equilibrio termodinámico una mezcla de isómeros. Se llaman isómeros a las sustancias que tienen la misma composición, la misma fórmula molecular (el mismo número y tipo de átomos), difiriendo en por lo menos una propiedad física o química. Por ejemplo, el éter metílico y el etanol son sustancias isoméricas con fórmula condensada C₂H₆O, pero distinto ordenamiento espacial de sus átomos. Sus fórmulas moleculares revelan diferencias:

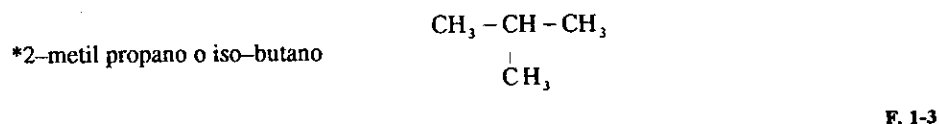
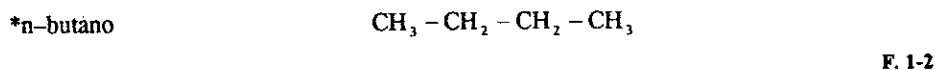


En ambos casos tenemos líquidos volátiles transparentes pero el primero es un anestésico muy potente y el otro un disolvente peligroso.

Este fenómeno se debe a la estructura interna, es decir, a la configuración del esqueleto. Hay tres clases de isómeros principalmente: estructurales, estereoquímicos y conformacionales. En los hidrocarburos aparece frecuentemente el fenómeno de la isomería. La isomerización de los hidrocarburos saturados incluye reacomodos en el esqueleto e isomerizaciones cis y trans de cicloalcanos sustituidos, las isomerizaciones en el esqueleto pueden clasificarse como ramificaciones de cadena, esto es, la transformación de componentes lineales en sus isómeros ramificados, esto se puede dar por un intercambio en sus sustituyentes generalmente de grupos metilo a lo largo de la cadena.

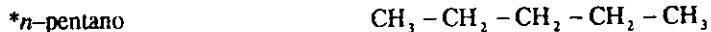
El fenómeno de isomerización tal como se presenta en los hidrocarburos saturados, también llamados parafinas, lleva el nombre de *isomerización de cadena*, para diferenciarlo de otras clases diversas de isomerización (ejemplo: la isomería óptica).

Ejemplos de isómeros:



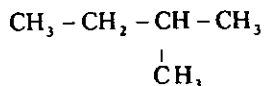
Como se ve en el ejemplo anterior, el 2-metil propano es isómero del n-butano y los dos tienen como fórmula condensada C_4H_{10} .

Isómeros del n-pentano C_5H_{12}



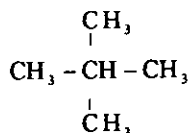
F. 1-4

*2-metil butano o iso-pentano



F. 1-5

*dimetil propano o neo-pentano



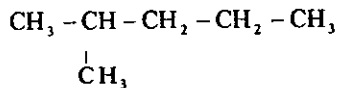
F. 1-6

Isómeros del n-hexano C_6H_{14}



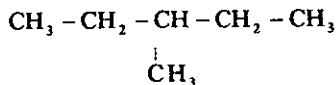
F. 1-7

*2-metil pentano o iso-hexano



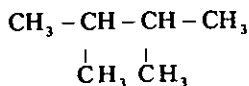
F. 1-8

*3-metil pentano



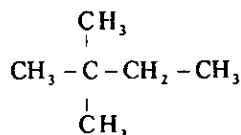
F. 1-9

*2,3-dimetil butano



F. 1-10

*2,2-dimetil butano



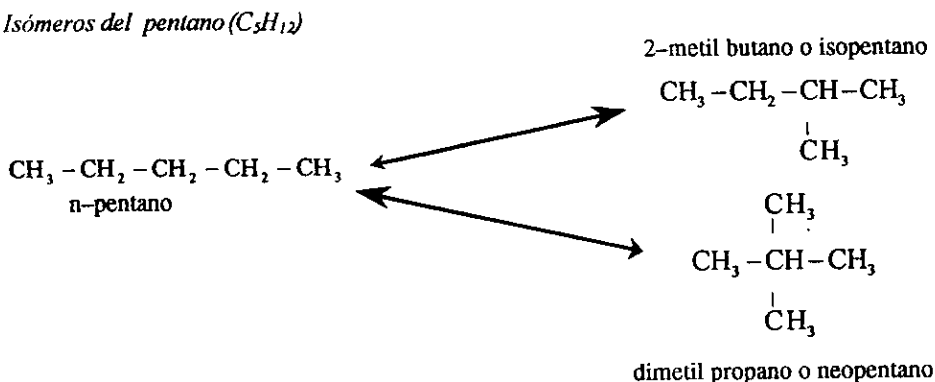
F. 1-11

A pesar de tener la misma composición, los isómeros presentan distintas propiedades entre ellas sus puntos de ebullición como se puede observaren la **Tabla 1-2**, donde se presentan también los puntos de ebullición de los alcanos más pequeños. Nótese la diferencia tan grande que existe en las temperaturas de los isómeros del pentano; mientras que el n-pentano y el iso-pentano se encuentran en un rango muy cercano, el neo-pentano tiene un punto de ebullición muy por debajo de los otros dos.

NOMBRE	Fórmula	Peso Molecular	T. Ebullición (°C)
Metano	CH ₄	16.04	-161.4
Etano	CH ₃ CH ₃	30.7	-88.6
Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44.09	-42.2
n - Butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	58.12	-0.6
2 -Metil propano	(CH ₃) ₂ CHCH ₃	58.12	-10
n - Pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72.15	36.3
2 - Metil butano	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	72.15	27.95
2,2 - Dimetil propano	(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	72.15	9.5
n - Hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86.17	69
2 - Metil pentano	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH ₃	86.17	60.2
2,2 - Dimetil butano	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃	86.17	49.7
3 - Metil pentano	(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	86.17	58
2,3 - Dimetil butano	(CH ₃ CH ₂) ₂ CHCH ₃	86.17	63.2

Tabla 1-2. Puntos de ebullición

Isómeros del pentano (C₅H₁₂)



dimetil propano o neopentano

Un ejemplo de la importancia práctica que tiene la isomerización de hidrocarburos, es la isomerización de cadenas lineales de alcanos a alcanos ramificados con el fin de mejorar el número de octano de las gasolinas.

1.3.1.1 La gasolina y el número de octano

El número de octano es una forma muy común de expresar el poder antidetonante de las naftas. Se puede definir el número de octano como el porcentaje de iso-octano (2,2,4-trimetil-pentano) en una mezcla de iso-octano y n-heptano que iguala la intensidad de detonación del combustible bajo ensayo, cuando ambos combustibles operan en una misma máquina tipo de laboratorio. De forma arbitraria, se ha asignado el octanaje de cero y cien a dos hidrocarburos puros: el n-heptano, que trabaja muy mal en los motores de combustión, y el 2,2,4-trimetil pentano (isómero del octano C_8H_{18}). Cada hidrocarburo tiene un octanaje característico. La mayoría se encuentra entre el cero y el cien, pero hay casos de octanajes negativos (peores que el n-heptano) o mayores a cien (mejores que el 2,2,4-trimetil pentano). Los isómeros lineales tienen el peor octanaje, siendo que al ir aumentando las ramificaciones el octanaje mejora. Así también, los hidrocarburos bencénicos (aromáticos) poseen un octanaje elevado (Tabla 1-3). [V. también Apéndice D].

Hidrocarburo	Índice de Octano
n - pentano	62
n - heptano	0
n - octano	-17
3 - metil heptano	35
2,3 - dimetil hexano	79
2,2,4 - trimetil pentano	100
2,2,3,3 - tetrametil butano	103
benceno	106

Tabla 1-3. Octanaje de algunos hidrocarburos

Como se podrá dar uno cuenta, en la detonancia influye la estructura. Así los hidrocarburos parafínicos de cadena directa, excepto los de peso molecular más bajo tienen el número de octano más bajo y la tendencia a la detonancia aumenta rápidamente con el largo de la cadena. Los hidrocarburos parafínicos de cadena lateral, en oposición a los de cadena

directa, tienen los más altos números de octano. Así tenemos que el heptano normal tiene graduación octánica 0 por lo que tiene poco valor como combustible, mientras que cuando se le modifica la estructura isómera 2,2,3 trimetil-butano, la graduación octánica es superior a 100 octanos.

1.3.2 ISOMERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS PARAFÍNICOS C_4-C_6 .

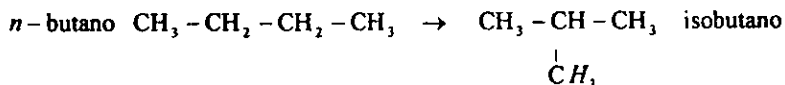
Los procesos de isomerización de hidrocarburos parafínicos C_4-C_6 se desarrollaron para incrementar el número de octano de las gasolinas para los motores de combustión. Este incremento necesario ha dado lugar a un nuevo interés del proceso de isomerización. El proceso de isomerización tuvo inicio durante la Segunda Guerra Mundial como consecuencia de la gran demanda de gasolina para la aviación. Durante estos años muchas tecnologías se desarrollaron para la isomerización de parafinas mediante $HCl-AlCl_3$, en 1936 Ipatieff y Grosse mostraron que el n-butano se isomerizaba a iso-butano al ser expuesto a cloruro de aluminio promovido. El iso-butano, uno de los productos de estos procesos, se alquila con olefinas C_3-C_4 de la refinación o se deshidrogena a iso-butileno. Este último se usa en la alquilación del iso-butileno mismo para producir iso-octano que puede transformarse a alcohol terbutílico (TBA) o terbutil metil éter (MTBE), que son componentes de la mezcla para las gasolinas de alto octano. En contraste, el iso-pentano y los dimetil butanos se mezclan directamente a la gasolina para incrementar su rendimiento. La importancia del iso-butano en la alquilación de alquenos y la posibilidad de convertir n-alcanos con bajos números de octano en alcanos ramificados de alto octanaje para la gasolina ha traído consigo que se invierta en investigación con el fin de obtener información que sea de interés tanto teórico como industrial.

Los problemas de corrosión y las dificultades asociadas al proceso del cloruro de aluminio dieron lugar al desarrollo del proceso de hidroisomerización, aplicando metales nobles en soportes ácidos de alta área superficial en presencia de hidrógeno. Últimamente se están usando zeolitas como catalizadores y otros soportes con mayor acidez (alúmina clorada), los cuales permiten operar a temperaturas más bajas (100 a 200°C). Estos catalizadores se emplean en las tecnologías de isomerización Penex (UOP), Hysomer (Shell), y en el C_7/C_6 Isom (BP). Todos estos se desarrollaron para el proceso de isomerización de los hidrocarburos C_5 o C_6 y sus mezclas, aunque el proceso BP ha sido adaptado también a la

isomerización de butano. La isomerización de butano–isobutano también se lleva a cabo sobre alúmina clorada a bajas temperaturas (proceso Lummus).

.....

Cuando se utiliza cloruro de aluminio como catalizador en la presencia de un promotor o un iniciador para la isomerización del n–butano, el producto es iso–butano acompañado por muy pocos o ningún subproducto. Esta operación se efectúa en presencia de AlCl_3 , a una temperatura de 175°C y 35 atm. de presión.



F. 1-12

El rendimiento de este proceso es de 45 a 55 %. Se recupera el 98% del butano cargado como tal o como iso–butano.

Por otro lado, la isomerización de alcanos de peso molecular mayor produce una gran cantidad de productos ligeros provenientes de la descomposición térmica o craqueo; por ejemplo, el n–pentano produce no solo iso–pentano, sino también butanos y hexanos; del mismo modo, el n–hexano produce no solo metil–pentanos isoméricos, sino también butanos, pentanos, y heptanos. Con alcanos mayores se obtienen pocos isómeros; la principal reacción es el craqueo. En el caso del n–pentano y de alcanos mayores, la isomerización se puede llevar a cabo con pocas reacciones laterales mediante la adición de algunos inhibidores del craqueo como el benceno, iso–butano, el metil–ciclopentano o hidrógeno a presión.

Aunado a la importancia económica que el proceso de isomerización posee, hay que agregar un tópico de gran peso en la actualidad por los problemas de contaminación que se tienen en las grandes ciudades: las cada vez más estrictas normas ambientales sobre emisiones a la atmósfera. Estas consideraciones ambientales, que incluyen la remoción de aditivos de plomo así como de alquenos y aromáticos carcinógenos de la gasolina, incrementan la importancia de la isomerización de proveer a la gasolina de un octanaje adecuado basado solamente en productos parafínicos.

1.3.2.1 Factores que modifican al proceso de isomerización

Las variables que controlan al proceso de isomerización de n-parafinas, básicamente son las siguientes:

1. Temperatura
2. Presión
3. Tiempo de residencia
4. Catalizador

Debido a que en este trabajo sólo se analizará la reacción de isomerización desde el punto de vista del equilibrio termodinámico, la discusión se centrará en los dos primeros puntos anteriores, dejando a un lado el aspecto cinético de la reacción.

1. Temperatura

La influencia de la temperatura sobre el equilibrio termodinámico de los isómeros en las parafinas es notable. La formación de isómeros en el equilibrio se ve afectada en forma desfavorable con temperaturas elevadas. La temperatura óptima para obtener la mejor conversión de n-pentano a i-pentano se encuentra entre 450 y 500°C, ya que de continuar con el calentamiento podemos llegar al rompimiento heterolítico y producir hidrocarburos C_1 a C_4 que son productos secundarios.

Como consecuencia, la formación de isómeros debe ser considerada como una función de la temperatura, esto con el propósito de determinar la conversión límite de n-pentano a i-pentano, dicha conversión límite nos arroja una dato importante ya que será la base de la conversión máxima que se podrá alcanzar.

Las reacciones de isomerización de n-pentano y n-hexano son ligeramente exotérmicas. La siguiente tabla (Tabla 1-4) muestra los valores de la entalpía de reacción para la isomerización de $n-C_5H_{12}$ y $n-C_6H_{14}$.

Reactivo	Producto	$\Delta H^{\circ}298$ [kcal/mol]
$n-C_5H_{12}$	2-metil butano	-1.92
$n-C_5H_{12}$	neo-pentano	-4.67
$n-C_6H_{14}$	2-metil pentano	-1.70
$n-C_6H_{14}$	3-metil pentano	-1.06
$n-C_6H_{14}$	2,2-dimetilbutano	-4.39
$n-C_6H_{14}$	2,3-dimetilbutano	-2.53

Tabla 1-4. Entalpías de Reacción de isomerización

En consecuencia la concentración de productos en el equilibrio se verá afectada en forma desfavorable con temperaturas elevadas, ya que si hay mayor cantidad de energía absorbida por consecuencia habrá mayor cantidad de energía desprendida.

La conversión de hidrocarburos ramificados está limitada por el equilibrio termodinámico y las conversiones más elevadas se obtendrán a bajas temperaturas o de otra forma, mediante recirculación de las parafinas no isomerizadas, para lo cual es necesario efectuar primero la separación de las iso y n-parafinas. La separación de los isómeros iso y normales es una operación costosa; por lo que resalta la ventaja teórica del empleo de condiciones termodinámicamente favorables para el proceso.

2. Presión

Las reacciones de isomerización van acompañadas frecuentemente por reacciones secundarias que provienen de los mismos intermediarios por ejemplo de las de desintegración. Estas reacciones generalmente originan la producción de carbón el cual desactiva el catalizador, ya que éste se deposita en el catalizador y disminuye el área de contacto del mismo. El mejor inhibidor de estas reacciones secundarias es el hidrógeno a presión por lo que los procesos de isomerización se realizan a la presión originada por la mezcla hidrógeno-hidrocarburo.

Para ciertas condiciones de operación dadas existen un intervalo de presiones entre las cuales no se afecta en forma apreciable el proceso de isomerización, sin embargo a valores mayores se produce una disminución en la actividad del catalizador, y valores por abajo del intervalo establecido tienden a incrementar las reacciones de desintegración.

En la Tabla 1-5 se muestran los resultados obtenidos en la isomerización de n-hexano con catalizador de AlCl_3 en un período de 6 h a 80°C utilizando diferentes presiones de hidrógeno. La presión de hidrógeno que debe ser utilizada con objeto de suprimir las reacciones de desintegración, está en función de la temperatura de isomerización que se utilice en el proceso. Las presiones de hidrógeno se determinaron a 20°C .

Presión de H_2 [atm.]	% de i-C ₆ formados	% Hidrocarburos ligeros(*)
25	15 a 17	35 a 38
45	44 a 46	5 a 9
60	16 a 18	0

Tabla 1-5. Influencia de la presión de hidrógeno en la isomerización catalítica de n-hexano

(*)Formados por las reacciones de desintegración (Ref. 17)

1.3.3 EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE C₅ - C₆

Como se explicó anteriormente, la temperatura tiene un efecto pronunciado en el equilibrio de los isómeros de parafinas. Por tanto, la distribución de los isómeros en el equilibrio debe determinarse como función de la temperatura para definir la conversión límite. La formación de isómeros ramificados tiende a llevarse con decrementos pequeños en la temperatura. Se presentan dos tablas con datos sobre el equilibrio de los productos de la isomerización de compuestos parafínicos de C₅ y C₆. Ambas tablas presentan una tendencia de mayor isomerización a menor temperatura como se había mencionado antes. Nótese también que en ninguno de los dos casos se presenta el neo-pentano (2,2-dimetil propano) en la concentración al equilibrio. En primer lugar se presenta una tabla (Tabla 1-6) propuesta por Olah, (Ref. 22). Por otro lado datos obtenidos de las composiciones al equilibrio para el pentano y el hexano obtenidas por Rabo (Ref. 24) se muestran en la Tabla 1-7, los cuales están reportados para temperaturas mayores. Nótese la diferencia marcada entre las composiciones al equilibrio que ambos autores presentan.

Equilibrio a las temperaturas (K) de				
Alcanos	294	373	422	477
<i>Pentanos</i>				
n-Pentano	5	15	22	29
2-Metil butano	95	85	78	71
2,2-Dimetil propano	0	0	0	0
<i>Hexanos</i>				
n-Hexano	4	11	14	17
2-Metil pentano	20	28	34	36
3-Metil pentano	8	13	15	17
2,2-Dimetil butano	57	38	28	21
2,3-Dimetil butano	11	10	9	9

Tabla 1-6. Dependencia de la temperatura para el equilibrio de la isomerización de alcanos C₅-C₆.

	Temp. (K)	Calc.	Experimtl.	Temp. (K)	Calc.	Experimtl.
n-Pentano	623	34	34 ± 0.3%			
iso-pentano		66	66 ± 0.3%			
n-Hexano	603	19	20.3 ± 0.3%	633	21	21.4 ± 0.3%
3-Metil pentano		17	21.5 ± 0.3%		17	22.3 ± 0.3%
2-Metil pentano		32	32.8 ± 0.3%		32	41 ± 0.3%
2,3-Dimetil butano		10	8.8 ± 0.3%		10	
2,2-Dimetil butano		22	16.7 ± 0.3%		20	15.3 ± 0.3%

Tabla 1-7. Datos del equilibrio de la isomerización de pentanos y hexanos

Bajo condiciones apropiadas (catalizador ácido o metálico, tiempos de contacto largos), es posible alcanzar el equilibrio termodinámico de la mezcla de hidrocarburos. Dependerá del sistema que se esté usando, el tiempo que éste tarde en llegar al equilibrio o lo suficientemente cerca del mismo.

1.3.3.1 El efecto de la isomerización en el cálculo del equilibrio químico.

"Si una serie de formas isoméricas es accesible para una sustancia química al equilibrio en un sistema cerrado (a una presión y temperatura dadas), entonces la cantidad relativa de la sustancia presente al equilibrio es mayor que si solo se tuviera una forma accesible de dicha sustancia." (Shapiro)

El teorema anterior puede expresarse matemáticamente como:

$$\sum_i dn_i d\mu_i^\circ \leq 0$$

Ec. 1-54

Si tomamos en cuenta la cita anterior en la reacción de isomerización de pentanos, las implicaciones de la cita anterior son que:

1. la fracción de n-pentano convertido a iso-pentano es **mayor** si los tres isómeros del pentano están presentes, que si sólo uno o dos están presentes en el equilibrio;
2. y viceversa, la fracción de iso-pentano convertido a neo-pentano, es menor si todos los isómeros están presentes en el equilibrio.

La relación (1) aplica a cualquier sistema cerrado al equilibrio, sea éste ideal o no ideal, homogéneo o heterogéneo. Más aún, la cita anterior es independiente de cualquier consideración del número de reacciones en un sistema desde el punto de vista termodinámico o cinético. En general, el efecto de la isomerización en el equilibrio químico es favorecer la presencia de una sustancia que puede presentarse en más de una forma isomérica. Esto es una consecuencia termodinámica de la diferenciación entre isómeros.

Con el fin de reducir el número de ecuaciones a resolverse al calcular las composiciones al equilibrio en sistemas donde intervienen isómeros, cada conjunto de isómeros se agrupan en una nueva especie equivalente I. El potencial químico estándar equivalente se describe como:

$$\mu_i^* = -RT \ln \left(\sum_{k=1}^{NI} \exp \left[-\mu_{i_k}^* / RT \right] \right)$$

Ec. 1-55

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura, $\mu_{i_k}^*$ es el potencial químico estándar del k-ésimo isómero de la sustancia I, y NI es el número de isómeros accesibles de la sustancia I. Esta ecuación es válida cuando los isómeros de I están presentes en una solución ideal, tal que el potencial químico de la sustancia equivalente I sea

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \left(\frac{n_i}{n_i} \right)$$

Ec. 1-56

En la ecuación anterior, n_i es la suma de las moles de la especie isomérica analizada y n_i es el número total de moles en todo el sistema.

Cuando se logra establecer la composición al equilibrio mediante los potenciales químicos equivalentes (μ_i) de cada juego de isómeros, la composición individual de las especies isoméricas presentes se calcula de la siguiente forma:

$$n_{i_k} = n_i * \frac{\exp(-\mu_{i_k}^* / RT)}{\sum_k \exp(-\mu_{i_k}^* / RT)}$$

Ec. 1-57

El resultado anterior (cita y Ec. 1-54) surge debido a que la entropía o la energía libre resultante de mezclar estados distinguibles (isómeros) es menor para la sustancia isomerizada I, un efecto que se incrementa a mediada que el número de isómeros aumenta. Esto sería cierto aún si los isómeros tuvieran los mismos valores de μ_i^* .

1.3.4 LA CATÁLISIS EN LA ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS

Sin duda, la catálisis es un parámetro clave en la industria del petróleo. Cerca del 90% de los procesos químicos industriales incluyen la presencia de un catalizador. Entre ellos por supuesto se encuentra el proceso de isomerización de los cortes ligeros del petróleo que involucran compuestos con cinco y seis carbonos.

Una etapa intermedia en muchas reacciones involucra la adsorción en un catalizador. Tales catalizadores están frecuentemente en forma sólida. Aunque en realidad no toman parte en

la reacción, los catalizadores sirven como promotores, proveyendo en su superficie sitios activos en los cuales las especies reaccionantes pueden combinarse con considerablemente menos dificultad que en la fase fluida misma. El estudio de la cinética de reacciones catalizadas necesita que se preste atención a la conducta de los componentes en, y en la región de, la superficie del catalizador. A menudo se *supone*, por falta de mejor información, que el componente que reacciona, sea reactivo o producto, está en *equilibrio en la fase fluida con el mismo constituyente en el estado adsorbido en la superficie del catalizador*. Tal condición implica la igualdad de las fugacidades parciales entre ambas fases. La validez de tal suposición depende claramente de las velocidades con que las especies reaccionantes pueden llegar a, o salir de, los sitios activos comparadas con la velocidad con que ellas reaccionan en ellos.

Tales consideraciones sobre la cinética de la reacción y los fenómenos catalíticos caen fuera del dominio de la termodinámica del equilibrio por lo cual no se discutirán estos temas en esta tesis.

CONTENIDO

CAPÍTULO 2.

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	39
2.1 INTRODUCCIÓN.....	39
2.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO DE CÁLCULO	41
2.2.1 EL ALGORITMO RAND.....	41
2.2.2 ECUACIONES BÁSICAS PARA EL CÁLCULO.....	42
2.3 VALIDACIÓN DEL MODELO PROPUESTO.....	50
2.3.1 COMBUSTIÓN DE HIDRAZINA.....	50
2.3.2 SISTEMA DE 9 COMPONENTES EN PRESENCIA DE INERTES	53
2.3.3 SISTEMA DE 8 COMPONENTES.....	56
2.3.4 FORMACIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE	59
2.3.5 ALTO HORNO	61

GRÁFICAS

GRÁFICA 2-1. COMBUSTIÓN DE HIDRAZINA	53
GRÁFICA 2-2. DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL DE LOS COMPONENTES. SISTEMA DE 9 COMPONENTES E INERTES	56
GRÁFICA 2-3. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA DE 8 COMPONENTES	58
GRÁFICA 2-4. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO. COMPUESTOS DE AZUFRE	61

TABLAS

TABLA 2-1. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO DE LA COMBUSTIÓN DE HIDRAZINA	51
TABLA 2-2. EFECTO DEL CAMBIO EN EL ESTIMADO INICIAL	53
TABLA 2-3. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO DEL SISTEMA DE 9 COMPONENTES	55
TABLA 2-4. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO DEL SISTEMA DE 8 COMPONENTES	57
TABLA 2-5. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO. FORMACIÓN DE COMPUESTOS SULFURADOS.	60
TABLA 2-6. COMPOSICIÓN ENCONTRADA PARA EL ALTO HORNO (MÍNIMO RESTRINGIDO)	63

CAPÍTULO 2.

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 INTRODUCCIÓN

En prácticamente cualquier situación donde se lleve a cabo una reacción química, es deseable conocer la distribución de productos que se esperaría en el equilibrio termodinámico. La conversión al equilibrio representa el máximo asequible o puede representar una distribución que debe ser evitada a toda costa mediante el uso de catalizadores selectivos o tiempos de contacto cortos.

Cuando a una mezcla química se le deja alcanzar el equilibrio a una T y P dadas, el número de fases NF y su composición final son desconocidas. Gibbs estableció los principios teóricos del equilibrio de fases con reacción química.

El criterio de equilibrio para un sistema a condiciones de temperatura y presión dadas es que G, la energía libre de Gibbs, alcanza su valor mínimo. Para un sistema multifásico, multicomponente, la función de Gibbs está dada por:

$$G = \sum_{j=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NF} \mu_{ji} n_{ji}$$

Ec. 2-1

Matemáticamente, el problema consiste en minimizar la energía libre de Gibbs (Ec. 2-1) sujeta a las restricciones de balance de materia, donde NC es el número de especies químicas, NF es el número de fases mezcladas (vapor, líquido, especies condensadas); las especies condensadas son aquellas que aparecen en una sola fase pura, normalmente son sólidos que no se distribuyen en otras fases. Aparece también n_{ji} que es el número de moles del compuesto j en la fase i, y μ_{ji} que es el potencial químico del compuesto j en la fase i, el cual está dado por

$$\mu_{ji} = \mu_{ji}^{\circ} + RT \ln \frac{\hat{f}_{ji}}{P^{\circ}}$$

Ec. 2-2

generalmente $\hat{f}_{ji} = y_{ji} \phi_{ji} P$ para la fase vapor y $\hat{f}_{ji} = x_{ji} \gamma_{ji} f_{ji}^{\circ}$ para las fases líquidas si se considera no idealidad en la mezcla, y como $\hat{f}_{ji} = y_{ji} P$ para la fase vapor y $\hat{f}_{ji} = x_{ji} f_{ji}^{\circ}$ para las fases líquidas en sistemas ideales.

Cuando se da el equilibrio químico y físico simultáneamente, la energía libre de Gibbs se minimiza sujeta a las siguientes restricciones:

a) Conservación de la masa:

$$\sum_{\alpha} n_i^{\alpha} = n_i \quad i = 1 \dots NC; \quad p = 1 \dots NF \quad \text{Balance por componente}$$

Ec. 2-3

$$b_j = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} a_{ij} n_{ik} \quad j = 1 \dots NE \quad \text{Balance atómico}$$

Ec. 2-4

donde b_j es el número de átomos del elemento j , a_{ij} es el número de átomos del elemento j en el componente i , y NE es el número de elementos.

b) No negatividad: $n_i^{\alpha} \geq 0 \quad \forall i$

Con el procedimiento de minimización de la energía libre, los equilibrios individuales no se toman como tales. En su lugar, se mencionan las posibles especies, y la distribución de estas especies se establece usando alguna técnica matemática que busque el mínimo global de la energía libre del sistema. Este procedimiento matemático no requiere conocimiento previo de la química de los sistemas estudiados, ni requiere estimados iniciales extremadamente precisos, aunque un buen estimado reduce por supuesto el tiempo de cálculo.

El fundamento de la solución de problemas que involucran al equilibrio químico es hasta cierto punto muy simple: se debe encontrar la composición que satisfaga el balance de masa y las especificaciones de presión además de satisfacer todos los equilibrios simultáneos implicados. Así, con el fin de calcular las composiciones al equilibrio de distintas mezclas se han diseñado infinidad de algoritmos basados en el principio mencionado anteriormente. Estos planteamientos matemáticos intentan básicamente resolver las ecuaciones algebraicas no lineales anteriores utilizando distintas herramientas matemáticas dependiendo del punto de vista del autor, por ejemplo se puede considerar al problema como una optimización (minimización) sujeta a varias restricciones, o como un conjunto de ecuaciones no lineales a resolverse simultáneamente. Con el fin de que un método sea adecuado para calcular las composiciones en el equilibrio químico y de fases debe ser lo suficientemente general, veloz y confiable. General o versátil para que pueda

resolver una gran variedad de sistemas sin importar su naturaleza; veloz en el cálculo de una iteración a otra —entre menos iteraciones realice será mejor; y confiable en sus resultados, es decir con un buen grado de precisión y exactitud en los cálculos.

Uno de los algoritmos que ha demostrado tener estas tres cualidades y que debido al manejo matemático que hace de las ecuaciones las simplifica considerablemente sin comprometer la precisión del cálculo es el algoritmo RAND (o BNR). Este algoritmo del tipo no estequiométrico es la base que se tomó para el cálculo del equilibrio de los distintos sistemas involucrados en esta tesis.

2.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO DE CÁLCULO

2.2.1 EL ALGORITMO RAND.

Debido a la naturaleza extremadamente compleja de algunos procesos (por ejemplo el craqueo de etano por medio de vapor de agua), en lugar de describir todas las reacciones competidoras, es posible utilizar un procedimiento descrito originalmente por White, Johnson y Dantzig (1958) para determinar la composición de mezcla que corresponde a la mínima energía libre total de Gibbs de la mezcla reaccionante. Considerando el problema del cálculo del equilibrio como un problema de optimización no lineal, White desarrolló un algoritmo que resolvía el problema "minimizando directamente la energía libre". Él calculó las composiciones al equilibrio usando el método de Newton para minimizar la energía libre de Gibbs de una mezcla de gases ideales. Posteriormente este algoritmo se extendió para incluir fases puras sólidas y una o más fases líquidas o sólidas.

El hecho de que hubieran tomado este problema minimizando directamente la energía de Gibbs, significaba que no se utilizaban ecuaciones o reacciones estequiométricas. Este enfoque causó gran impacto y en la actualidad se encuentra entre los métodos más populares.

Al algoritmo RAND se le conoce también como BNR debido a que independientemente tres personas desarrollaron este algoritmo con variaciones muy leves en el planteamiento de sus ecuaciones. El primero de ellos fue Brinkley (1947), los dos restantes fueron desarrollados por la compañía RAND y por la NASA. Se tiene que los algoritmos RAND y NASA y el propuesto por Brinkley, aunque obtenidos por separado, producen prácticamente idénticas ecuaciones lineales con la misma matriz de coeficientes y, con pequeñas excepciones, utilizan el método de Newton para sus cálculos. Mientras que el algoritmo NASA toma como parámetro el logaritmo natural de la composición, el

algoritmo RAND toma la variable de composición únicamente. Por esto el método en general se conoce como el algoritmo BNR (Brinkley, NASA, RAND), pues Brinkley fue el primero en plantearlo. A pesar de esto el algoritmo RAND es el que se ha impuesto sobre los otros dos.

2.2.2 ECUACIONES BÁSICAS PARA EL CÁLCULO

2.2.2.1 Sistema de una fase y varios componentes

Con el propósito de simplificar los cálculos, el potencial químico de cada componente se puede hacer adimensional al dividirlo entre el factor RT, donde R es la constante de los gases (las unidades dependerán del potencial químico estándar elegido) y T es la temperatura del sistema.

$$\begin{aligned}\mu_i/RT &= \mu_i^o/RT + \ln f_i/f_i^o = \mu_i^o/RT + \ln(x_i P/P^o) = \mu_i^o/RT + \ln P/P^o + \ln x_i = \\ &= \mu_i^o/RT + \ln P + \ln n_i/n_i = \mu_i^*/RT + \ln n_i - \ln n_i \\ \mu_i/RT &= \mu_i^*/RT + \ln n_i - \ln n_i\end{aligned}$$

Ec. 2-5

Ya que el algoritmo RAND pertenece a los del tipo no estequiométrico, la base del desarrollo de este algoritmo serán las ecuaciones que se presentan en el **Capítulo 1, Sección 1.2.4.2**. Estas ecuaciones planteadas de forma que el potencial químico sea adimensional quedan de la siguiente manera:

$$\frac{\mu_i^*}{RT} + \ln n_i - \ln n_i - \sum_{k=1}^{NE} \lambda_k a_{ki} = 0 \quad i = 1..NC$$

Ec. 2-6

donde

$$n_i = \sum_{i=1}^{NC} n_i$$

Ec. 2-7

Sujeto a las restricciones de abundancia de elementos

$$b_k - \sum_{i=1}^{NC} a_{ki} n_i = 0 \quad k = 1..NE$$

Ec. 2-8

La Ec. 2-6 se lineariza respecto a una estimación arbitraria de la solución (n^*, λ^*), esto produce:

$$-\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{NC} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{n^*} \delta n_j^* + \sum_{k=1}^{NE} \alpha_k \delta \lambda_k^* = \frac{\mu_i^*}{RT} - \sum_{k=1}^{NE} \alpha_k \lambda_k^* \quad i=1..NC$$

Ec. 2-9

donde
$$\delta \lambda_k^* = \lambda_k - \lambda_k^*$$

Ec. 2-10

y
$$\delta n_j^* = n_j - n_j^*$$

Ec. 2-11

El asterisco implica que es el valor de la variable a cada iteración. La relación entre n y n^* esta dada por:

$$\sum_{j=1}^{NC} a_{kj} \delta n_j^* = b_k - b_k^* \quad k=1..NE$$

Ec. 2-12

donde

$$b_k^* = \sum_{j=1}^{NC} a_{kj} n_j^* \quad k=1..NE$$

Ec. 2-13

Las ecuaciones 2 y 5 producen un conjunto de (NC+NE) ecuaciones lineales con las incógnitas δn^* y $\delta \lambda^*$. Para obtener la solución de estas ecuaciones se aplica un método de Newton donde los nuevos estimados de cada variable se encuentran resolviendo: -

$$\lambda^{**} = \lambda^* + \omega^* \delta \lambda^*$$

Ec. 2-14

$$n^{**} = n^* + \omega^* \delta n^*$$

Ec. 2-15

Con las nuevas estimaciones se deben resolver las ecuaciones nuevamente hasta alcanzar la convergencia, encontrando así la solución al equilibrio.

Ahora bien con el fin de reducir el número de ecuaciones de (NC+NE) a (NE+1) eliminando las variables δn^* , siempre y cuando el sistema pueda considerarse ideal, se puede aplicar la Ec. 2-5 que puede tomar la forma (Ec. 2-16) de:

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) = \frac{\delta_{ij}}{n_j} - \frac{1}{n_i}$$

Ec. 2-16

aquí δ_{ij} es la delta de Kronecker. Ahora si se sustituye la ecuación anterior en la Ec.2-9 y en la Ec.2-11 se puede obtener explícitamente δn_j^* en términos de λ :

$$\delta n_j^{(*)} = n_j^{(*)} \left(\sum_{k=1}^{NF} a_{jk} \lambda_k + u - \frac{\mu_j^{(*)}}{RT} \right) \quad j = 1..NC$$

Ec. 2-17

donde u está definida por:

$$u = \frac{\sum_{j=1}^{NC} \delta n_j^*}{n_i^*} \equiv \frac{\delta n_i^*}{n_i^*}$$

Ec. 2-18

Como ya se puede calcular directamente δn_j^* , este valor se sustituye en la Ec.2-12, lo que da un conjunto de NE ecuaciones lineales:

$$\sum_{i=1}^{NE} \sum_{k=1}^{NC} a_{ik} a_{jk} n_i^{(*)} \lambda_k - b_j^{(*)} u = \sum_{k=1}^{NC} a_{jk} n_k^{(*)} \frac{\mu_k^{(*)}}{RT} - b_j - b_j^{(*)} \quad j = 1..NE$$

Ec. 2-19

La siguiente ecuación se obtiene si tomamos la Ec.2-12 y se suma la Ec.2-13 hasta j :

$$\sum_{i=1}^{NE} b_i^{(*)} \lambda_i - n_i u = \sum_{k=1}^{NC} n_k^{(*)} \frac{\mu_k^{(*)}}{RT}$$

Ec. 2-20

Las Ecuaciones Ec.2-19 y Ec.2-20 dan un conjunto de (NE + 1) ecuaciones algebraicas no lineales respecto a las variables λ a resolver.

2.2.2.2 Sistema de varias fases y varios componentes

Para el caso general, cuando hay NF_m fases de especies múltiples y NF_p fases de especies puras, las ecuaciones Ec.2-17, Ec.2-19 y Ec.2-20 cambian respectivamente por:

$$\delta n_j^* = n_j^* \left(\sum_{i=1}^{NE} a_{ij} \lambda_i + u_p - \frac{\mu_{jp}^*}{RT} \right) \quad \text{para especies en fases múltiples}$$

$$\delta n_j^* = u_p n_j^* \quad \text{para especies en fases puras}$$

Ec. 2-21

$$\sum_{i=1}^{NE} \sum_{k=1}^{NC} a_{ik} a_{jk} n_k^* \lambda_i + \sum_{p=1}^{NF} b_{jp}^* u_p = \sum_{k=1}^{NC} a_{jk} n_k^* \frac{\mu_k^*}{RT} + b_j - b_j^* \quad j = 1..NE$$

Ec. 2-22

$$\sum_{i=1}^{NE} b_{ip}^* \lambda_i - n_{ip} u_p = \sum_{k=1}^{NC} n_{kp}^* \frac{\mu_{kp}^*}{RT} \quad p = 1..NF$$

Ec. 2-23

Las ecuaciones Ec. 2-22 y Ec. 2-23 dan un juego de (NE+NF) ecuaciones lineales en las (NE+NF) variables λ_i y u_p .

2.2.2.3 Algoritmo de Cálculo

El algoritmo de cálculo para el problema del equilibrio químico y físico simultáneo con el fin de encontrar la composición y número de fases de un sistema multifásico (1 o más fases), multicomponente (2 o más componentes) consiste en resolver primero el sistema de ecuaciones Ec. 2-22 y Ec. 2-23 para obtener los (NE+NF) valores del vector λ y del vector u .

En este trabajo, la resolución del sistema de ecuaciones lineales dado por las ecuaciones arriba mencionadas, se realizó mediante una factorización LU y la posterior inversión de las matrices resultantes utilizando para ello el módulo FACLU de la librería de matrices de IMSL. De este modo se encuentra el vector de NE multiplicadores de Lagrange junto con los NF coeficientes u . Posteriormente con los valores encontrados se calculan cada δn^* por medio de la ecuación Ec. 2-21. Así la nueva estimación del número de moles se calcula mediante la ecuación Ec. 2-15.

$$n^{**} = n^* + \omega^* \delta n^*$$

Ec. 2-15

En esta ecuación n^{**} representa el nuevo vector del número de moles, n^* las estimaciones anteriores, δn^* la diferencia de moles correspondiente a esa iteración y ω el parámetro positivo de etapa. El ciclo anterior se vuelve a repetir tantas veces como sea necesario hasta satisfacer la convergencia escogida. Para el presente caso se eligió que la convergencia fuera $\{ \max \{ \delta n_i^* / n_i^* \} < 1E-6 \}$.

2.2.2.3.1 El parámetro positivo de etapa

La determinación del parámetro positivo de etapa ω es de suma importancia en el cálculo de las nuevas estimaciones del número de moles. Este parámetro se calcula mediante el método del gradiente descendente, una forma de encontrar el valor de este parámetro es ajustando ω para que dé el mínimo G y que evite los valores negativos de n_i . Se ajusta ω entre ω_{\max} (máximo valor de ω tal que toda $n_i \geq 0$) y ω_{\min} (valor mínimo de ω tal que $n_i \geq 0$), asumiendo unimodalidad. Comenzando con $\omega = 0$, $dG/d\omega$ se calcula como

$$\left(\frac{dG}{d\omega}\right)_{\omega=0} = \sum_{j=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NF} \left(\frac{\partial G_{ji}}{\partial n_{ji}}\right)_n \delta n_{ji}$$

Ec. 2-24

suponiendo que las fugacidades no dependen del número de moles. La ecuación Ec. 2-24 asegura que se pueda encontrar un valor positivo de ω^* en la ecuación Ec. 2-15 de manera que $G(n^*) < G(n^*)$. Es decir, que el valor de G disminuya con cada iteración. Entonces ω se reduce progresivamente en $0.1\omega_{\max}$ hasta que se obtiene una pendiente negativa; si no se encuentra para $\omega > 0$, una búsqueda similar se lleva a cabo para $\omega_{\min} \leq \omega < 0$. Cuando la pendiente se vuelve negativa en los intervalos $(0, 0.1\omega_{\max})$ o $(0.1\omega_{\min}, 0)$ una búsqueda de Fibonacci reduce el intervalo a $\delta(\omega_{\max} - \omega_{\min})$.

Con el fin de mejorar la búsqueda del valor del parámetro positivo de etapa se puede llevar a cabo un procedimiento muy simple. Primero se calcula

$$\left(\frac{dG}{d\omega}\right)_{\omega=1} = \sum_{j=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NF} \left(\frac{\partial G_{ji}}{\partial n_{ji}}\right)_{\omega=1} \delta n_{ji}$$

Ec. 2-25

Si esta cantidad es negativa o cero, se supone que no se ha pasado el valor de minimización de ω y se procede a la siguiente iteración, con $\omega^* = 1$. Ahora, si la ecuación Ec. 2-25 es positiva, ω^* se calcula como:

$$\omega^* = \frac{(dG/d\omega)_{\omega=0}}{(dG/d\omega)_{\omega=0} - (dG/d\omega)_{\omega=1}}$$

Ec. 2-26

Así se asegura que el valor de ω esté acotado entre 0 y 1.

Como en todos los algoritmos que utilizan el método de Newton (y sus variaciones), para comenzar el cálculo y encontrar así la solución de la variable iterada, en este caso la composición del sistema, se requiere dar una estimación inicial del número de moles en cada fase. Ahora bien, si se dan estimados iniciales pobres para las composiciones y distribución de fases, es posible que no se encuentre el mínimo global de la energía libre de Gibbs. El mínimo global de la energía libre de Gibbs representa el punto donde el sistema se encuentra realmente en el equilibrio, cualquier otro punto estaría fuera de éste y por lo tanto las composiciones fuera de este mínimo global no serían las adecuadas, no representarían al equilibrio apropiadamente. Dependiendo de los estimados iniciales en la composición y el número de fases dados, se pueden presentar varios casos en la superficie de la energía libre de Gibbs. Si se da la distribución correcta de fases, pero malos estimados de composición, las moles de especies en una o más fases tiende a aproximarse a cero, así es posible que se llegue a un mínimo local o a uno restringido. Cuando se postula una fase mezclada l que no existe en el equilibrio, el método RAND disminuye sus concentraciones a cero. Esto causa que la columna y el renglón en el Jacobiano asociados con la fase extraña l en la matriz de coeficientes se aproximen a cero y surjan singularidades. Por tanto, es necesario eliminar estos renglones y columnas de la matriz durante la inversión de la misma cuando el elemento pivote máximo es menor que un valor arbitrario pequeño. Cuando la fase se borra prematuramente, se obtiene un mínimo restringido. También se presentan mínimos restringidos cuando inicialmente se estima un menor número de fases que el real. Así, dependiendo de que tan buenos sean los estimados iniciales, el cálculo del equilibrio de un sistema será mucho más fácil y rápido, se llegará a la solución en menos iteraciones y con una mejor convergencia.

A pesar de que no se presentan sistemas demasiado complejos (más de 100 componentes y 20 elementos) como los que se pueden presentar en varios de los procesos de una refinería o un complejo petroquímico, el programa de cálculo es capaz de realizar cálculos fácilmente para sistemas de más de 200 componentes y 20 elementos, pudiendo elevarse esta cantidad hasta donde lo permita la memoria de la computadora. Ahora bien, en cuestión del número de fases involucradas, el programa puede calcular sin problemas una fase gaseosa, hasta 3 fases líquidas inmiscibles y un número ilimitado de fases de especies puras, el número de fases de especies puras estará limitado por las restricciones de singularidad matemática que se pudieran presentar en la matriz de cálculo, problema que se tratará con más detalle posteriormente.

➤ ALGORITMO DE CÁLCULO

a) RESOLVER PARA λ Y u

$$\sum_{i=1}^{NE} \sum_{k=1}^{NC} a_{ik} a_{jk} n_i^* \lambda_i + \sum_{p=1}^{NF} b_{jp}^* u_p = \sum_{k=1}^{NC} a_{jk} n_k^* \frac{\mu_k^*}{RT} + b_j - b_j^* \quad j = 1..NE$$

$$\sum_{i=1}^{NE} b_{ip}^* \lambda_i - n_{ip} u_p = \sum_{k=1}^{NC} n_{kp}^* \frac{\mu_{kp}^*}{RT} \quad p = 1..NF$$

b) CALCULAR

$$\delta n_j^* = n_j^* \left(\sum_{i=1}^{NE} a_{ij} \lambda_i + u_p - \frac{\mu_{jp}^*}{RT} \right) \quad \text{para especies en fases múltiples}$$

$$\delta n_j^* = u_p n_j^* \quad \text{para especies en fases puras}$$

c) OBTENER NUEVA ω

d) CALCULAR NUEVA ESTIMACIÓN DEL NÚMERO DE MOLES

$$n^{**} = n^* + \omega^* \delta n^*$$

e) REPETIR PASOS a, b, c Y d HASTA ALCANZAR LA CONVERGENCIA

2.2.2.4 Procedimiento de solución

A continuación se explica brevemente el procedimiento que se sigue para obtener la solución del equilibrio para cada sistema

(I) Datos iniciales:

Los datos que se requieren para iniciar el cálculo del equilibrio de una mezcla multicomponente son la Temperatura (K) y la Presión (atm) del sistema, los Componentes (nombre identificador y fórmula) involucrados en el sistema y las moles iniciales (Alimentación) de cada uno de ellos. Si el problema lo requiere también deben introducirse las moles de inertes presentes. Un dato esencial para el cálculo y del cual depende estrechamente la solución encontrada es el Potencial Químico Estándar de cada componente (μ°), es imprescindible que estos valores estén calculados con la misma referencia (véase Apéndice A).

Se debe proporcionar también la fase a la que pertenece cada compuesto, ya que las especies que tienen la misma fórmula pero que se encuentran en fases distintas se manejan como especies químicas diferentes. Por ejemplo, $H_2O(g)$ y $H_2O(l)$ son especies químicas distintas.

Con estos datos, el programa es capaz de realizar una serie de procedimientos para calcular la composición al equilibrio del sistema introducido. Estos procedimientos son los siguientes:

(2) Cálculo de los estimados iniciales

Es posible introducir uno mismo los estimados iniciales de composición o pedir una estimación al programa de cálculo a partir de las moles alimentadas de cada especie. Es recomendable que los estimados satisfagan el balance atómico y la condición de no negatividad para así asegurar una buena convergencia.

(3) Cálculo de la matriz de elementos por componente

Los elementos presentes en el sistema se obtienen de las fórmulas de los componentes introducidos previamente. La matriz A [$NE*NC$] de elementos por componente surge de estas fórmulas.

(4) Cálculo del balance atómico

A partir de la ecuación de balance atómico (Ec. 2-4), el vector de abundancia de elementos (\mathbf{b}) se calcula mediante las moles iniciales de cada componente y sus correspondientes coeficientes de la matriz A .

(5) Cálculo de la composición al equilibrio

Utilizar el Algoritmo de Cálculo descrito previamente para obtener la composición al equilibrio. En caso de que la composición de algún componente se acerque a cero ($n_i < 10^{-36}$), eliminarlo del espacio de búsqueda para evitar que la matriz se haga singular y reiniciar el procedimiento desde el paso 2.

2.3 VALIDACIÓN DEL MODELO PROPUESTO

Con el propósito de demostrar que el algoritmo de cálculo propuesto es adecuado para determinar correctamente la composición y las fases presentes al equilibrio de prácticamente cualquier sistema multicomponente, este algoritmo se aplicó a una serie de problemas diferentes, de los cuales se presentan los más importantes por la dificultad del cálculo y/o por el número de especies involucradas.

Se presentan los siguientes casos, los cuales se comparan con cálculos realizados mediante diversos métodos reportados en la literatura (Ref. 37, 20, 30).

- a) Combustión de hidrazina
- b) Sistema de 9 componentes en presencia de inertes
- c) Sistema de 8 componentes
- d) Formación de compuestos de azufre
- e) Problema de un Alto Horno

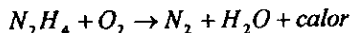
2.3.1 COMBUSTIÓN DE HIDRAZINA

Para que una sustancia sea útil como combustible, debe desprender una gran cantidad de calor cuando reacciona con el oxígeno. Debido a este desprendimiento de calor, los hidrocarburos (por ejemplo en forma de gasolinas) se consideran buenos combustibles. Sin embargo, durante la reacción de combustión de los hidrocarburos, además del calor necesario se producen cantidades considerables de contaminantes principalmente en forma de óxidos de carbono (CO_2 si la combustión es completa, CO si es incompleta).



F. 2- 1. Combustión de un hidrocarburo

Ahora bien, existen sustancias que son aún mejores combustibles que los hidrocarburos. Por ejemplo, la hidrazina (N_2H_4), un hidruro del hidrógeno el cual se utiliza como combustible para el lanzamiento de cohetes y misiles. Su combustión, además de una cantidad mayor de calor que la que generan los hidrocarburos, sólo produce agua y nitrógeno gaseoso, por lo tanto es un combustible no contaminante.



F. 2- 2. Combustión de hidrazina

El sistema de los productos de combustión completa de la hidrazina a 3500 K y 5.17 MPa (51 atm) constituido por 10 componentes o especies químicas (H , H_2 , H_2O , N , N_2 , NH , NO , O , O_2 , OH) y 3 elementos (H , O , N), fue estudiado por *White, Johnson y Dantzig*. Los resultados obtenidos por ellos se comparan con los obtenidos en este trabajo.

Para iniciar el cálculo se introdujeron los siguientes datos:

DATOS INICIALES

Numero de componentes: 10
 Numero de elementos: 3
 Temperatura: 3500 K
 Presión : 51 atm.
 Moles de Inertes:
 Gas 0.000000

Componente	Nombre
1) H	hidrogeno atómico
2) H2	hidrogeno molecular
3) H2O	agua
4) N	nitrogeno atómico
5) N2	nitrogeno molecular
6) NH	amino
7) NO	monóxido de nitrogeno
8) O	oxigeno atómico
9) O2	oxigeno molecular
10) OH	hidroxilo

Componente	Fase	Alimentación	Est. Inic.	Pot. Q. Estándar
1) H	Gas	2.000	0.100	-10.02100 Adim.
2) H2	Gas	0.000	0.350	-21.09600 Adim.
3) H2O	Gas	0.000	0.500	-37.98600 Adim.
4) N	Gas	0.000	0.100	- 9.84600 Adim.
5) N2	Gas	0.000	0.350	-28.65300 Adim.
6) NH	Gas	0.000	0.100	-18.91800 Adim.
7) NO	Gas	1.000	0.100	-28.03200 Adim.
8) O	Gas	0.000	0.100	-14.64000 Adim.
9) O2	Gas	0.000	0.100	-30.59400 Adim.
10) OH	Gas	0.000	0.100	-26.11100 Adim.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

RESULTADOS OBTENIDOS

Componente	CALCULADO		REPORTADO	
	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol
1) H	4.0672720E-02	2.4823939E-02	4.0672827E-02	2.4824005E-02
2) H2	1.4773740E-01	9.0169140E-02	1.4773719E-01	9.0169016E-02
3) H2O	7.8314151E-01	4.7797780E-01	7.8314179E-01	4.7797798E-01
4) N	1.4143500E-03	8.6322572E-04	1.4143462E-03	8.6322343E-04
5) N2	4.8524621E-01	2.9616220E-01	4.8524621E-01	2.9616221E-01
6) NH	6.9319000E-04	4.2307734E-04	6.9318974E-04	4.2307720E-04
7) NO	2.7400040E-02	1.6723173E-02	2.7400048E-02	1.6723178E-02
8) O	1.7949380E-02	1.0955115E-02	1.7949416E-02	1.0955137E-02
9) O2	3.7316400E-02	2.2775463E-02	3.7316357E-02	2.2775438E-02
10) OH	9.6876270E-02	5.9126870E-02	9.6876036E-02	5.9126729E-02
Moles totales	1.63844747		1.63844741	
G/RT	-47.761377		-47.761368	

Tabla 2-1. Composición al equilibrio de la combustión de hidrazina

Multiplicadores de Lagrange finales

1) -9.7851 2) -15.222
 3) -12.969 4) 1.0664E-009

Energía libre de Gibbs Total: -47.761377 Adim.
Solución encontrada en la iteración: 24
Convergencia : 2.40306E-006

Cabe mencionar que el último de los multiplicadores de Lagrange (M+1) reportados en cada caso, corresponde al coeficiente u del algoritmo de cálculo, definido como la diferencia del número de moles totales entre cada iteración, el cual por fines prácticos se incluyó en el vector de multiplicadores. Estos multiplicadores no poseen un sentido físico en la solución del sistema, sin embargo gracias a estos coeficientes es posible obtener la solución de la composición al equilibrio en cada caso, entonces su importancia es puramente matemática. Por otro lado, para el caso de los potenciales químicos estándar, Adim. significa que el potencial químico estándar es adimensional, esto se logra dividiendo esta cantidad entre el factor RT , donde R que es la constante de los gases debe tener las mismas unidades que el potencial químico.

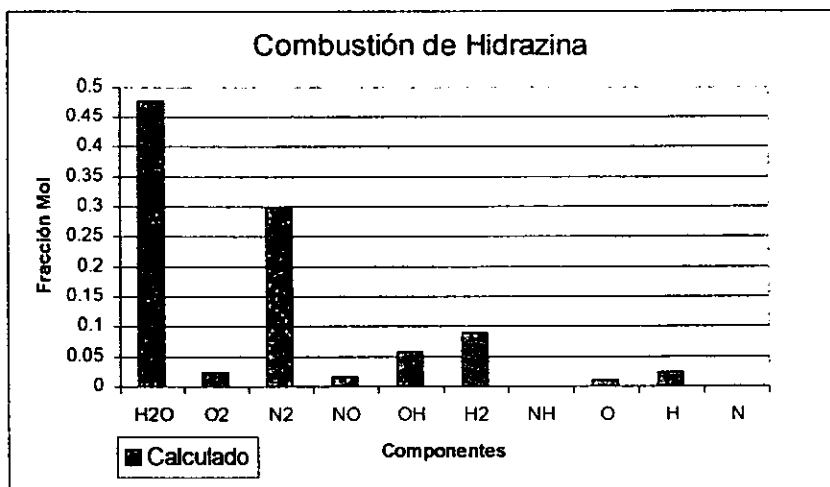
Como se puede observar en la Tabla 2-1, las composiciones calculadas, son muy similares a las reportadas en la literatura, coincidiendo hasta la sexta cifra decimal en todos los casos. Esto equivale a una diferencia de 10^{-7} moles en promedio, que se puede considerar como despreciable. La energía libre de Gibbs obtenida en ambos casos es muy similar, siendo que para el cálculo realizado en este trabajo la energía de Gibbs resultó ser la menor de las dos.

Debido a que se supuso combustión completa de la hidrazina, ésta no aparece en la composición del sistema, en su lugar en la alimentación aparecen hidrógeno atómico y monóxido de nitrógeno que sustituyen a las moles iniciales de la hidrazina y del oxígeno, 2 moles de nitrógeno y oxígeno y 4 de hidrógeno que es la misma relación de una mol de N y una mol de O más 2 moles de H. Se observa que la formación de H_2O y N_2 predomina sobre cualquier otro compuesto involucrado en esta reacción, siendo este resultado el esperado (véase F.2-2). En la Gráfica 2-1, se puede ver la distribución en fracción molar al equilibrio de este sistema.

Un parámetro importante en el cálculo de este sistema es el estimado inicial utilizado. Si el cálculo se realiza con otro estimado inicial del número de moles, aún cuando los resultados obtenidos son similares hasta la séptima cifra decimal, la diferencia se observa en el número de iteraciones necesarias para llegar a la solución, así como en la convergencia resultante. Un ejemplo se muestra en la Tabla 2-2.

Estimado Inicial (1)	Estimado Inicial (2)
0.1	0.286
0.35	0.571
0.5	0.738
0.1	0.200
0.35	0.400
0.1	0.486
0.1	0.367
0.1	0.167
0.1	0.333
0.1	0.452
Convergencia	Convergencia
2.40306E-006	4.70029E-006
Iteraciones	Iteraciones
24	170

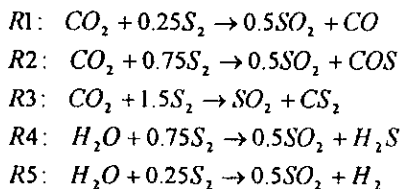
Tabla 2-2. Efecto del cambio en el estimado inicial



Gráfica 2-1. Combustión de Hidrazina

2.3.2 SISTEMA DE 9 COMPONENTES EN PRESENCIA DE INERTES

Se evaluó también un sistema consistente de 9 componentes y 4 elementos (C, H, O, S) en presencia de inertes (por ejemplo nitrógeno) a 1 atm y 1478 K. El número de inertes presentes es de 221.59 moles. Myers (1986), calculó este sistema mediante un algoritmo estequiométrico, basándose en los coeficientes estequiométricos de las cinco reacciones involucradas en este sistema. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes, aunque el cálculo del sistema es independiente de estas reacciones ya que en este trabajo se utiliza un algoritmo no estequiométrico.



F. 2-3

Se eligió este sistema para comprobar si el programa no tendría problemas para realizar el cálculo cuando al sistema se le adicionaba una especie inerte. Observando las reacciones involucradas en este proceso, a simple vista es difícil discernir cuales serán las especies predominantes al equilibrio. Los resultados reportados en la literatura se obtuvieron mediante el uso de los coeficientes estequiométricos (algoritmo estequiométrico), sin embargo para este trabajo no se utilizó mas que el balance atómico.

DATOS INICIALES

Numero de componentes: 9
 Numero de elementos: 4
 Temperatura : 1478 K
 Presión : 1 atm.
 Moles de Inertes:
 Gas 221.590000

Componente	Nombre
1) CO2	dióxido de carbono
2) SO2	dióxido de azufre
3) CO	monóxido de carbono
4) H2O	agua
5) COS	sulfuro de carbonilo
6) CS2	disulfuro de carbono
7) H2	hidrogeno
8) S2	azufre
9) H2S	ácido sulfhídrico

Componente	Fase	Alimentación	Est. Inic.	Pot. Q. Estándar
1) CO2	Gas	27.975	49.418	-32.25280 Adim.
2) SO2	Gas	0.000	46.794	-20.43310 Adim.
3) CO	Gas	0.000	28.696	-19.72190 Adim.
4) H2O	Gas	89.100	80.121	-13.48720 Adim.
5) COS	Gas	0.000	34.048	-18.07530 Adim.
6) CS2	Gas	3.925	18.678	- 1.92500 Adim.
7) H2	Gas	0.000	59.400	0.00000 Adim.
8) S2	Gas	14.805	10.703	0.00000 Adim.
9) H2S	Gas	0.000	64.751	- 1.43220 Adim.

RESULTADOS OBTENIDOS

Componente	CALCULADO		REPORTADO	
	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol
1) CO ₂	24.40922179	0.06749956	24.409208	0.067518204
2) SO ₂	7.24925117	0.02004657	7.249251	0.020052122
3) CO	7.23866240	0.02001729	7.238654	0.020022809
4) H ₂ O	74.24265809	0.20530547	74.142651	0.205085665
5) COS	0.25177747	0.00069625	0.251777	0.000696439
6) CS ₂	0.00036116	0.00000100	0.000361	9.98561E-07
7) H ₂	8.46139962	0.02339856	8.461391	0.023405017
8) S ₂	11.78115933	0.03257880	11.781146	0.032587777
9) H ₂ S	6.39596886	0.01768697	6.395958	0.017691832
INERTES	221.59	0.612769532	221.59	0.612939137
Total	361.620460		361.520397	
G/RT	-2432.94122		-2431.4945	

Tabla 2-3. Composición al equilibrio del sistema de 9 componentes

Multiplicadores de Lagrange

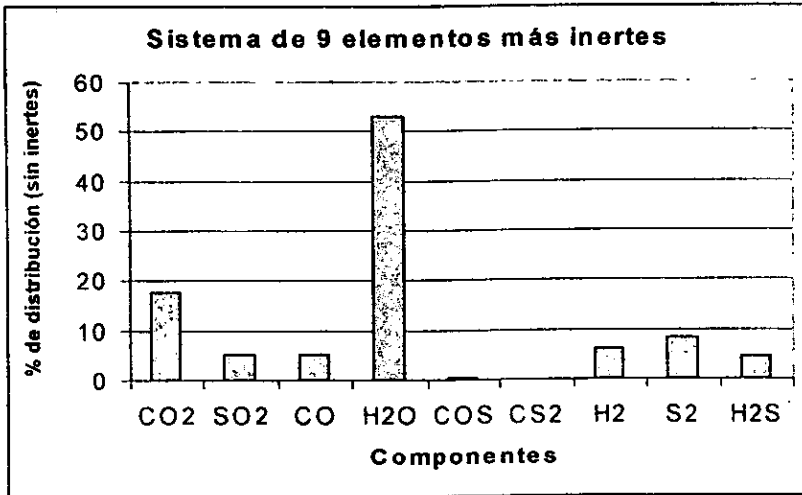
- 1) -12.318
- 2) -11.315
- 3) -1.712
- 4) -1.8775
- 5) -1.9388E-007

Moles totales en el gas: 140.030460 (sin inertes)
 Energía libre de Gibbs Total: -2432.941219
 Solución encontrada en la iteración: 212
 Convergencia : 4.89638E-006

Se observa que la tendencia en ambos resultados es la misma, coincidiendo en sus valores hasta el cuarto decimal. La energía libre de Gibbs es similar en ambos casos, pero el valor obtenido en este trabajo es menor que el reportado. Esto se puede deber a que el equipo con el que se trabajó tenía una mayor precisión y un menor error de redondeo, así como que se trabajó con la mayor cantidad de decimales posibles. Independientemente de eso, a menor energía libre de Gibbs más cerca se estará del equilibrio termodinámico. Por lo que respecta al número de iteraciones necesarias para llegar a la solución se ve que el valor obtenido fue alto (212 iteraciones), esto puede deberse a que el estimado inicial no fue el más adecuado para acelerar el cálculo, sin embargo se llegó a la solución con una buena convergencia lo que asegura que los resultados son correctos.

En la Gráfica 2-2 se presenta la distribución porcentual de los componentes (sin considerar los inertes) para este sistema. El 50 % de los componentes al equilibrio corresponde al agua seguida por un 18% de CO₂. Esto indica que ninguna de las reacciones descritas para este sistema es viable termodinámicamente, es decir el sistema tiende a permanecer como se

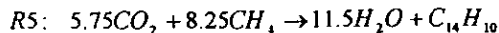
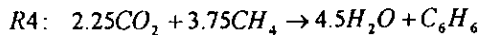
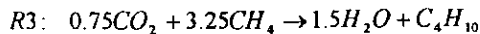
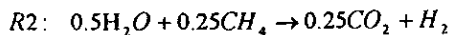
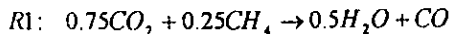
encontraba inicialmente sin que se produzca una cantidad considerable de otros componentes.



Gráfica 2-2. Distribución porcentual de los componentes. Sistema de 9 componentes e inertes

2.3.3 SISTEMA DE 8 COMPONENTES

Myers (1986) también presenta un sistema consistente en 8 componentes que involucra 3 elementos [C, O, H] en fase gas, resuelto mediante el método de reactores en serie (método de relajación). Las condiciones de este sistema son 1000 K y 50 atm.



F. 2-4

Este sistema se presenta ya que la composición de varios de sus componentes en la composición al equilibrio es sumamente pequeña, de este modo se intentó ver que tanto afectaba a la convergencia del programa de cálculo el hecho de que la composición final de varias de las especies presentes fuera muy cercana a cero. Las condiciones y datos iniciales de este sistema se presentan a continuación.

DATOS INICIALES

Numero de componentes: 8
 Numero de elementos: 3
 Temperatura : 1000 K
 Presión : 50 atm.
 Moles de Inertes:
 Gas 0.000000

Componente	Nombre
1) CO2	dióxido de carbono
2) CO	monóxido de carbono
3) H2O	agua
4) CH4	metano
5) H2	hidrogeno
6) C4H10	butano
7) C6H6	benceno
8) C14H10	antraceno

Componente	Fase	Alimentación	Est. Inicial	Pot. Q. Estándar
1) CO2	Gas	5.750	5.750	-47.68520 Adim.
2) CO	Gas	0.000	0.000	-24.04390 Adim.
3) H2O	Gas	2.300	2.300	-23.74700 Adim.
4) CH4	Gas	8.250	8.250	0.70450 Adim.
5) H2	Gas	0.000	0.000	0.00000 Adim.
6) C4H10	Gas	0.000	0.000	28.83450 Adim.
7) C6H6	Gas	0.000	0.000	28.87980 Adim.
8) C14H10	Gas	0.000	0.000	33.03140 Adim.

RESULTADOS

Componentes	REPORTADO		CALCULADO	
	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol
1) CO2	4.273988	0.234224608	4.27398843	0.23422462
2) CO	2.449703	0.134249494	2.44970305	0.13424949
3) H2O	2.80232	0.153573736	2.80232008	0.15357373
4) CH4	7.276296	0.398758157	7.27629602	0.39875814
5) H2	1.445083	0.079193952	1.44508340	0.07919397
6) C4H10	0	0	4.6681E-009	2.5582E-010
7) C6H6	0	0	1.8827E-009	1.0317E-010
8) C14H10	0.000001	5.48024E-08	8.9045E-007	4.8799E-008
Total	18.247391		18.247392	
G/RT	-279.467012		-279.470153	

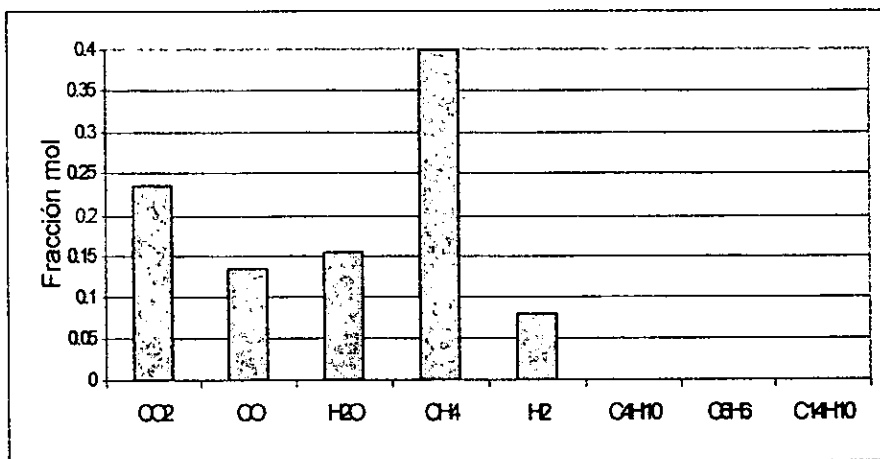
Tabla 2-4. Composición al equilibrio del sistema de 8 componentes

Multiplicadores de Lagrange

- 1) 0.94479
- 2) -23.085
- 3) 0.68808
- 4) 9.3861E-010

Moles totales en el gas: 18.247392 (sin inertes)
 Energía libre Total: -279.470153
 Solución encontrada en la iteración: 15
 Convergencia : 4.30066E-007

Al comparar los resultados reportados en la literatura contra las composiciones al equilibrio obtenidas mediante el programa, se puede observar que los valores son prácticamente idénticos para las especies con más de una mol en la composición final en el equilibrio. El programa no tuvo problemas para encontrar la composición de las tres especies finales (C_4H_{10} , C_6H_6 , $C_{14}H_{10}$), aún cuando el número de moles presentes para cada una de ellas fuera muy pequeña en comparación con las moles del resto de las especies involucradas en esta reacción. Con estos resultados se puede concluir que termodinámicamente es sumamente improbable que las reacciones 3, 4, y 5 propuestas para este sistema se lleven a cabo, como era de esperarse, pues la entropía del sistema tenderá a desintegrar las moléculas más grandes y complejas en moléculas más pequeñas siendo el caso contrario poco factible. Los productos finales corresponden a las dos primeras reacciones, siendo que en la segunda reacción se produce una cantidad apreciable de hidrógeno y en la primera todo el CO presente en la composición final.



Gráfica 2-3. Composición al Equilibrio para el sistema de 8 componentes

En la Gráfica 2-3 se muestra la composición al equilibrio de este sistema de 8 componentes iniciales (5 presentes al final). El hecho de que el programa pueda manejar sin dificultad composiciones muy pequeñas es muy útil, sobre todo en los casos donde lo que se pretende es analizar la composición de alguna especie que se encuentra como trazas. Por ejemplo, en catálisis es imprescindible saber las concentraciones en la corriente de alimentación y en la

mezcla reactiva de ciertos compuestos que envenenan los sitios activos del catalizador pues su composición debe ser del orden de partes por millón (ppm); entre estos compuestos pueden contarse los compuestos sulfurados, compuestos oxigenados, hidrocarburos aromáticos, metales pesados, etc.

2.3.4 FORMACIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE

Se calculó también el problema de formación de compuestos de azufre. La reacción que se lleva a cabo es la que se produce entre el etanol (C_2H_5OH), el hidrógeno (H_2), y el azufre (S_2) con una relación inicial de 1:1:0.5 para formar etanodiol (C_2H_5SH) y dietilsulfuro [$(C_2H_5)_2S$]. Este sistema fue planteado por Holub y Vonka en 1975 y consta de 11 compuestos propuestos con 4 elementos (C, H, O, S) involucrados a una temperatura de 600 K y una presión de 80 atm. Además de los ya mencionados, los compuestos involucrados son los siguientes: ácido sulfhídrico (H_2S), dietil éter [$(C_2H_5)_2O$], acetaldehído (CH_3CHO), etano (C_2H_6), etileno(C_2H_4), y agua (H_2O).

DATOS INICIALES

Numero de componentes: 11
 Numero de elementos: 4
 Temperatura : 600 K
 Presión : 80 atm.
 Moles de Inertes:
 Gas 0.000000

<u>Componente</u>	<u>Nombre</u>	<u>Componente</u>	<u>Nombre</u>
1) H2O	agua	7) (C2H5)2O	dietil éter
2) CH3CHO	acetaldehído	8) C2H6	etano
3) C2H5OH	etanol	9) C2H5SH	etanodiol
4) H2S	ácido sulfhídrico	10) C2H4	etileno
5) H2	hidrógeno	11) (C2H5)2S	dietilsulfuro
6) S2	azufre		

<u>Componente</u>	<u>Fase</u>	<u>Alimentación</u>	<u>Est.Ini.</u>	<u>Pot. Q. Estándar</u>
1) H2O	Gas	0.500	0.500	-214.05000 kJ/mol
2) CH3CHO	Gas	0.400	0.000	- 96.11000 kJ/mol
3) C2H5OH	Gas	0.001	0.000	- 95.52000 kJ/mol
4) H2S	Gas	0.891	1.000	- 42.22000 kJ/mol
5) H2	Gas	0.276	0.000	0.00000 kJ/mol
6) S2	Gas	0.001	0.000	35.26000 kJ/mol
7) (C2H5)2O	Gas	0.099	0.500	17.53000 kJ/mol
8) C2H6	Gas	0.127	0.000	24.94000 kJ/mol
9) C2H5SH	Gas	0.058	0.000	44.77000 kJ/mol
10) C2H4	Gas	0.118	0.000	87.53000 kJ/mol
11) (C2H5)2S	Gas	0.049	0.000	130.83000 kJ/mol

RESULTADOS

	REPORTADO		CALCULADO	
	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol
1) H ₂ O	5.865427155E-01	2.420950355E-01	0.58654272	0.24209504
2) CH ₃ CHO	4.133105684E-01	1.705936057E-01	0.41331057	0.17059361
3) C ₂ H ₅ OH	1.466062062E-04	6.051159406E-05	0.00014661	0.00006051
4) H ₂ S	8.503951384E-01	3.509999115E-01	0.85039514	0.35099991
5) H ₂	1.209104073E-05	4.990567367E-06	0.00001209	0.00000499
6) S ₂	5.684953473E-03	2.346459988E-03	0.00568495	0.00234646
7) (C ₂ H ₅) ₂ O	1.099211998E-07	4.536988708E-08	1.0992E-007	4.5370E-008
8) C ₂ H ₆	4.246683843E-01	1.752815351E-01	0.42466838	0.17528154
9) C ₂ H ₅ SH	1.183789490E-01	4.886081628E-02	0.11837895	0.04886082
10) C ₂ H ₄	3.783261044E-03	1.561537962E-03	0.00378326	0.00156154
11) (C ₂ H ₅) ₂ S	1.985600557E-02	8.195550378E-03	0.01985601	0.00819555
TOTAL	2.422778783		2.42277879	
G/RT	-29.60665528		-29.60665553	

Tabla 2-5. Composición al equilibrio. Formación de compuestos sulfurados.

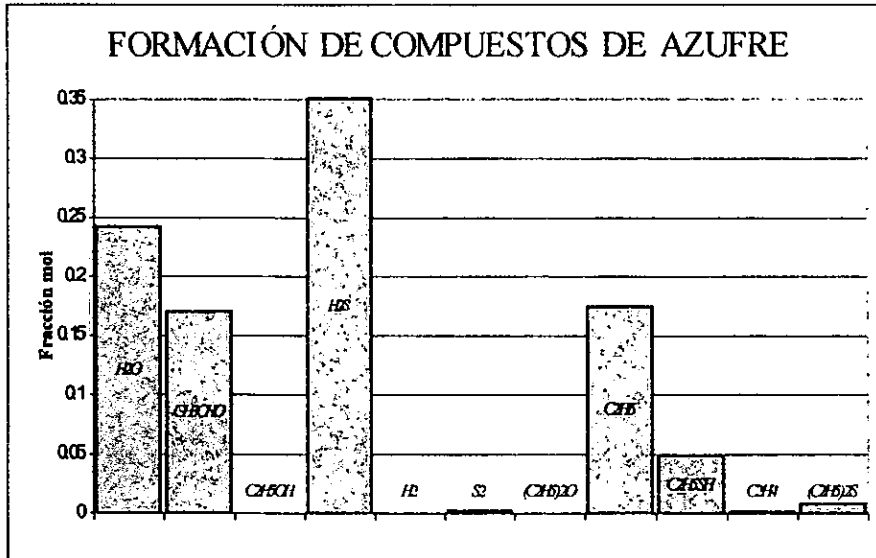
Multiplicadores de Lagrange

1)	-3.913	4)	2.6977
2)	-32.118	5)	-2.1514E-013
3)	15.559		

Moles totales en el gas: 2.422779 (sin inertes)
 Energía libre Total: -29.606655 Adim.
 Solución encontrada en la iteración: 20
 Convergencia: 3.01092E-011

La gran cantidad de componentes y elementos involucrados en este sistema hacen compleja su solución, por esto se tomó en cuenta para el análisis de este trabajo. Al igual que en los casos anteriores, la composición calculada para este trabajo coincide perfectamente con la composición reportada por Holub y Vonka (Ref. 30), aún en las especies que presentan valores muy pequeños del número de moles como es el caso del (C₂H₅)₂O, con una composición de 1E-7 moles en el equilibrio. Una vez más el valor de la energía libre de Gibbs calculado para este sistema resultó ser un poco menor que el reportado lo que indica que la composición calculada por el programa se acerca más al equilibrio termodinámico. En este sistema reaccionan etanol e hidrógeno en presencia de azufre, los resultados del cálculo del equilibrio indican que la formación de etano y agua por la reacción entre el hidrógeno y el etanol así como la formación de ácido sulfhídrico por la reacción entre el hidrógeno y el azufre predominan sobre cualquier otra reacción que pudiera llevarse a cabo en este sistema. También puede observarse que el etanol, sufre una deshidrogenación que produce el aldehído correspondiente y etano. Para estas condiciones de temperatura y presión, la formación de los productos de azufre requeridos es despreciable para el caso del

diethylsulfuro respecto a lo que se forma del etanodiol que conforma un 5% del total del sistema. Otro punto interesante es que las reacciones que se llevan a cabo provocan que prácticamente todos los reactivos iniciales (etanol, hidrógeno y azufre) se consuman en su totalidad, es decir no deben existir cuando el sistema alcance el equilibrio termodinámico. Los datos obtenidos del cálculo se presentan en la siguiente gráfica (Gráfica 2-4).



Gráfica 2-4. Composición al equilibrio. Compuestos de Azufre

2.3.5 ALTO HORNO

En la Ingeniería Química nos encontramos a menudo con problemas de separación y/o reacción que incluyen sistemas distintos a los sistemas líquido-vapor. Por ejemplo, la extracción líquido-líquido entre dos fases inmiscibles, la adsorción en una superficie sólida de una fase, ya sea líquida o vapor, en que aparecen cuestiones de equilibrios líquido-sólido. O como los Ingenieros Químicos Metalúrgicos que se enfrentan a problemas de aleación y fusión como los que se encuentran en un alto horno.

Un alto horno es el que se utiliza para extraer el hierro de su mineral; es una construcción de unos 30 m de alto por 10 m de ancho, de planchas de acero remachadas y revestidas interiormente con ladrillo refractario; en la parte inferior hay toberas por donde entra una ráfaga de aire caliente (a 1050 K) [O₂ + N₂]; el horno se carga por encima con mineral de hierro (hematita)[Fe₂O₃], coque [C] y piedra caliza [CaCO₃] como fundente para la escoria;

debajo de la tobera hay dos agujeros: un vertedero para la escoria y una salida del hierro fundido [Fe]. Un alto horno moderno puede convertir más de 1000 ton de mineral al día. Las condiciones usadas para esta prueba fueron: 1050 K, 1 atm, 187.1 moles de inertes [N₂], 9 especies en fase gas y de 6 a 3 especies puras, haciendo un total de 5 elementos (Smith 1987). El problema del alto horno se eligió para comprobar la eficacia del programa cuando se deben tratar sistemas con varias fases además de la gaseosa, pues este sistema contiene hasta 6 fases puras distintas y una fase de especies múltiples (gaseosa con 9 componentes). Aún cuando la reacción que nos ocupa en este trabajo (la isomerización de parafinas C₅ y C₆) no presenta sólidos considerables en su equilibrio, en este sistema pudiera presentarse la aparición de carbono como trazas. Por esto y con el fin de hacer el algoritmo lo mas general posible, el programa de cálculo se diseñó para que tomara en cuenta no sólo sistemas líquido-gas sino también sistemas líquido-sólido ó gas-sólido inclusive. La resolución del sistema del Alto Horno se presenta a continuación:

DATOS INICIALES

Numero de componentes: 12
 Numero de elementos: 5
 Temperatura : 1050 K
 Presión : 1 atm.
 Moles de Inertes:
 Gas 187.100000

Componente	Nombre	Componente	Nombre
1)	O ₂ oxígeno	9)	H ₂ O agua
2)	CO monóxido de carbono	10)	CaO cal
3)	H ₂ hidrogeno	11)	Fe ₃ O ₄ óxido férrico
4)	CH ₄ metano	12)	C carbono
5)	CH ₂ O formaldehído	13)	CaCO ₃ carbonato de calcio
6)	CHO CHO	14)	Fe hierro
7)	OH hidroxilo	15)	FeO óxido ferroso
8)	CO ₂ dióxido de carbono		

Componente	Fase	Aliment.	Est.Ini.	Pot.Q. Estándar
1)	O ₂ Gas	19.146	0.000	0.00000 kJ/mol
2)	CO Gas	0.000	38.200	-204.64000 kJ/mol
3)	H ₂ Gas	6.883	6.883	0.00000 kJ/mol
4)	CH ₄ Gas	0.000	0.000	24.85000 kJ/mol
5)	CH ₂ O Gas	0.000	0.000	-86.11000 kJ/mol
6)	CHO Gas	0.000	0.000	-62.55000 kJ/mol
7)	OH Gas	0.000	0.000	22.59000 kJ/mol
8)	CO ₂ Gas	0.000	0.000	-395.97000 kJ/mol
9)	H ₂ O Gas	0.000	0.000	-189.87000 kJ/mol
10)	CaO Esp.Pura	0.756	0.756	-529.19000 kJ/mol
11)	Fe ₃ O ₄ Esp.Pura	14.276	14.276	-762.66000 kJ/mol
12)	C Esp.Pura	88.294	50.000	0.00000 kJ/mol
13)	CaCO ₃ Esp.Pura	0.000	0.000	-942.45000 kJ/mol
14)	Fe Esp.Pura	0.000	0.000	0.00000 kJ/mol
15)	FeO Esp.Pura	0.000	0.000	-193.93000 kJ/mol

RESULTADOS

Los algoritmos no estequiométricos como es el caso, pueden fallar cuando se intentan resolver algunos sistemas multifásicos. Este problema deriva de que a veces, la matriz de coeficientes del algoritmo de cálculo puede presentar singularidad matemática. Este problema se presenta frecuentemente en sistemas que contienen una gran cantidad de especies puras (muy común en metalurgia). Cuando se presenta este caso, una o más fases puras deben eliminarse del cálculo.

Si se realiza el cálculo considerando las seis especies puras en el sistema, se crea una singularidad en la matriz del cálculo de los multiplicadores de Lagrange, por lo que no es posible encontrar de este modo la solución de este sistema.

Archivo de Datos: HORNO.SMF

No se encontró solución. La matriz puede ser singular.

Iteraciones: 1

Convergencia: 1665141891130883600000.000000

Ahora bien, para poder obtener el resultado de la composición al equilibrio es necesario eliminar algunos componentes puros del espacio de búsqueda. Por ejemplo, eliminando los 3 últimos componentes y conservando el CaO, Fe₃O₄ y el carbono, se obtiene la siguiente solución:

Componente	CALCULADO		REPORTADO	
	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol
1) O2	2.4064E-020	1.0423E-022	2.4100000E-20	1.0438721E-22
2) CO	35.69863360	0.15462512	3.5700000E+01	1.5463168E-01
3) H2	6.67065446	0.02889328	6.6700000E+00	2.8890569E-02
4) CH4	0.01118782	0.00004846	1.1190000E-02	4.8468585E-05
5) CH2O	1.3089E-006	5.6693E-009	1.3100000E-06	5.6741596E-09
6) CHO	5.1815E-007	2.2443E-009	5.1800000E-07	2.2436753E-09
7) OH	3.0128E-011	1.3050E-013	3.0100000E-11	1.3037573E-13
8) CO2	1.20169812	0.00520504	1.2000000E+00	5.1977035E-03
9) H2O	0.18996833	0.00082283	1.9000000E-01	8.2296972E-04
10) CaO	0.75620000	1.00000000	0.756	1.00000000
11) Fe3O4	14.27570000	1.00000000	14.28	1.00000000
12) C	50.00000000	1.00000000	51.38	1.00000000
Inertes	187.1	0.81040526	1.8710000E+02	8.1040860E-01
TOTAL	253.52356645		253.706	
G/RT	-2286.451139		-2285.8	

Tabla 2-6. Composición encontrada para el Alto Horno (Mínimo Restringido)

Multiplicadores					
1)	-25.308	4)	-35.31	7)	0
2)	0	5)	4.6234	8)	3.9663E-015
3)	-1.7721	6)	-8.497E-011	9)	0.02765

Moles totales en el gas:	43.772144	(sin inertes)
Moles totales en la especie pura (1):	0.756200	
Moles totales en la especie pura (2):	14.275700	
Moles totales en la especie pura (3):	50.000000	
Energía libre de Gibbs Total:	-2286.451139	
Solución encontrada en la iteración:	17	
Convergencia :	1.64832E-008	

La solución encontrada para este ejemplo no es la real, esta composición corresponde a un mínimo restringido pues se eliminaron fases que deben aparecer en la composición al equilibrio como es el hierro (Fe). Debido a que se desconoce la composición al equilibrio real de este sistema, sería necesario probar con otro conjunto de especies puras (por ejemplo carbono, CaCO_3 , y Fe) y comparar en cada caso el valor de la energía de Gibbs resultante, siendo que el sistema con la menor energía tendrá la composición al equilibrio real para el sistema de un alto horno, es decir se llegará al mínimo global de la energía libre de Gibbs. Ya que la intención de este ejemplo no era analizar el sistema de un Alto Horno sino demostrar la forma de manejar sistemas de múltiples especies puras, no se realizaron más cálculos al respecto. Aún así el objetivo de demostrar la validez del algoritmo usado para calcular la composición en el equilibrio de una amplia gama de sistemas y de probar la exactitud y precisión de los resultados obtenidos se ha logrado por lo que el cálculo y análisis de la composición al equilibrio de otros sistemas como son los de isomerización de pentanos y hexanos podrá llevarse a cabo sin dificultad.

⌘ CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos del cálculo del equilibrio para estos cinco distintos sistemas fueron lo bastante correctos como para poder darle validez al modelo utilizado y para poder confiar en los resultados que se obtengan para otros sistemas. Asimismo se determinó la eficiencia y precisión del algoritmo escrito en lenguaje C++ para realizar estos cálculos. Estas pruebas corroboran que el algoritmo de cálculo es lo suficientemente efectivo como para poder producir resultados confiables de la composición al equilibrio de la reacción de isomerización de la fracción de pentanos y hexanos, un sistema que es más simple que algunos de los sistemas presentados anteriormente. Teniendo esta certeza, se procederá en el capítulo siguiente al cálculo y análisis de la composición al equilibrio para la reacción de isomerización de parafinas $\text{C}_5\text{-C}_6$.

CONTENIDO

CAPÍTULO 3

3 CÁLCULO DEL EQUILIBRIO PARA LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS $C_5 - C_6$	67
3.1 INTRODUCCIÓN	67
3.2 METODOLOGÍA DE CÁLCULO	67
3.2.1 EFECTOS EN EL CAMBIO DE LOS PARÁMETROS.....	67
3.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN EN ALGUNOS PROCESOS INDUSTRIALES DE ISOMERIZACIÓN	68
3.4 CÁLCULO DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LOS ISÓMEROS DE C_5H_{12} Y C_6H_{14}	69
3.4.1 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LOS ISÓMEROS DEL PENTANO.....	69
3.4.2 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LOS ISÓMEROS DEL HEXANO.....	71
3.4.3 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE UNA MEZCLA DE ISÓMEROS DE PENTANO Y HEXANO.....	71
3.4.4 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS EN LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN.....	72
3.5 RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	73
3.5.1 ISÓMEROS DEL PENTANO.....	73
3.5.1.1 Dependencia de la composición respecto a la temperatura.....	73
3.5.1.1.1 Considerando los 3 isómeros del pentano.....	73
3.5.1.1.2 Sin considerar la formación del neopentano.....	75
3.5.1.2 Dependencia de la composición respecto a la presión.....	77
3.5.1.3 Dependencia de la composición respecto a la relación molar hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HID).....	78
3.5.1.4 Dependencia de la composición respecto a las moles de inertes.....	79
3.5.1.5 Variación de la composición respecto a los datos termodinámicos utilizados.....	79
3.5.2 ISÓMEROS DEL HEXANO.....	82
3.5.2.1 Dependencia de la composición respecto a la temperatura.....	82
3.5.2.2 Dependencia de la composición respecto a la presión.....	84
3.5.2.3 Dependencia de la composición respecto a la relación molar hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HID).....	85
3.5.2.4 Dependencia de la composición respecto a las moles de inertes.....	86
3.5.3 MEZCLA DE ISÓMEROS DEL PENTANO Y DEL HEXANO.....	86
3.5.3.1 Composición al equilibrio en función de la relación de alimentación ($n-C_5/n-C_6$).....	86
3.5.4 MEZCLA DE HIDROCARBUROS C_1-C_6	88
3.5.4.1 Composición al equilibrio en función de la relación de alimentación ($n-C_5/n-C_6$).....	88
3.5.4.2 Análisis de la fracción C_1-C_5	90
3.5.4.2.1 Dependencia de la composición al equilibrio respecto a la temperatura.....	90
3.5.4.2.2 Dependencia de la composición al equilibrio respecto a la presión.....	91
3.5.4.2.3 Dependencia de la composición al equilibrio respecto a la relación (H_2/HID).....	92
3.5.4.3 Análisis de la fracción C_1-C_6	94
3.5.4.3.1 Dependencia de la composición al equilibrio con la temperatura.....	94
3.5.4.3.2 Dependencia de la composición al equilibrio respecto a la relación (H_2/HID).....	95
3.5.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS TEÓRICOS OBTENIDOS CONTRA DATOS EXPERIMENTALES DE LA LITERATURA.....	96
3.5.5.1 Datos experimentales obtenidos mediante diversos catalizadores de hidroisomerización típicos.....	99
3.6 ANÁLISIS DEL REACTOR DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS C_5-C_6 DE UNA PLANTA PILOTO EN OPERACIÓN	104

GRÁFICAS

GRÁFICA 3-1. COMPOSICIÓN DE PENTANOS RESPECTO A LA TEMPERATURA	75
GRÁFICA 3-2. COMPOSICIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA SIN NEOPENTANO	76
GRÁFICA 3-3. VARIACIÓN RESPECTO A LOS DATOS TERMODINÁMICOS USADOS	81
GRÁFICA 3-4. COMPOSICIÓN DE LOS ISÓMEROS DEL HEXANO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	83
GRÁFICA 3-5. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE ALIMENTACIÓN DE $n-C_5$ Y $n-C_6$	87
GRÁFICA 3-6. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO DE LA MEZCLA DE HIDROCARBUROS RESPECTO A LA RELACIÓN $(n-C_5/n-C_6)$	89
GRÁFICA 3-7. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	91
GRÁFICA 3-8. CONCENTRACIÓN AL EQUILIBRIO DE C_1-C_5 EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN H_2/HID	93
GRÁFICA 3-9. COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN C_1-C_6 AL EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	94
GRÁFICA 3-10. COMPOSICIÓN COMO FUNCIÓN DE LA RELACIÓN H_2/HID	96
GRÁFICA 3-11. ISÓMEROS DEL PENTANO. DATOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES.	97
GRÁFICA 3-12. ISÓMEROS DEL HEXANO. DATOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES.	98

TABLAS

TABLA 3-1. CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA EL PROCESO DE ISOMERIZACIÓN CLÁSICO	68
TABLA 3-2. CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA EL PROCESO DE ISOMERIZACIÓN CON CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN	69
TABLA 3-3. VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN EN FRACCIÓN MOL RESPECTO A LA PRESIÓN	77
TABLA 3-4. VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN RESPECTO A LA RELACIÓN MOLAR H_2/HID	78
TABLA 3-5. COMPOSICIÓN EN FUNCIÓN DE LAS MOLES DE INERTES	79
TABLA 3-6. POTENCIAL QUÍMICO ESTÁNDAR DE CADA SISTEMA	80
TABLA 3-7. COMPOSICIÓN CALCULADA PARA DISTINTOS DATOS TERMODINÁMICOS	80
TABLA 3-8. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO DE LOS HEXANOS CON LA PRESIÓN	84
TABLA 3-9. COMPOSICIÓN DE HEXANOS RESPECTO A LA RELACIÓN H_2/HID	85
TABLA 3-10. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO DE HEXANOS RESPECTO A LAS MOLES DE INERTES.	86
TABLA 3-11. EJEMPLO DE COMPOSICIÓN PARA EL ANÁLISIS DE TEMPERATURA DE LA FRACCIÓN C_1-C_5	91
TABLA 3-12. COMPOSICIÓN EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN PARA LA FRACCIÓN C_1-C_5	92
TABLA 3-13. COMPOSICIÓN EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN H_2/HID	93
TABLA 3-14. VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO EN LA MEZCLA DE C_1-C_6 AL VARIAR LA RELACIÓN H_2/HID	95
TABLA 3-15. ISOMERIZACIÓN DE HEXANO. COMPOSICIÓN EXPERIMENTAL.	99
TABLA 3-16. COMPOSICIÓN EXPERIMENTAL. CATALIZADOR SA-5N(VII) Y (VII-D)	101
TABLA 3-17. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO PARA LAS TEMPERATURAS DE 658, 685 Y 673	102
TABLA 3-18. DATOS EXPERIMENTALES DE LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN	103
TABLA 3-19. COMPARACIÓN ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS.	103
TABLA 3-20. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO PENEX - HOT	105
TABLA 3-21. ALIMENTACIÓN AL REACTOR DE ISOMERIZACIÓN	105
TABLA 3-22. RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DE LA PLANTA PILOTO DE ISOMERIZACIÓN.	106
TABLA 3-23. RESULTADOS OBTENIDOS DEL CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO.	106
TABLA 3-24. DISTRIBUCIÓN AL EQUILIBRIO DE C_5 Y C_6	106
TABLA 3-25. CONVERSIONES Y ACERCAMIENTOS AL EQUILIBRIO	106

CAPÍTULO 3.

3 CÁLCULO DEL EQUILIBRIO PARA LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS $C_5 - C_6$

3.1 INTRODUCCIÓN

El equilibrio químico y físico de sistemas donde se consideran las reacciones de isomerización de las parafinas C_5-C_6 se calculó a partir de datos termodinámicos estándar usando el método de minimización de la energía libre de Gibbs. Los potenciales químicos estándar para cada problema se obtuvieron con base a la Función de Energía Libre reportados por Rossini a distintas temperaturas (véase **Apéndice A**). Con estos datos se obtuvo un polinomio de quinto orden con el cual se pudieron obtener los potenciales químicos estándar de los distintos componentes a cada temperatura en kJ/mol.

3.2 METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Los sistemas estudiados se agruparon de acuerdo a los compuestos involucrados en cada uno de ellos:

- 1) Isómeros del pentano solamente,
- 2) Isómeros del hexano solamente,
- 3) mezcla de isómeros del pentano y del hexano,
- 4) y mezcla de hidrocarburos que, además de los isómeros del pentano y del hexano, incluyen metano, etano, propano y ambos isómeros del butano (n-butano e isobutano)

3.2.1 EFECTOS EN EL CAMBIO DE LOS PARÁMETROS.

Para cada uno de los casos anteriores se realizó un análisis de sensibilidad. Este análisis fue realizado con el fin de determinar los efectos que distintos parámetros pueden tener en la solución de la composición al equilibrio de la reacción de isomerización de pentanos y hexanos. Se analizó el cambio en la Temperatura (T), la Presión (P), las moles de inertes presentes (n_i), la relación de hidrocarburos alimentados ($n-C_5/n-C_6$), la relación de hidrógeno alimentado por mol de hidrocarburo (H_2/HID), o los datos termodinámicos del potencial químico estándar (ΔG_f° vs. $[G^\circ - H^\circ]/T$), dependiendo de cada caso.

3.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN EN ALGUNOS PROCESOS INDUSTRIALES DE ISOMERIZACIÓN

El catalizador Fiedel- Crafts fue usado como uno de los primeros catalizadores en los procesos de isomerización operando a temperaturas menores a los 90°C, sin embargo debido a su baja selectividad, poca estabilidad estructural y gran corrosividad este catalizador fue reemplazado por otros catalizadores fabricados con metales nobles sobre soportes de gran área, no corrosivos como la alúmina. Al tratar estos catalizadores con $AlCl_3$, se pudieron obtener los primeros catalizadores usados a escala industrial, los cuales operan entre los 350 y 450°C. Actualmente la tendencia es a utilizar catalizadores formados por metales nobles y soportes de sílica-alúmina o de zeolitas los cuales dan conversiones cercanas al equilibrio a temperaturas entre 260-315°C.

Los actuales procesos industriales de isomerización de fracciones C_5 y C_6 se dividen en dos tipos principales dependiendo del tipo de catalizador usado para ese proceso:

A. Proceso Clásico

La isomerización se lleva a cabo a temperaturas de 100-150°C y presiones de entre 20 y 50 atm dependiendo del proceso, sobre catalizadores de alúmina clorada. Las condiciones de algunos de estos procesos se muestran en la siguiente tabla:

Proceso	Temperatura (K)	Presión (atm)	H_2 alimentado
UOP	373-423		
Isomate	393	50-60	10-18 m^3/m^3 de carga al reactor
Shell	353-373	21	1.3% mol

Tabla 3-1. Condiciones de operación para el proceso de isomerización clásico

B. Proceso con catalizadores de hidrogenación

Este proceso se lleva a cabo sobre catalizadores de hidrogenación con soportes ácidos, el catalizador lleva algún metal con carácter hidrogenante como puede ser platino o paladio y un soporte como puede ser la alúmina y sus combinaciones. Los procesos de este tipo son relativamente recientes, derivados de los estudios de catalizadores de reformado catalítico, por lo que el esquema de proceso se asemeja al de éstas unidades. El catalizador sólido no necesita regeneración y se utiliza en lecho fijo. El funcionamiento es siempre bajo presión de hidrógeno. Se llevan a temperaturas elevadas de 350-400°C y presión moderada de 20 a 50 atm. A pesar de que las condiciones a las que se lleva a cabo este tipo de procesos son más drásticas que las del proceso clásico, el proceso con catalizadores de hidrogenación

resulta más económico y requiere de menos mantenimiento. Las condiciones de algunos de estos procesos son:

Proceso	Temperatura (K)	Presión (atm)
Proceso Penex (UOP)	643 a 753	20 a 70
Proceso Penex (UOP)(baja temperatura, relativamente nuevo)	373 a 523	
Proceso Isomerase (Pure Oil Co)	<673	<54

Tabla 3-2. Condiciones de operación para el proceso de isomerización con catalizadores de hidrogenación

A partir de las condiciones de operación de temperatura, presión y moles de hidrógeno reportados para los distintos procesos, se seleccionaron los intervalos de temperatura y presión y la relación molar de hidrógeno a hidrocarburo a utilizarse para realizar el análisis del cálculo de la composición al equilibrio para la reacción de isomerización de C_5 y C_6 .

3.4 CÁLCULO DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LOS ISÓMEROS DE C_5H_{12} Y C_6H_{14}

3.4.1 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LOS ISÓMEROS DEL PENTANO

En el caso del análisis de la composición al equilibrio de los isómeros del pentano y de los isómeros del hexano (Caso 1 y 2. Sección 3.2) se siguió la misma metodología de cálculo.

- Primero se analizó la variación de la composición al equilibrio con respecto a la temperatura para un intervalo de 323 K a 773 K, siendo la presión de 1 atm siempre.
- Posteriormente se analizó el efecto de la presión total del sistema sobre estos sistemas para una temperatura constante de 623K (350°C), en cada caso se tomó una presión de 1 atm, 10 atm, 30.6 atm, y 50 atm.
- La variación de la composición de equilibrio respecto a las moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo en la alimentación se tomó en cuenta mediante tres casos, tomando como base 100 moles de hidrocarburos iniciales:
 - a) $H_2/HID = 0$ (1E-6 moles de hidrógeno iniciales)
 - b) $H_2/HID = 0.1$ (10 moles de hidrógeno iniciales)
 - c) $H_2/HID = 4$ (400 moles de hidrógeno iniciales)

- Por último se varió la cantidad de inertes presentes en el sistema, esto fue suponiendo que el hidrógeno pudiera comportarse como inerte en los reactores de isomerización de parafinas C₅ y C₆. Se tomaron los casos extremos de 0 y de 400 moles de inertes.
- Para el caso de los isómeros del pentano, también se analizó el efecto sobre la composición en el equilibrio al modificar los datos termodinámicos utilizados para obtener los potenciales químicos estándar necesarios para el cálculo de este equilibrio. Se realizó una comparación de la composición obtenida al calcular los potenciales químicos estándar por medio de la Función de Energía libre y de la entalpía de formación a 0 K (a) y de la composición obtenida tomando el potencial químico estándar de cada especie igual a la energía libre de formación estándar de esa especie (b) [véase Apéndice A].

$$a) \mu^{\circ} \equiv \Delta H_{f,0}^{\circ} + T[(G_0 + H_0)/T]_T$$

$$b) \mu^{\circ} \equiv \Delta G_{f,T}^{\circ}$$

Ec. 3-1. Equivalencia del potencial químico estándar con otros datos termodinámicos

Los datos termodinámicos en ambos casos se obtuvieron de la misma referencia en la cual se presenta una tabla para cada uno de estos datos a distintas temperaturas para diversos componentes (Ref. 27). Los valores de la energía libre de formación a cada temperatura se obtuvieron interpolando los datos reportados entre las dos temperaturas más cercanas a la temperatura del sistema. Por otro lado, para obtener los valores de la Función de Energía Libre a distintas temperaturas, se utilizó un polinomio de quinto orden calculado con los datos presentados en la referencia para cada compuesto. Teóricamente, las composiciones obtenidas usando cualquiera de los dos tipos de datos deben ser la mismas, pues solo se está cambiando la referencia de cálculo de los potenciales químicos estándar. Al mover esta referencia para todos las especies involucradas, el sistema no se debe alterar.

Cada uno de estos resultados se compararon con resultados reportados por otros autores (Ref. 35, 40). Estos resultados, pueden estar reportados para el equilibrio de los isómeros del pentano u obtenidos mediante varios tipos de catalizadores.

3.4.2 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LOS ISÓMEROS DEL HEXANO

Como se mencionó en la sección anterior, para analizar el proceso de isomerización de hexanos se siguió el mismo procedimiento que se usó para los isómeros del pentano. De este modo, la composición de equilibrio de los isómeros del hexano se calculó para el mismo intervalo de temperatura (323 K – 773K), presión (1atm - 50atm) y relación H_2/HID (0- 4), haciendo la comparación con las referencias citadas en cada caso.

Con el fin de mejorar la convergencia del programa, se implantó en éste el procedimiento de manejo de especies isoméricas, presentado al final del **Capítulo 2**. Mediante este procedimiento se realiza el cálculo de los isómeros de una especie cualquiera considerándolos dentro de una especie equivalente. De este modo el número de especies involucradas en el cálculo disminuye considerablemente.

Matemáticamente, el cálculo del equilibrio de los isómeros puede dificultarse si se utiliza este algoritmo estequiométrico ya que el hecho de que cada componente tenga su fórmula idéntica a los otros componentes provoca que algunos renglones de la matriz de elementos por componente sean dependientes entre sí, esto aunado a que los potenciales químicos de estas especies son muy similares entre sí lleva a que en algunos casos la matriz sea considerada como singular. Por esto, con el propósito de evitar que la matriz de cálculo sea singular en los problemas donde sólo hay isómeros es recomendable introducir una pequeña cantidad de otra especie distinta que no afecte la solución del equilibrio. Por ende, en los sistemas donde se calcula solamente el equilibrio de los isómeros de pentano o de hexano, se introdujo una pequeña cantidad de hidrógeno (10^{-6} moles) evadiendo así la matriz singular.

3.4.3 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE UNA MEZCLA DE ISÓMEROS DE PENTANO Y HEXANO

Prosiguiendo con el análisis, se investigó la repercusión en la composición al equilibrio considerando la formación de los isómeros del pentano y hexano en conjunto, al llevarse a cabo la reacción con distintas relaciones de alimentación de la parafinas C_5 y C_6 . Se ejecutaron 5 pruebas, todas a 613 K y 30.6 atm, variando la relación molar de $n-C_5/n-C_6$ de la siguiente manera:

- i) 100% de n-pentano y 0% de n-hexano
- ii) 75% de n-pentano y 25% de n-hexano

- iii) 50% de n-pentano y 50% de n-hexano
- iv) 25% de n-pentano y 75% de n-hexano
- v) 0% de n-pentano y 100% de n-hexano

Esta prueba se realizó con el fin de encontrar la relación de alimentación que tuviera la composición al equilibrio con la mayor cantidad de isómeros de alto octanaje.

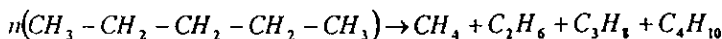
3.4.4 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE MEZCLAS DE

HIDROCARBUROS EN LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN

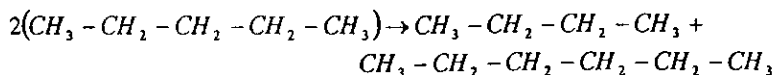
La reacción de isomerización siempre va acompañada de una gran cantidad de reacciones secundarias. Se supuso que la formación de productos de descomposición térmica (craqueo) predominaba sobre otras reacciones secundarias como son la oligomerización, la formación de hidrocarburos cíclicos o la desproporción entre otras reacciones. También se produce formación de carbono que desactiva los catalizadores, aunque este no se consideró para el presente caso ya que se ha visto que las cantidades formadas son del orden de partes por millón. Como se ha mencionado previamente, el mejor inhibidor de estas reacciones secundarias es el hidrógeno a presión. Existe una presión crítica por debajo de la cual las reacciones de craqueo, con formación de butanos, son importantes y, por encima de la cual la velocidad de isomerización disminuye rápidamente.

POSIBLES REACCIONES SECUNDARIAS

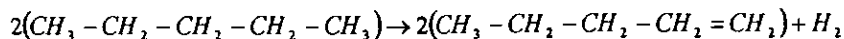
✂ Descomposición Térmica (Cracking)



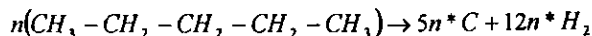
✂ Desproporción



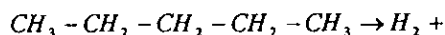
✂ Oligomerización



✂ Carbonización



✂ Formación de compuestos cíclicos



Así, debido a que las únicas reacciones secundarias consideradas fueron las de descomposición térmica, se adicionaron a la mezcla final los siguientes componentes:

Metano, Etano, Propano, n-Butano, i-Butano, n-Pentano, 2-Metil butano (iso-pentano), 2,2-Dimetil propano (neo-pentano), n-hexano, 2-Metil pentano, 3-Metil pentano, 2,2-Dimetil butano, 2,3-Dimetil butano, además de H_2 .

El mismo análisis que se llevó a cabo en la mezcla de los isómeros del pentano y del hexano sobre la relación óptima de alimentación se realizó para la fracción de C_1-C_6 de hidrocarburos. Las condiciones de operación fueron iguales que para el caso anterior (613K, 30.6 atm), la relación de n- C_5 /n- C_6 en la alimentación varío también del mismo modo desde n-pentano puro (100:0) hasta n-hexano puro (0:100).

Para finalizar este estudio se realizó el análisis de sensibilidad para la mezcla de hidrocarburos C_1-C_6 . Se siguió la misma metodología de cálculo con que se realizó el estudio de sensibilidad de los sistemas que incluían solamente los isómeros del pentano o del hexano. El cálculo de la composición al equilibrio se estableció para el intervalo especificado de temperatura (323 K - 773K), presión (1atm - 50atm) y relación H_2/HID (0-4), así como de las moles de inertes presentes (0-400).

También para este caso se realizó una comparación con los datos reportados en la literatura.

3.5 RESULTADOS. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del cálculo de la composición al equilibrio para los sistemas de isomerización de parafinas C_5 y C_6 estudiados.

3.5.1 ISOMEROS DEL PENTANO

Para determinar la relación existente entre los isómeros del pentano al equilibrio, se realizó el cálculo del equilibrio de sus tres isómeros para distintas condiciones de operación.

3.5.1.1 Dependencia de la composición respecto a la temperatura

3.5.1.1.1 Considerando los 3 isómeros del pentano

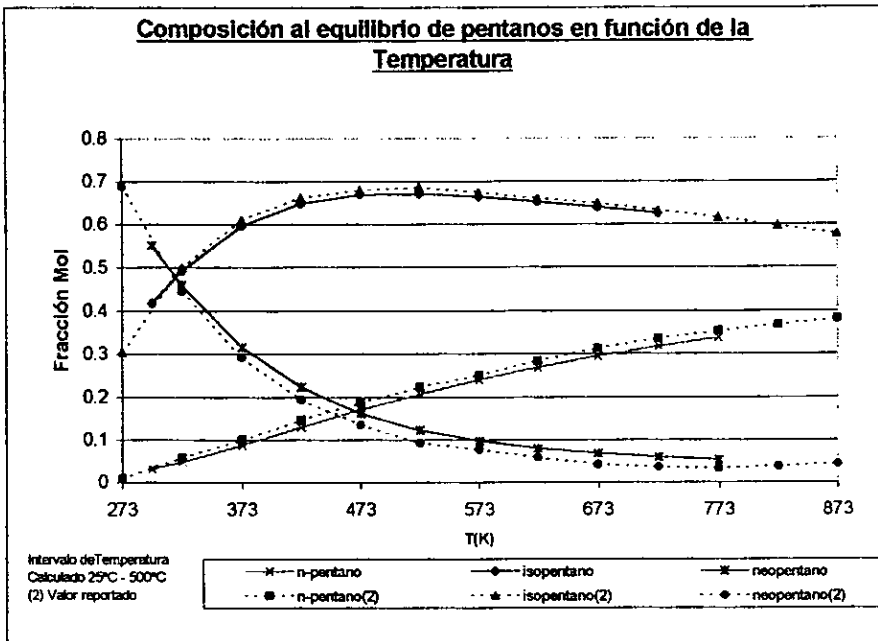
Para comenzar se analizó la dependencia de la composición al equilibrio de los tres isómeros del pentano respecto a la temperatura. El cálculo de las composiciones se realizó para el intervalo de temperaturas que comprende desde 323 K hasta 773 K (aprox. 50 °C a 500 °C), con incrementos de 50 K. En todos los casos se tomaron las siguientes

condiciones: 100 moles de alimentación consistente de n-pentano puro, una presión de 1 atm, 0 moles de inertes, y $1E-6$ moles de Hidrógeno.

En la Gráfica 3-1 se muestran los resultados obtenidos de este cálculo como fracción mol para cada uno de los tres isómeros del pentano en función de la temperatura. Estos resultados se comparan con las composiciones reportadas en la Ref 35, obtenidas también por medio del cálculo. Esta referencia utiliza la energía libre de formación estándar como dato termodinámico del potencial químico estándar.

Como se puede observar en la Gráfica 3-1, la composición calculada y la reportada son muy similares entre sí. La diferencia entre ellas es mínima para el isopentano y en n-pentano, aunque la diferencia se hace mayor para el neopentano ya que a temperaturas elevadas esta reportado que se forma una menor cantidad de esta especie. La tendencia que se muestra en ambos casos, tanto en el reportado como en el calculado, es que a medida que la temperatura disminuye, la concentración de n-pentano disminuye también hasta casi desaparecer, mientras que las concentraciones de isopentano y de neopentano aumentan. La variación de composición más importante se da en la concentración de neopentano ya que a 773 K su composición es de sólo 3% del total mientras que a 273 K corresponde a casi el 70%. Por otro lado, se ve que la composición del isopentano presenta un máximo aproximadamente a 473 K (200°C) que corresponde al 68% del total, después de lo cual cae rápidamente hasta 30% a 273 K. Esto es sumamente importante ya que a esta temperatura (200 K) se tendrá la mezcla con el mayor índice de octano. El hecho de que la concentración de isopentano y de neopentano aumenten con la disminución de la temperatura se debe a que, como se mencionó en el **Capítulo 1 Sección 1.3.2.1**, la reacción de isomerización de pentanos y hexanos es exotérmica como lo indican sus entalpías de reacción (Tabla 1-4). La entalpía de reacción del neopentano es menor que la del isopentano a altas temperaturas, pero conforme disminuye la temperatura su entalpía de reacción crece hasta -4.67 kcal/mol a 298 K mientras que la del isopentano solo llega a un valor de -1.92 kcal/mol. A temperaturas elevadas se favorece la formación de isopentano respecto al neopentano pero al disminuir la temperatura se empieza a producir mayor cantidad de neopentano, desplazando así al isopentano, esto provoca el máximo en la composición al equilibrio del isopentano.

En la Gráfica el símbolo (2) indica que los valores de esa serie corresponden a los valores reportados en la literatura.

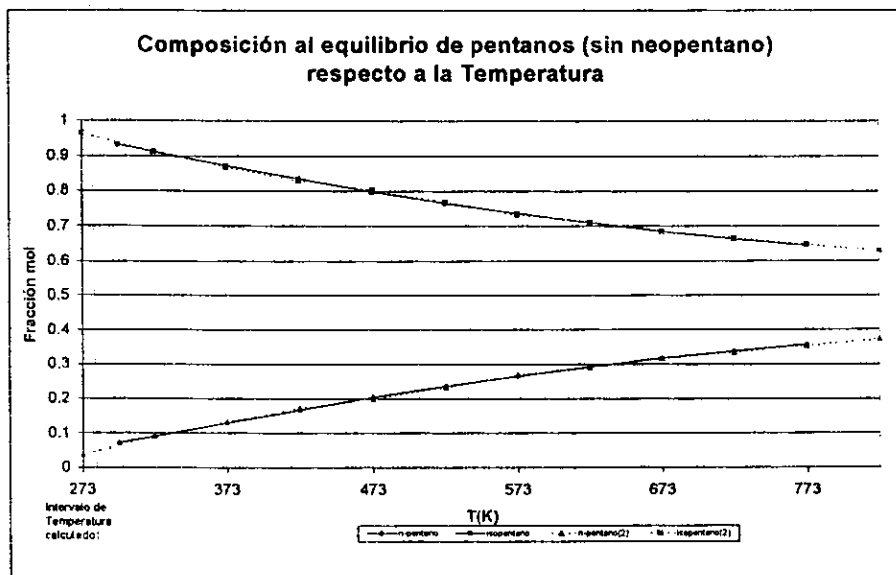


Gráfica 3-1. Composición de pentanos respecto a la temperatura

3.5.1.1.2 Sin considerar la formación del neopentano

Según la literatura, al llevar a cabo la reacción de isomerización del pentano, en la composición final no aparece rastro alguno de neopentano como sería lo esperado según el análisis de composición anterior, sino que solamente se presentan dos de los tres isómeros correspondientes del pentano, el n-pentano y el isopentano. Cualquiera que sea el catalizador utilizado para llevar a cabo la reacción de isomerización de pentanos, ésta no proporciona nunca neopentano. Esto se podría explicar de la siguiente manera: se sabe que la reacción de isomerización se efectúa mediante iones carbonio, y para que se forme el neopentano necesita el paso por un ion carbonio primario, el cual se forma con mucha dificultad, lo que constituye entonces una etapa-barrera.

Así, debido al impedimento presente en la formación de neopentano se decidió no incluir en el análisis de la composición al equilibrio de los sistemas estudiados a esta especie química. A continuación se presentan en la Gráfica 3-2 los resultados del cálculo de la composición al equilibrio para el pentano en función de la temperatura sin considerar más la producción de neopentano. Las condiciones de operación se mantuvieron iguales que para el caso anterior siendo la alimentación de 100 moles de n-pentano puro y la presión de 1 atm.



Gráfica 3-2. Composición en función de la temperatura sin neopentano

Al igual que en la gráfica anterior, el símbolo (2) indica que la serie corresponde a los valores reportados en la literatura (cálculo realizado con la energía libre de formación estándar).

Para este caso la correspondencia entre los datos calculados en este trabajo y los datos reportados en la literatura (Ref 35) es total. prácticamente no hay diferencia entre unos y otros datos. La Gráfica 3-2 muestra nuevamente que la disminución en la temperatura favorece la formación de isopentano hasta llegar a representar más del 96% en mol de la composición total a 273 K. Debido a que ya no se presenta el neopentano en este sistema, la formación de isopentano no se ve bloqueada y por lo tanto en la gráfica ya no se observa el máximo de composición que se tenía para el sistema que considera la formación de los tres isómeros del pentano.

Las condiciones de temperatura que se escogieron para este estudio fueron de 373 K a 773 K pues, como se puntualizó en el **Capítulo 3 Sección 3.3**, es en este intervalo donde operan los procesos industriales. Si la presión del sistema (con 3 o con 2 isómeros) se mantiene a 1 atm, para este intervalo de temperatura no se forma una fase líquida sino que todo se mantiene como una mezcla gaseosa. Esto se debe a que los puntos de ebullición de los componentes involucrados, mostrados en la **Tabla 1-2**, son sumamente bajos. Entre los tres isómeros del pentano el menos volátil es el n-pentano que se evapora a 37°C (310 K) por lo que a partir de esa temperatura los isómeros del pentano se encontrarán en fase gaseosa.

3.5.1.2 Dependencia de la composición respecto a la presión

Se analizó también el efecto que pudiera tener sobre la composición al equilibrio de los isómeros del pentano (sin neopentano) un cambio en la presión total del sistema. Asimismo se investigó si esta presión era suficiente como para formar otra fase, líquida en este caso. Para realizar este estudio se tomaron los siguientes valores para la presión: 1, 10, 30.6 y 50 atm. Al considerar estas presiones se verá el efecto de una presión baja (1 atm), de presiones intermedias (10 y 30.6 atm) y de una presión relativamente alta (50 atm) sobre el equilibrio químico y físico de los isómeros del pentano. Las condiciones de operación para esta sección se tomaron como sigue: temperatura de 623K con una alimentación de 100 moles de n-pentano puro y 10^4 moles de hidrógeno.

Los resultados de este análisis de presión se muestran en la **Tabla 3-3**.

Temperatura : 623 K

Alimentación: 100% n-pentano

Compuesto	Nombre
1) H ₂	Hidrogeno
2) C ₅ H ₁₂	n-pentano
3) C ₅ H ₁₂	2-metilbutano

PRESIÓN	1 atm	10 atm	30.6 atm	50 atm
1)	1.00E-08	1.00E-08	1.00E-08	1.00E-08
2)	0.29117034	0.29117034	0.29117034	0.29117034
3)	0.70882965	0.70882965	0.70882965	0.70882965

Tabla 3-3. Variación de la composición en fracción mol respecto a la presión

Es notable que nunca se presentó una fase líquida, como se hubiera esperado, a presiones elevadas de 30 o más atmósferas. A la temperatura elegida los isómeros del pentano se encuentran totalmente en fase gaseosa, aún a presiones altas como es la de 50 atm, por lo que el cambio en la presión afecta por igual a los componentes involucrados. Por ello no se observó un cambio aparente en la composición al equilibrio calculada para distintas presiones. Ahora bien, es posible que la suposición de idealidad para este sistema no sea del

todo cierta a presiones mayores como es la de 50 atm y por tal motivo la formación de una fase líquida no se presentó.

3.5.1.3 Dependencia de la composición respecto a la relación molar hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HID)

Se calculó la composición al equilibrio de los isómeros del pentano modificando la relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H_2/HID) presente en la alimentación, para así conocer de que modo un aumento en la cantidad de hidrógeno alimentado altera la composición de equilibrio de estos isómeros. Se tomó como base la composición al equilibrio obtenida para el sistema a 623 K.

Las condiciones de operación fueron:

$T = 623 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$; Alimentación = 100 moles n-pentano + H_2

El cálculo de la composición al equilibrio se practicó para las siguientes relaciones H_2/HID :

Alimentación mol H_2	H_2/HID
$10^6 \cong 0$	0
10	0.1
400	4.0

Los resultados del cálculo se muestran a continuación.

Temperatura 623 K Presión 1 atm
Alimentación 100% n-pentano

Componente	Nombre
1) H_2	Hidrogeno
2) C_5H_{12}	n-pentano
3) C_5H_{12}	2-Metilbutano

H_2/HID	0		0.1		4.0	
	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol
1)	1E-6	1E-8	10	0.09090909	400	0.8
2)	29.117034	0.29117034	29.11703441	0.26470031	29.11703441	0.05823407
3)	70.882965	0.70882965	70.88296559	0.64439060	70.88296559	0.14176593

Tabla 3-4. Variación de la composición respecto a la relación molar H_2/HID

De la Tabla 3-4 se concluye que para el caso donde sólo se toma en cuenta la reacción de los isómeros del pentano en presencia de hidrógeno, éste último actúa como un inerte y no altera la formación de isopentano. En todos los casos el número de moles al equilibrio se mantuvo constante para los pentanos y las moles de hidrógeno permanecieron sin variación. Sin embargo, si se considerara la formación de carbono en esta reacción, la composición al equilibrio del sistema estaría constituida prácticamente por 500 moles de carbón y en 600

moles de hidrógeno, producto de un craqueo total (se llevó a cabo esta prueba). Ya que la cantidad de carbón depositado en los catalizadores es despreciable, no se tomó en consideración la formación de esta especie en el equilibrio.

3.5.1.4 Dependencia de la composición respecto a las moles de inertes

Se estudió también la acción de la adición de inertes en el sistema, variando esta cantidad desde 0 hasta 400 moles. El análisis de este parámetro se justifica pues como se observó en la sección anterior, es posible que el hidrógeno actúe como inerte en esta reacción respecto a la reacción de isomerización de parafinas C_5 y C_6 . Más aún, en la literatura (Ref. 40) mencionan que en los catalizadores de hidrogenación con soporte ácido utilizados para esta reacción se utiliza hidrógeno, el cual ayuda en la actividad isomerizante del catalizador pero que no se consume en la reacción.

De este modo se analizó la adición de 400 moles de inertes a los dos isómeros del pentano y se compararon con un sistema sin inertes ambos a 623 K y 1 atm. El resultado se reproduce a continuación:

Temperatura: 623 K
 Presión: 1 atm.
 Alimentación: 100% n-pentano

Componente	Nombre
1) H ₂	Hidrogeno
2) C ₅ H ₁₂	n-pentano
3) C ₅ H ₁₂	2-Metilbutano

Inertes	0		400	
	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol
1)	1.0000E-006	1.0000E-008	1.0000E-006	2.0000E-009
2)	29.11703441	0.29117034	29.11703441	0.05823407
3)	70.88296559	0.70882965	70.88296559	0.14176593

Tabla 3-5. Composición en función de las moles de inertes

La composición al equilibrio no se vio alterada por la adición de una gran cantidad de inertes en este sistema, por lo que se puede pensar que la suposición de que el hidrógeno realmente actúa como inerte es válida para este sistema.

3.5.1.5 Variación de la composición respecto a los datos termodinámicos utilizados

Para finalizar el análisis de este grupo se analizó el efecto de cambiar los datos termodinámicos con los cuales se obtienen los potenciales químicos de cada especie. Para llevar esto a cabo se realizó un cálculo del equilibrio de los isómeros del pentano donde en lugar de utilizar la Función de Energía Libre como el Potencial Químico Estándar se utilizó

la Energía Libre de Formación Estándar. Ese cálculo se realizó con el fin de saber que tan sensible es el resultado obtenido en función del valor del potencial químico introducido.

Se realizó un cálculo para ejemplificar esta variación, considerando un sistema que incluía los tres isómeros del pentano a las siguientes condiciones:

Temperatura = 623 K; Presión = 1 atm

Alimentación = 100% n-pentano

Los resultados obtenidos mediante el programa de cálculo se compararon también con otros resultados calculados (Ref 35) con base a la energía libre de formación estándar.

(A) se refiere al sistema calculado mediante la Energía Libre de Formación Estándar

(B) se refiere al sistema calculado mediante la Función de Energía Libre

(AR) se refiere al sistema reportado, calculado mediante la Energía Libre de Formación Estándar

Componente	Nombre	Componente	Nombre
1) C5H12	n-pentano	3) C5H12	2,2-Dimetilpropano
2) C5H12	2-Metilbutano	4) H2	Hidrogeno

Componente	A		B	
	Potencial Q. Estándar		Potencial Q. Estándar	
1) C5H12	41.9704	kcal/mol	-18.35415	kcal/mol
2) C5H12	40.9196	kcal/mol	-78.36597	kcal/mol
3) C5H12	43.9108	kcal/mol	-79.46745	kcal/mol
4) H2	-3.8798	kcal/mol	-76.87682	kcal/mol

Tabla 3-6. Potencial Químico Estándar de cada sistema

SISTEMA	B	A	AR	A-AR	A-B
Componente	Fracción Mol			%diferencia	%diferencia
1) C5H12	0.26775514	0.28205775	0.2827	0.22	-5.07
2) C5H12	0.65182732	0.65910486	0.6596	0.075	-1.1
3) C5H12	0.08041753	0.05883739	0.0577	-1.93	36.7
4) H2	1.00E-08	1.00E-08	0		

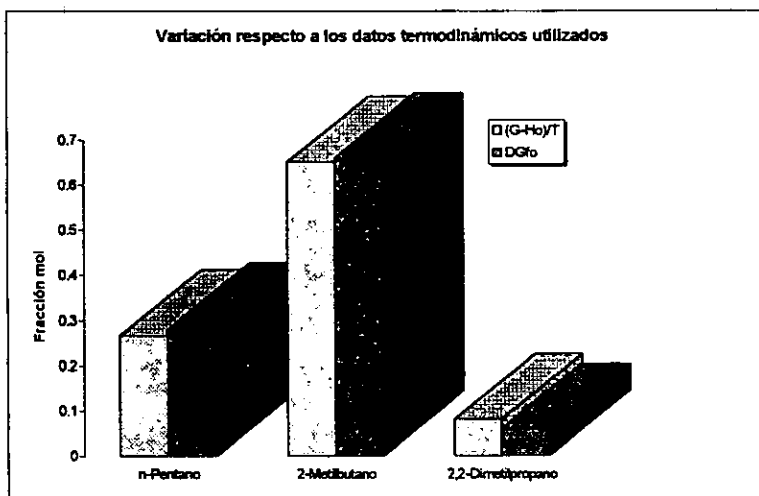
Tabla 3-7. Composición calculada para distintos datos termodinámicos

Si se comparan los valores obtenidos mediante el mismo tipo de dato termodinámico (energía libre de formación estándar), se ve claramente que los valores entre el sistema A (calculado) y el sistema AR (reportado) son prácticamente iguales, dándose la variación más grande en el neopentano con un 2% de diferencia, lo cual es despreciable.

Por otro lado se hizo también la comparación entre el sistema calculado con la energía libre y con la función de energía libre; a pesar de que para este caso la diferencia entre las moles calculados de cada sistema fue mayor que para el caso anterior, su diferencia sigue siendo mínima para el n-pentano (5%) y para el isopentano (1%). La mayor variación se dio en el

neopentano con un 36% de diferencia. Esta diferencia ya es de consideración y si se considera esta especie en la composición al equilibrio debe tomarse con reservas hasta tener datos termodinámicos más adecuados. Ahora bien, debido a que para este estudio no se considerará más la aparición de neopentano, y a que como se aprecia en la Gráfica 3-2, los datos de la composición al equilibrio del sistema (n-pentano / isopentano) calculados son prácticamente iguales a los reportados, no habrá necesidad de cambiar de datos termodinámicos pudiendo usar la función de energía libre de manera confiable para el resto de los sistemas analizados en esta tesis.

La variación de composición al equilibrio entre uno y otro sistema (A y B) pudo deberse a la manera en como se obtuvieron los datos termodinámicos para cada uno de ellos; para el sistema A se utilizó una interpolación lineal de los datos reportados en la literatura (Ref 27), mientras que para el sistema B se utilizó un polinomio de 5° orden calculado mediante los valores reportados en esa misma referencia bibliográfica.



Gráfica 3-3. Variación respecto a los datos termodinámicos usados

Así se comprueba también que el programa es capaz de realizar los cálculos de la composición al equilibrio de un sistema adecuadamente, independientemente de los datos con los que se obtenga el potencial químico de cada especie, siempre y cuando sean del mismo tipo para todos los compuestos de ese sistema en particular.

¹ Nota: El potencial químico estándar reportado es el mismo que el del sistema A.

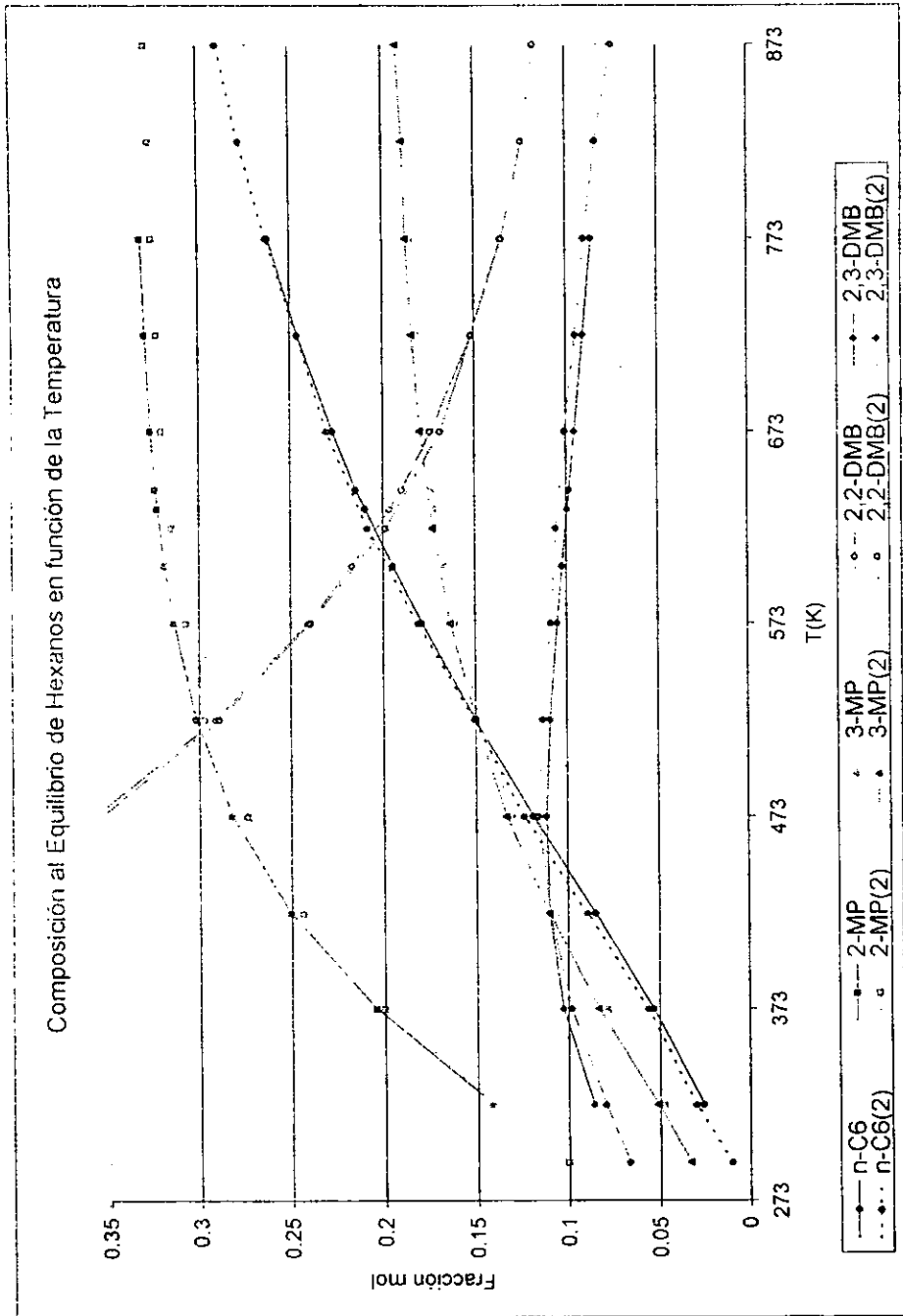
Además los resultados del cálculo nos muestran la importancia de tener datos termodinámicos confiables para el cálculo de la composición al equilibrio, pues una variación en estos datos produce un cambio perceptible en la composición obtenida.

3.5.2 ISÓMEROS DEL HEXANO

Al igual que en la sección anterior, en esta sección se realizó el estudio de sensibilidad paramétrica de la composición al equilibrio correspondiente ahora a los cinco isómeros del hexano. El procedimiento de análisis fue el mismo que se siguió para el cálculo de la composición de los isómeros del pentano. El hexano presenta 5 isómeros distintos, por lo que el cálculo de la composición al equilibrio de este sistema es un poco más complejo que para los pentanos. Estos isómeros son: n-hexano (n-C₆), 2-metilpentano (2-MP), 3-metilpentano (3-MP), 2,2-dimetilbutano (22-DMB), y 2,3-dimetilbutano (23-DMB). En cada uno de los casos presentados, excepto donde se indica lo contrario, se agregó una pequeña cantidad de hidrógeno (10⁻⁶ moles) a la mezcla, con el fin de ayudar a la convergencia del cálculo.

3.5.2.1 Dependencia de la composición respecto a la temperatura

Para el caso de los isómeros del hexano, también se investigó la relación de la composición al equilibrio con la temperatura. El intervalo de temperatura calculado fue de 323 a 773 K. Al igual que la reacción de isomerización de pentanos, la isomerización de los hexanos es una reacción ligeramente exotérmica (Tabla 1-2), por lo que una disminución en la temperatura favorecerá este proceso. En la Gráfica 3-4 se presentan los resultados de este estudio. El 2,2-dimetilbutano (22-DMB o neohexano) es el componente que predomina a bajas temperaturas. Mientras que la formación de este componente aumenta considerablemente al bajar la temperatura del sistema hasta alcanzar a 283 K casi el 80% de la composición total, la composición al equilibrio de los otros isómeros disminuye a niveles inferiores a 0.1 en fracción mol. El dominio de composición del 22-DMB comienza a partir de los 523K de temperatura a la cual rebasa la composición del 2-metilpentano. La temperatura óptima para tener mayor cantidad de productos de alto octano debe encontrarse entre los 423K y los 473K (150°C-200°C) pues entre esas temperaturas se da un aumento considerable en la formación de 22-DMB, además de que se presenta un máximo en la concentración al equilibrio del 2,3-dimetilbutano (23-DMB). Es recomendable disminuir la concentración al equilibrio del 2-MP, un producto predominante en la reacción de isomerización del hexano, pues su octanaje es el menor (73.4 RON) de todos los isómeros



Gráfica 3-4. Composición de los isómeros del hexano en función de la temperatura

ramificados del hexano.

Esta disminución también se logra operando a temperaturas cercanas a los 150°C.

En el intervalo de estudio elegido para la temperatura (373K-773K) no se presenta mas que una fase gaseosa, siendo la temperatura de ebullición del componente menos volátil de 68.8°C correspondiente al n-hexano. Además de los datos calculados en este trabajo, en la **Gráfica 3-4** se presentan los datos reportados en la literatura del cálculo la composición al equilibrio de estos isómeros (Ref 35). Al hacer la comparación entre los valores reportados y los calculados se observa que ambas series de datos están tan próximas que prácticamente se les puede considerar iguales, esto comprueba que el programa puede calcular fielmente la composición al equilibrio para el sistema que involucra tanto los isómeros del pentano como los del hexano.

3.5.2.2 Dependencia de la composición respecto a la presión

El factor de la presión se tomó en cuenta también para el análisis de la composición al equilibrio de los isómeros del hexano. Las presiones consideradas en el cálculo del equilibrio fueron las siguientes: 1, 10, 30.6 y 50 atm. En los cuatro casos las condiciones de operación fueron:

Temperatura : 623 K

Alimentación: 100% n-hexano

Componente	Nombre
1) H ₂	Hidrogeno
2) C ₆ H ₁₄	n-Hexano
3) C ₆ H ₁₄	2-Metilpentano
4) C ₆ H ₁₄	3-Metilpentano
5) C ₆ H ₁₄	2,2-Dimetilbutano
6) C ₆ H ₁₄	2,3-Dimetilbutano

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3-8

Presión	1 atm.	10 atm.	30.6 atm.	50 atm.
Comp.	Fracción Mol	Fracción Mol	Fracción Mol	Fracción Mol
1) H ₂	1.00E-08	1.00E-08	1.00E-08	1.00E-08
2) C ₆ H ₁₄	0.20471361	0.20471361	0.20471361	0.20471361
3) C ₆ H ₁₄	0.32146994	0.32146994	0.32146994	0.32146994
4) C ₆ H ₁₄	0.17082665	0.17082665	0.17082665	0.17082665
5) C ₆ H ₁₄	0.20255531	0.20255531	0.20255531	0.20255531
6) C ₆ H ₁₄	0.10043448	0.10043448	0.10043448	0.10043448

Tabla 3-8. Composición al equilibrio de los hexanos con la presión

En este caso tampoco se tuvo una variación notable de la composición al equilibrio con la presión. La composición se mantuvo siempre constante y los componentes se mantuvieron en la fase gaseosa aún a presiones elevadas. Se ve entonces que la presión no es un agente

esencial en lo que respecta al equilibrio termodinámico de esta reacción, probablemente en el aspecto cinético de la misma si resulte un principio muy importante y por esta razón es que la mayoría de los procesos industriales de isomerización requieran estar presurizados, sin embargo para saber si esta suposición es cierta sería necesario realizar un estudio de la cinética de esta reacción, cosa que está muy lejos del objetivo del presente trabajo.

El análisis de la dependencia de la composición al equilibrio respecto a la presión se efectuó en sistemas más complejos, donde se consideraba una mezcla de los isómeros del pentano y del hexano y en una mezcla donde se incluía además la presencia de otros compuestos ligeros provenientes de reacciones secundarias. En ninguno de estos casos la presión afectó de alguna manera la composición al equilibrio ni el número de fases presentes (se introdujeron compuestos todavía más volátiles que los isómeros), por lo que su análisis ya no se incluyó en lo que resta de esta tesis.

3.5.2.3 Dependencia de la composición respecto a la relación molar hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HID)

En este apartado se estudió la relación del cambio en la composición al equilibrio en función de las moles de hidrógeno alimentadas por mol de hidrocarburos alimentados (hidrocarburos totales). Como base se tomaron 100 moles de n-hexano a 1 atm y 623 K. La relación H_2/HID se varió entonces para 3 casos distintos 0, 0.1 y 4. El efecto en el cambio de este parámetro se expone en la Tabla 3-9.

Temperatura : 623 K

Presión : 1 atm.

Alimentación: 100% n-hexano

Componente	Nombre	Componente	Nombre
1) H_2	Hidrogeno	4) C_6H_{14}	3-Metilpentano
2) C_6H_{14}	N-hexano	5) C_6H_{14}	2,2-Dimetilbutano
3) C_6H_{14}	2-Metilpentano	6) C_6H_{14}	2,3-Dimetilbutano

H_2/HID	0		0.1		4.0	
	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol
1) H_2	1.00E-06	1.00E-08	10.00000000	0.09090909	400.00000000	0.80000000
2) C_6H_{14}	20.4713609	0.20471361	20.47136090	0.18610328	20.47136090	0.04094272
3) C_6H_{14}	32.1469942	0.32146994	32.14699420	0.29224540	32.14699420	0.06429399
4) C_6H_{14}	17.0826652	0.17082665	17.08266524	0.15529696	17.08266524	0.03416533
5) C_6H_{14}	20.2555311	0.20255531	20.25553108	0.18414119	20.25553108	0.04051106
6) C_6H_{14}	10.0434486	0.10043448	10.04344859	0.09130408	10.04344859	0.02008690

Tabla 3-9. Composición de hexanos respecto a la relación H_2/HID

En este sistema consistente solamente de los isómeros del hexano, el hidrógeno no tuvo una actuación visible sobre el equilibrio termodinámico. Si se observan las moles al equilibrio

se tiene que el hidrógeno se mantuvo igual que al inicio, es decir es un inerte en la reacción de isomerización de hexanos al igual que en la reacción de isomerización de pentanos.

3.5.2.4 Dependencia de la composición respecto a las moles de inertes

Como se vio en la sección anterior, el hidrógeno es un inerte en la reacción de isomerización de hexanos. Así los resultados obtenidos si se le agregan 400 moles de inertes al sistema de hexanos sin hidrógeno deben ser equivalentes a los resultados del sistema de isómeros de hexano con 400 moles de hidrógeno.

Los resultados de este cálculo se presentan a continuación:

Temperatura : 623 K

Presión : 1 atm.

Componente	Nombre	Componente	Nombre
1) H ₂	Hidrogeno	4) C ₆ H ₁₄	3-Metilpentano
2) C ₆ H ₁₄	N-hexano	5) C ₆ H ₁₄	2,2-Dimetilbutano
3) C ₆ H ₁₄	2-Metilpentano	6) C ₆ H ₁₄	2,3-Dimetilbutano

Inertes	0 moles		400 moles	
	Moles al Eq.	Fracción Mol	Moles al Eq.	Fracción Mol
1) H ₂	1.00E-06	1.00E-08	1.0000E-006	2.0000E-009
2) C ₆ H ₁₄	20.4713609	0.20471361	20.47136090	0.04094272
3) C ₆ H ₁₄	32.1469942	0.32146994	32.14699420	0.06429399
4) C ₆ H ₁₄	17.0826652	0.17082665	17.08266524	0.03416533
5) C ₆ H ₁₄	20.2555311	0.20255531	20.25553108	0.04051106
6) C ₆ H ₁₄	10.0434486	0.10043448	10.04344859	0.02008690

Tabla 3-10. Composición al equilibrio de hexanos respecto a las moles de inertes.

Así queda asentado que si el sistema contiene solamente isómeros del pentano o del hexano en su composición, el hidrógeno pasa como un inerte en la reacción de isomerización respectiva. El número de inertes que estén presentes en el sistema no va a alterar de ningún modo su equilibrio termodinámico. El mismo efecto de los inertes en la composición al equilibrio se observó para todos los casos investigados en esta tesis.

3.5.3 MEZCLA DE ISÓMEROS DEL PENTANO Y DEL HEXANO

3.5.3.1 Composición al equilibrio en función de la relación de alimentación ($n-C_5/n-C_6$)

Este análisis se llevó a cabo con el propósito de conocer la variación de la composición al equilibrio dependiendo de la alimentación introducida. Para ello se alteró esta alimentación de la siguiente manera: se tomaron inicialmente 100 moles de n-pentano (100:0) y se calculó la composición al equilibrio, posteriormente se quitaron 25 moles de n-pentano y se agregaron las equivalentes de n-hexano (75:25), calculándose la composición al

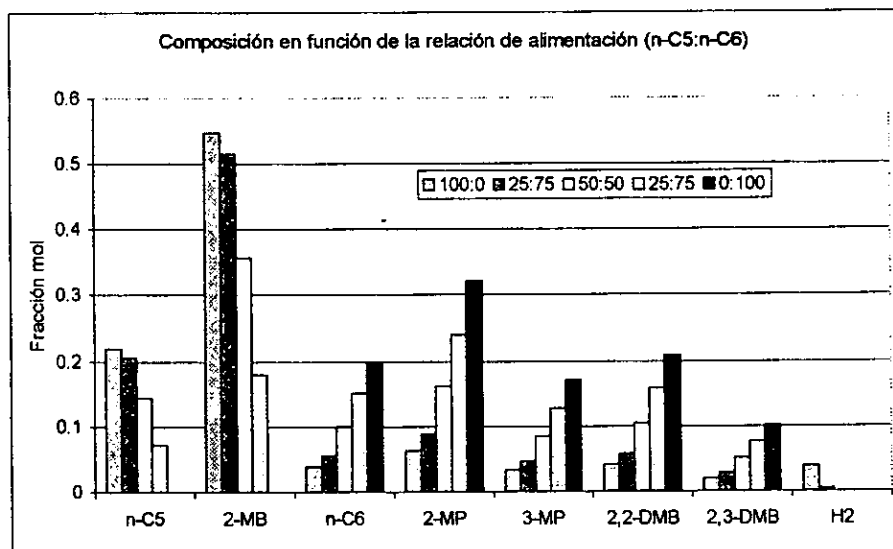
equilibrio con esta composición. Cada cálculo se realizó con 25 moles menos de n-pentano hasta llegar a una composición de 100 moles de n-hexano puro (100:0). El resultado que se muestra en la Gráfica 3-5 fue el siguiente:

Temperatura : 613 K

Presión : 30.6 atm.

Componente	Identificador	Componente	Identificador
1) n-pentano	n-C5	5) 3-Metilpentano	3-MP
2) 2-Metilbutano	2-MB	6) 2,2-Dimetilbutano	2,2-DMB
3) n-Hexano	n-C6	7) 2,3-Dimetilbutano	2,3-DMB
4) 2-Metilpentano	2-MP	8) Hidrogeno	H2

De la gráfica se puede obtener la siguiente información, cuando en la alimentación se tiene 100% de n-pentano, la producción de 2-metilbutano o isobutano es máxima, con una conversión de n-C₅ del 78% aproximadamente; de este 78% de n-pentano que reacciona, el 55% corresponde a isobutano y el resto a compuestos de C₆ y a hidrógeno, cuando no existen compuestos del hexano el porcentaje de isobutano producido aumenta hasta 73%.



Gráfica 3-5. Composición al equilibrio en función de la relación de alimentación de n-C₅ y n-C₆

A medida que aumenta la cantidad de n-hexano en el sistema, la producción de isopentano cae considerablemente, mientras que la concentración de los isómeros del hexano crece. Por ejemplo, para una alimentación equimolar de n-C₅ y n-C₆, la conversión de n-pentano es del 70%, y el isopentano formado corresponde ahora al 36% del total, disminuyendo la conversión y la formación del isopentano respecto a la alimentación de n-C₅ puro. Con esta

relación de alimentación (50:50), la concentración de todos los hexanos sigue aumentando. Es notable que a partir de que se le agrega hexano a la mezcla, la composición al equilibrio ya casi no presenta la formación de H_2 , siendo despreciable cuando la relación $n-C_5:n-C_6$ sobrepasa el 50% de n -hexano.

En el caso extremo de tener una alimentación del 100% de n -hexano, la concentración de pentanos y de hidrógeno es nula, y sólo se producen isómeros del pentano durante la reacción. A estas condiciones, se producen 33 moles de 2-metilpentano en el equilibrio para el sistema de hexanos solos, y para la mezcla de isómeros de C_5 y C_6 se producen también 33 moles de esta especie; entonces se puede pensar que en el equilibrio de estos sistemas no se favorecen las reacciones de craqueo, pues el hexano no produce pentanos de ninguna clase.

En conclusión, lo mejor es tratar la isomerización de los pentanos y de los hexanos por separado, evitando mezclar ambas especies ya que de este modo la conversión n -pentano disminuye en comparación de la isomerización del n -pentano solo. Además de esta disminución, se tiene que si hay hexanos presentes, la cantidad de isopentano creada baja considerablemente y como este es una especie que nos interesa por su alto octanaje, no es conveniente que su rendimiento caiga.

A continuación se analizará el cambio en la composición al equilibrio considerando una mayor cantidad de componentes provenientes de las reacciones de craqueo viendo si el hecho de introducir estas especies altera radicalmente el equilibrio termodinámico de la mezcla de isómeros.

3.5.4 MEZCLA DE HIDROCARBUROS C_1-C_6

Como se explicó en el capítulo anterior, la reacción de isomerización va acompañada de una serie de reacciones secundarias que producen una gran cantidad de subproductos, principalmente productos ligeros provenientes de la descomposición térmica de los hexanos y pentanos. Debido a esto se decidió introducir a la mezcla del sistema una lista de especies adicionales, estos compuestos son: metano, etano, propano, n -butano, e isobutano (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$, $i-C_4H_{10}$ respectivamente). El análisis de la composición al equilibrio de esta reacción se presenta a continuación.

3.5.4.1 Composición al equilibrio en función de la relación de alimentación ($n-C_5/n-C_6$)

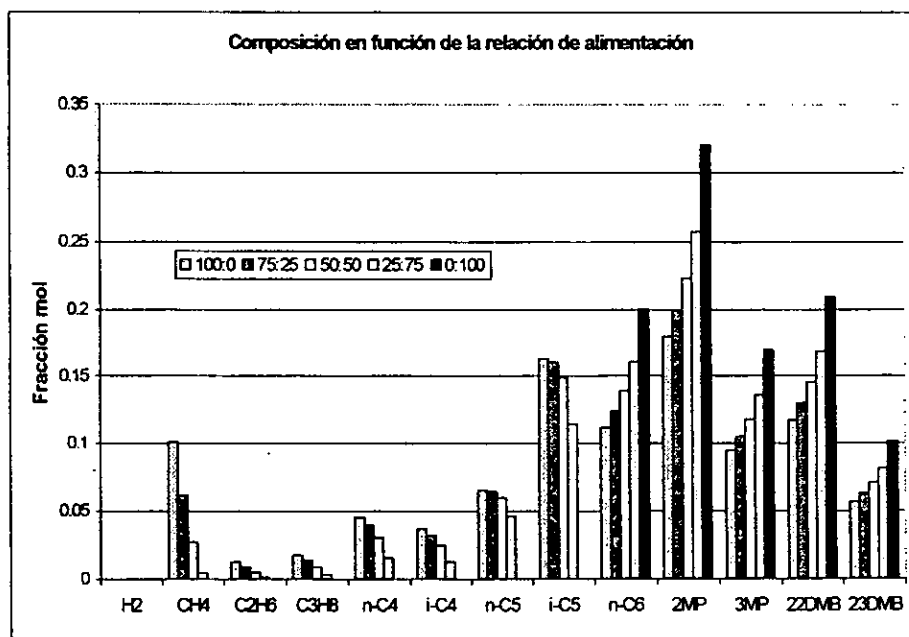
Para iniciar el análisis de la composición al equilibrio de la mezcla de hidrocarburos C_1-C_6 se varió, al igual que en la Sección 3.5.3.1, la relación de alimentación de parafinas C_5 y C_6

lineales. La relación n-C₅:n-C₆ se tomó para los siguientes valores 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, y 0:100. Para todos los casos las condiciones de temperatura y presión fueron de:

Temperatura: 613 K Presión: 30.6 atm.

Componente	Identificador	Componente	Identificador	Componente	Identificador
1) Hidrogeno	H2	6) 2-Metilpropano	iC4	11) 3-Metilpentano	3MP
2) Metano	CH4	7) n-Pentano	nC5	12) 2,2-Dimetilbutano	22DMB
3) Etano	C2H6	8) 2-Metilbutano	iC5	13) 2,3-Dimetilbutano	23DMB
4) Propano	C3H8	9) N-hexano	nC6		
5) n-Butano	nC4	10) 2-Metilpentano	2MP		

Los resultados de este cálculo están plasmados en la Gráfica 3-6. En esta gráfica se puede ver que en cualquiera de los casos la formación de hidrógeno es prácticamente nula, mientras que en el caso en que solo se considera la mezcla de isómeros, la formación de hidrógeno es apreciable en los primeros casos donde hay mayor cantidad de n-pentano. Por otro lado para este sistema se observa que entre mayor cantidad de n-pentano exista en la alimentación, mayor será la cantidad de productos ligeros que se formen, y que conforme se aumente la cantidad de n-hexano la cantidad de productos menores a C₆ disminuirá hasta desaparecer cuando la alimentación sea 100 % de n-hexano.



Gráfica 3-6. Composición al equilibrio de la mezcla de hidrocarburos respecto a la relación (n-C₅/n-C₆)

Es importante notar que cuando el sistema sea alimentado con hexano puro, la composición al equilibrio de este sistema se conserva igual que para el sistema donde solamente existen isómeros del hexano. Esto no sucede así en el caso del isopentano, ya que desde un principio su rendimiento se ve muy disminuido; si se realiza el cálculo del equilibrio para un sistema de n-pentano e isopentano únicamente, el rendimiento de este último será de más de 70%, mientras que en el presente caso la composición de isopentano no alcanza más del 17% del total, el resto del n-pentano se transforma en productos ligeros y en una gran cantidad de hexanos.

El equilibrio termodinámico del sistema de hidrocarburos se inclina a formar una gran cantidad de moléculas pequeñas mediante reacciones de desintegración térmica. Si se hubiera considerado la formación de productos mayores a C_6 , probablemente se hubiera producido mayor cantidad de productos ligeros con la consecuente desaparición de los hexanos, del mismo modo que se observa en los pentanos de este caso. Esta propensión se puede explicar en el sentido de que para que un sistema alcance el equilibrio termodinámico, debe hacer que su entropía llegue a un máximo, entonces al existir en el equilibrio mayor cantidad de moléculas ligeras, la entropía del sistema crecerá.

En general, la tendencia observada en la mezcla de isómeros se sigue en la mezcla de hidrocarburos, los rendimientos de los productos de alto octano son mucho mejores si se da la isomerización por separado de cada una de las parafinas que si se mezclan en diferentes proporciones, es debido a esto que se decidió estudiar el equilibrio termodinámico sin considerar la formación de moléculas con un mayor número de carbonos que las que se alimentan, en el primer caso se analizó la composición al equilibrio de la fracción C_1-C_5 y posteriormente de la fracción C_1-C_6 .

3.5.4.2 Análisis de la fracción C_1-C_5

3.5.4.2.1 Dependencia de la composición al equilibrio respecto a la temperatura

En la Gráfica 3-7 se muestra el análisis de la composición al equilibrio en función de un cambio en la temperatura del sistema basado en la fracción C_1-C_5 de hidrocarburos parafínicos.

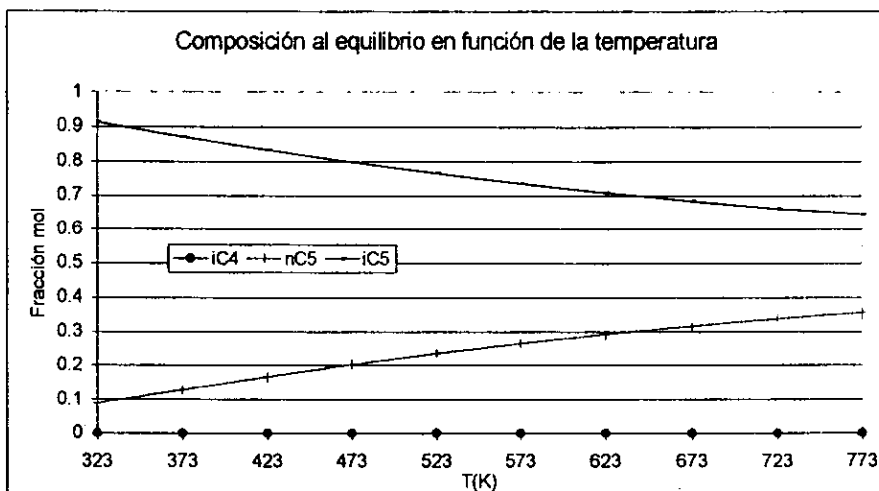
A pesar de que en el cálculo se incluyeron todos los hidrocarburos ligeros de la mezcla antes analizada, en la composición al equilibrio obtenida la concentración de estas especies resultó ser tan pequeña comparada con los pentanos que no era posible trazarlos en la misma gráfica, para ejemplificar esto se agregó la composición más cercana a la de los

pentanos correspondiente al isobutano. La mayor concentración alcanzada por esta especie fue del orden de $4E-6$ moles, la concentración del resto de los componentes fue todavía menor hasta prácticamente desaparecer del equilibrio considerado.

Por lo que respecta a la concentración al equilibrio de los pentanos, ésta es idéntica a la concentración hallada para el sistema de pentanos solos.

En la tabla Tabla 4-11 se muestran algunos puntos calculados para este sistema

Identificador	Nombre	Identificador	Nombre	Identificador	Nombre
1) H ₂	Hidrogeno	4) C ₃ H ₈	Propano	7) nC ₅	n-pentano
2) CH ₄	Metano	5) nC ₄	n-Butano	8) iC ₅	2-Metilbutano



3) C₂H₆ Etano 6) iC₄ 2-Metilpropano

Gráfica 3-7. Composición al equilibrio en función de la temperatura

Temp (K)	323		373		423	
Componente	Moles	Fracción	Moles	Fracción	Moles	Fracción
1)	8.14E-43	8.14E-45	8.78E-42	8.78E-44	5.25E-41	5.25E-43
2)	1.53E-25	1.53E-27	8.94E-26	8.94E-28	5.64E-26	5.64E-28
3)	8.82E-21	8.82E-23	1.12E-20	1.12E-22	1.28E-20	1.28E-22
4)	5.60E-14	5.60E-16	7.94E-14	7.94E-16	9.97E-14	9.97E-16
5)	1.12E-06	1.12E-08	1.52E-06	1.52E-08	1.88E-06	1.88E-08
6)	3.88E-06	3.88E-08	3.48E-06	3.48E-08	3.12E-06	3.12E-08
7)	8.910304	0.089103	12.86745	0.128674	16.7379	0.167379
8)	91.08969	0.910897	87.13255	0.871326	83.2621	0.832621

Tabla 4-11. Ejemplo de composición para el análisis de temperatura de la fracción C₁-C₅

3.5.4.2.2 Dependencia de la composición al equilibrio respecto a la presión

Esta sección se incluyó con el fin de remarcar que la presión no ejerce una alteración aparente en la reacción de isomerización de las parafinas C₅-C₆, aún cuando se introduzcan

nuevos componentes en el sistema estudiado. Esta indiferencia de la presión sobre el equilibrio termodinámico se puede deber a cualquiera de las dos causas siguientes, ya mencionadas anteriormente:

- Todos los sistemas estudiados se consideraron totalmente ideales. Al no tomar en cuenta en los casos extremos donde la presión es alta (50 atm) el peso de la no-idealidad sobre los potenciales químicos (por medio de los coeficientes de actividad), los resultados obtenidos pudieron alejarse de las composiciones y fases que se observan en realidad.
- Probablemente a las condiciones de estudio elegidas, la presión en verdad no afecta el equilibrio termodinámico de los sistemas analizados, aún a la presión de 50 atm.

En la Tabla 3-12 se presentan los resultados de este cálculo, realizado a la Temperatura de 623 K y con las mismas presiones que en los casos anteriores.

<u>Componente</u>	<u>Identificador</u>	<u>Componente</u>	<u>Identificador</u>
1) Hidrogeno	H2	5) n-Butano	nC4
2) Metano	CH4	6) 2-Metilpropano	iC4
3) Etano	C2H6	7) n-Pentano	nC5
4) Propano	C3H8	8) 2-Metilbutano	iC5

Presión	1 atm		10		30.6		50	
	Moles	Fracción	Moles	Fracción	Moles	Fracción	Moles	Fracción
1)	3.69E-39	3.69E-41	3.69E-39	3.69E-41	3.69E-39	3.69E-41	3.70E-39	3.70E-41
2)	1.57E-26	1.57E-28	1.57E-26	1.57E-28	1.57E-26	1.57E-28	1.57E-26	1.57E-28
3)	1.49E-20	1.49E-22	1.49E-20	1.49E-22	1.49E-20	1.49E-22	1.49E-20	1.49E-22
4)	1.50E-13	1.50E-15	1.50E-13	1.50E-15	1.50E-13	1.50E-15	1.50E-13	1.50E-15
5)	2.79E-06	2.79E-08	2.79E-06	2.79E-08	2.79E-06	2.79E-08	2.79E-06	2.79E-08
6)	2.21E-06	2.21E-08	2.21E-06	2.21E-08	2.21E-06	2.21E-08	2.21E-06	2.21E-08
7)	29.11703	0.29117	29.11703	0.29117	29.11703	0.29117	29.11703	0.29117
8)	70.88296	0.70883	70.88296	0.70883	70.88296	0.70883	70.88296	0.70883

Tabla 3-12. Composición en función de la presión para la fracción C₁-C₅

3.5.4.2.3 Dependencia de la composición al equilibrio respecto a la relación (H₂/H₂D)

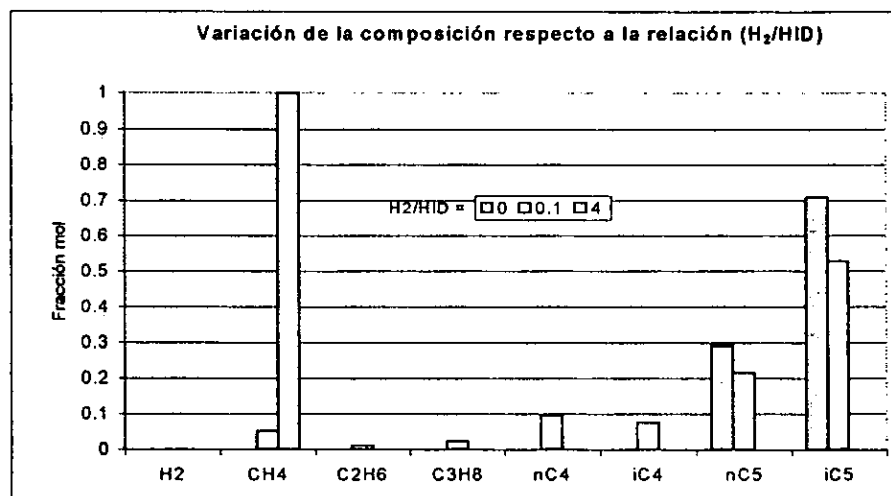
La variación de la composición al equilibrio para el sistema de C₁-C₅ se presenta a continuación, las condiciones de operación se mantuvieron para todos los casos en:

Temperatura 623 K
Presión 1 atm

<u>Componente</u>	<u>Identificador</u>	<u>Nombre</u>	<u>Componente</u>	<u>Identificador</u>	<u>Nombre</u>
1) H2	H2	Hidrogeno	5) C4H10	nC4	n-Butano
2) CH4	CH4	Metano	6) C4H10	iC4	2-Metilpropano
3) C2H6	C2H6	Etano	7) C5H12	nC5	n-Pentano
4) C3H8	C3H8	Propano	8) C5H12	iC5	2-Metilbutano

Componente	0		0.1		4	
	Moles	Fracción	Moles	Fracción	Moles	Fracción
1)	3.69E-39	3.69E-41	6.08E-08	5.52E-08	0.236561	0.000473
2)	1.57E-26	1.57E-28	5.656225	0.05142	499.5281	0.999056
3)	1.49E-20	1.49E-22	1.168999	0.010627	0.234171	0.000468
4)	1.50E-13	1.50E-15	2.565398	0.023322	0.001166	2.33E-06
5)	2.79E-06	2.79E-08	10.45441	0.09504	1.08E-05	2E-08
6)	2.21E-06	2.21E-08	8.282864	0.075299	8.54E-06	1.71E-08
7)	29.11703	0.29117	23.83873	0.216716	5.57E-08	1.11E-10
8)	70.88296	0.70883	58.03337	0.527576	1.36E-07	2.71E-10

Tabla 3-13. Composición en función de la relación H_2/HID



Gráfica 3-8. Concentración al equilibrio de C1-C5 en función de la relación H_2/HID

El resultado de composición al equilibrio encontrado para esta mezcla de hidrocarburos C_1 - C_5 , resultó ser radicalmente distinto a los resultados obtenidos en los sistemas donde no se consideraron los productos ligeros provenientes de las reacciones de desintegración térmica. Ahora, el hidrógeno no actuó más como una molécula inerte pues las moles de hidrógeno desaparecieron al llegar el sistema al equilibrio termodinámico; anteriormente el hidrógeno se mantenía inalterado, las moles de hidrógeno que se alimentaban eran las moles que aparecían en la composición al equilibrio. Al observar la composición del sistema, se tiene que a medida que se agrega una pequeña cantidad de hidrógeno, aparece una gran cantidad de hidrocarburos ligeros desde CH_4 hasta butanos, disminuyendo la cantidad de isopentano formado. Si la cantidad de H_2 en la alimentación es pequeña, el equilibrio termodinámico tiende a formar butanos y algo de metano, ahora bien cuando la

concentración de H_2 es muy elevada, la concentración al equilibrio la constituye únicamente metano en un 100%. La explicación de este fenómeno es que a medida que se agrega hidrógeno al sistema, la presión parcial de éste aumenta. Al pasar de cierta presión de hidrógeno crítica, se favorecen las reacciones de craqueo y no la de isomerización, lo cual se observa en la gráfica perfectamente.

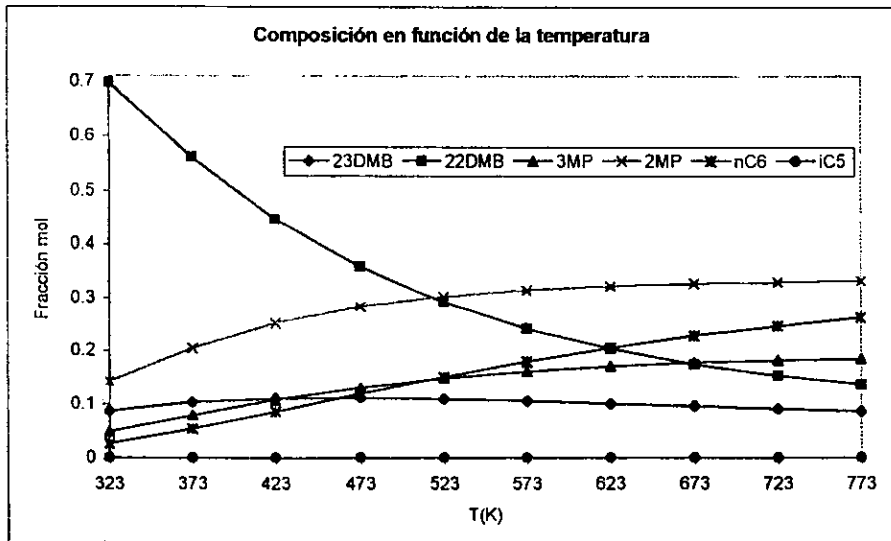
3.5.4.3 Análisis de la fracción C_1-C_6

3.5.4.3.1 Dependencia de la composición al equilibrio con la temperatura

Las composiciones al equilibrio para la mezcla de hidrocarburos C_1-C_6 se trazaron en la Gráfica 3-9.

Nombre	Identificador	Nombre	Identificador
1) Hidrogeno	H2	8) 2-Metilbutano	iC5
2) Metano	CH4	9) n-hexano	nC6
3) Etano	C2H6	10) 2-Metilpentano	2MP
4) Propano	C3H8	11) 3-Metilpentano	3MP
5) n-butano	nC4	12) 2,2-Dimetilbutano	22DMB
6) 2-Metilpropano	iC4	13) 2,3-Dimetilbutano	23DMB
7) n-pentano	nC5		

La composición al equilibrio de este sistema es prácticamente la misma que para el sistema donde solo se consideran los isómeros del hexano.



Gráfica 3-9. Composición de la fracción C_1-C_6 al equilibrio en función de la temperatura

El resto de las especies pertenecientes a este sistema no aparecen en la composición al equilibrio. Como se puede ver, la tendencia de comportamiento del equilibrio termodinámico para este sistema es igual que para la mezcla de hidrocarburos C_1-C_6 , analizado previamente, por lo que no se dirá más al respecto en relación con esta sección.

3.5.4.3.2 Dependencia de la composición al equilibrio respecto a la relación (H_2/HID)

Exactamente el mismo comportamiento que se presentó en el análisis de la relación hidrógeno a hidrocarburos totales en la alimentación para la fracción C_1-C_6 , se presentó para la mezcla de parafinas C_1-C_6 . Las condiciones de operación se tuvieron como:

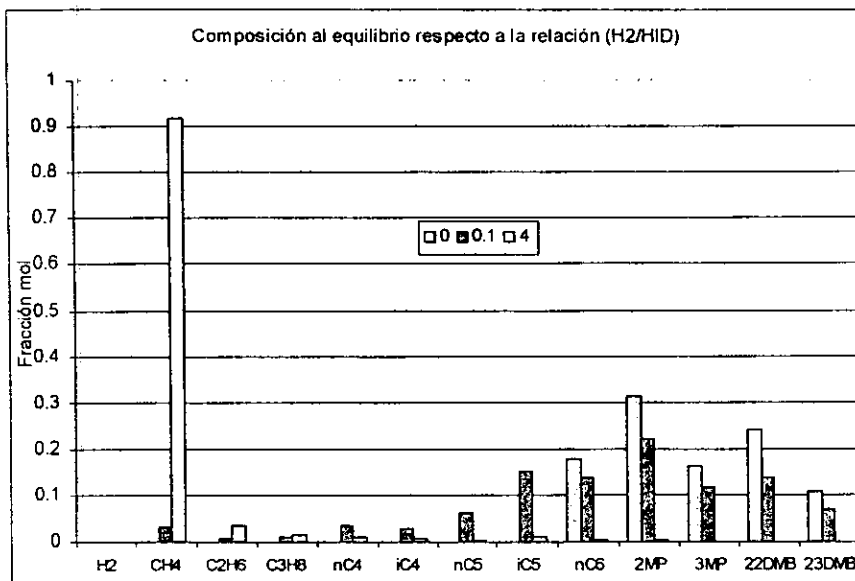
Temperatura 623 K Presión 1 atm

Componente	Identificador	Nombre	Componente	Identificador	Nombre
1) H ₂	H ₂	Hidrogeno	8) C ₅ H ₁₂	iC ₅	2-Metilbutano
2) CH ₄	CH ₄	Metano	9) C ₆ H ₁₄	nC ₆	n-Hexano
3) C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	Etano	10) C ₆ H ₁₄	2MP	2-Metilpentano
4) C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	Propano	11) C ₆ H ₁₄	3MP	3-Metilpentano
5) C ₄ H ₁₀	nC ₄	n butano	12) C ₆ H ₁₄	22DMB	2,2-Dimetilbutano
6) C ₄ H ₁₀	iC ₄	2-Metilpropano	13) C ₆ H ₁₄	23DMB	2,3-Dimetilbutano
7) C ₅ H ₁₂	nC ₅	n-pentano			

Componente	0		0.1		4	
	Moles	Fracción	Moles	Fracción	Moles	Fracción
1)	2.97E-46	1.44E-48	4.63E-06	4.21E-08	0.00281025	0.00000562
2)	1.19E-33	1.62E-35	3.54385541	0.03221687	458.372673	0.91674535
3)	1.06E-27	1.10E-29	0.60270859	0.00547917	16.5976917	0.03319538
4)	1.01E-20	9.76E-23	1.08840929	0.00989463	6.38160823	0.01276322
5)	1.77E-13	1.69E-15	3.64990269	0.03318093	4.55634683	0.00911269
6)	1.41E-13	1.53E-15	2.89175907	0.02628872	3.60992015	0.00721984
7)	1.75E-06	1.59E-08	6.84870776	0.06226098	1.82029473	0.00364059
8)	4.25E-06	4.41E-08	16.6726017	0.15156911	4.43135407	0.00886271
9)	20.4713599	0.17912979	15.2925264	0.13902297	0.86538608	0.00173077
10)	32.1469926	0.31381285	24.014464	0.21831331	1.35895027	0.0027179
11)	17.0826644	0.16134234	12.7611013	0.11601001	0.72213571	0.00144427
12)	20.2555301	0.2404822	15.1312971	0.13755725	0.85626231	0.00171252
13)	10.0434481	0.10523275	7.50266207	0.06820602	0.42456682	0.00084913

Tabla 3-14. Variación de la composición al equilibrio en la mezcla de C_1-C_6 , al variar la relación H_2/HID

Entre mayor cantidad de hidrógeno exista en la alimentación del sistema, mayores serán las posibilidades de que se favorezcan las reacciones de craqueo las cuales producirán una gran cantidad de hidrocarburos ligeros con un muy bajo índice de octano. en cambio, si la cantidad de hidrógeno es lo suficientemente pequeña, es posible que gran parte de los hexanos se conviertan en isopentano y n-pentano lo cual resulta más conveniente que tener solamente la isomerización de hexanos, La formación de una cantidad adecuada de isopentano sin que se produzca una extensa porción de productos ligeros se puede lograr para una relación H_2/HID cercana a 0.1.



Gráfica 3-10. Composición como función de la relación H2/HID

3.5.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS TEÓRICOS OBTENIDOS CONTRA DATOS EXPERIMENTALES DE LA LITERATURA.

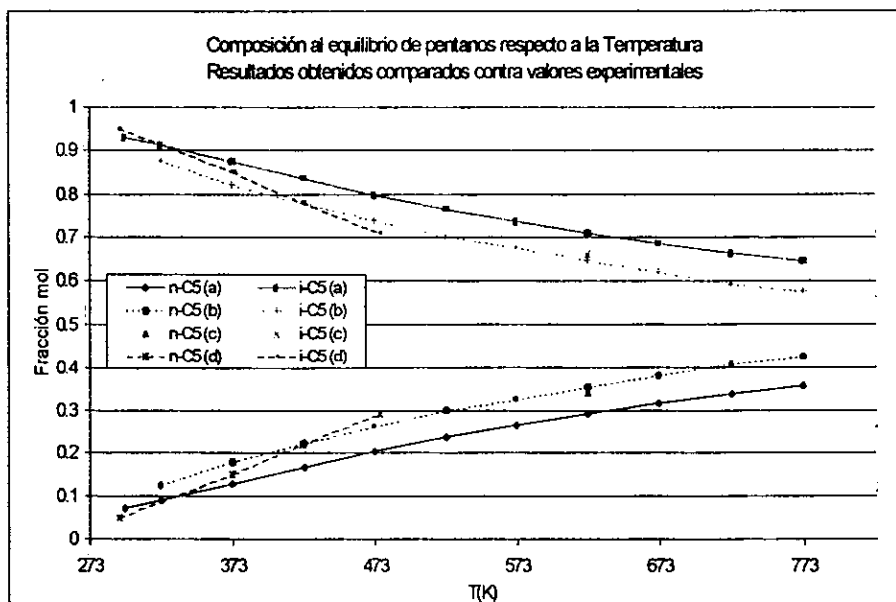
A continuación se presentan una serie de gráficas en las cuales se trazaron los datos de composición al equilibrio para los isómeros del pentano y del hexano calculados en este trabajo (teóricos) y datos experimentales reportados en varias fuentes de la bibliografía.

Debido a que el proceso de isomerización de parafinas C₅ y C₆ a escala industrial es relativamente reciente, es difícil encontrar datos de este proceso en la literatura, amén de que hay una gran discrepancia entre los valores experimentales reportados de cada fuente revisada. Los datos experimentales reportados de composición de la reacción de isomerización, sean éstos al equilibrio o no, dependen en gran medida del tipo de catalizador utilizado y de las condiciones de operación del mismo. Incluso existen variaciones respecto a los datos teóricos publicados y esta diferencia se debe principalmente a la precisión de los datos termodinámicos ocupados para el cálculo de estas composiciones.

En el caso del sistema de isómeros del pentano, la línea sólida [Serie (a)] corresponde a los datos teóricos obtenidos en esta investigación. Las Series b, c y d son entonces los valores

experimentales publicados en diversas referencias: Serie b, Referencia 35. Thonon.; Serie c, Referencia 24. Rabo; Serie d, Referencia 26. Ridgway.

Nótese la desviación que se presenta entre los datos experimentales de cada una de las referencias, siendo ésta más notable entre la serie b y la d.



Gráfica 3-11. Isómeros del pentano. Datos teóricos y experimentales.

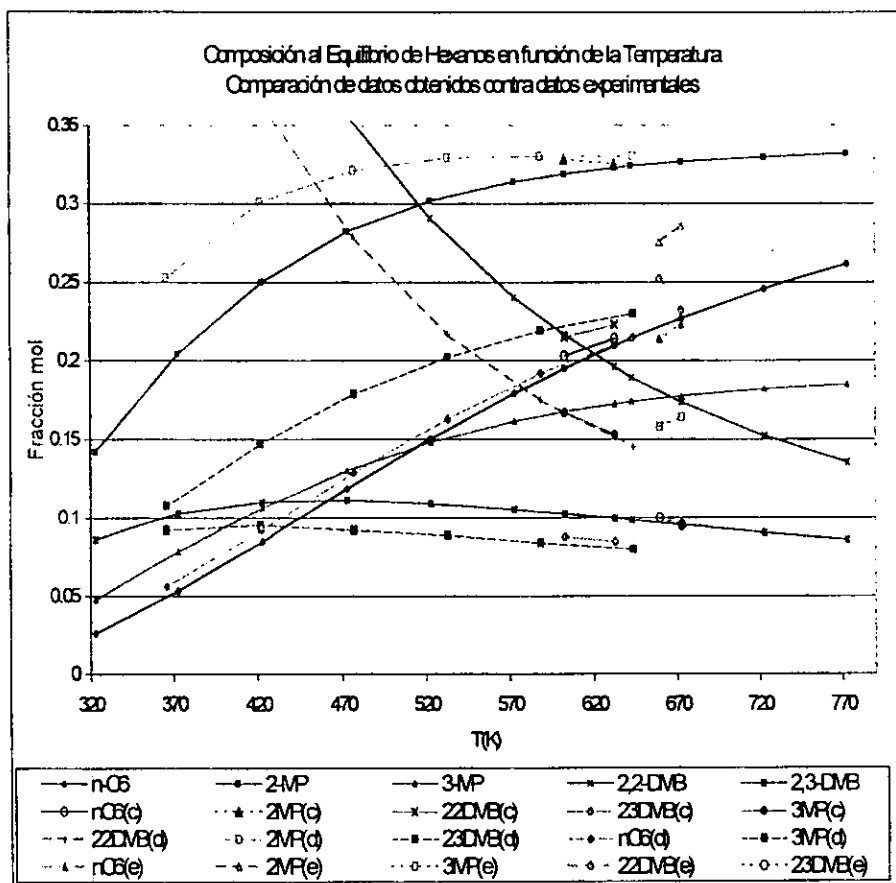
Para el caso de los isómeros del hexano, la desviación entre una y otra serie de datos es todavía mas aparente. Aquí, la línea sólida se refiere también a los datos teóricos, mientras que las series sucesivas (b, c, d, y e) son de datos experimentales obtenidos de estas referencias: Ref. 35, Ref. 24, Ref. 26, Ref. 28, respectivamente.

Se tiene entonces que los valores teóricos determinados presentan diferencias nada despreciables con los valores experimentales publicados. El origen de estas divergencias consiste en:

- a) El escaso valor absoluto de las energías libres de isomerización, obtenidas mediante la función de energía libre cuya diferencia en valor absoluto es elevada para cada caso. Se trata pues, de un caso en donde el error relativo es importante.

b) O bien, en ninguno de los casos experimentales reportados en la literatura como composiciones al equilibrio, se llegó totalmente a este valor sino que se llegaron a composiciones muy cercanas a este equilibrio.

Independientemente de que los datos que se tengan sean teóricos o experimentales, en ambos casos se observa claramente la ventaja que presentan los procesos que trabajan a baja temperatura. Aún cuando la conversión está limitada por el equilibrio termodinámico, las conversiones más elevadas en isómeros ramificados se obtendrán a baja temperatura o mediante recirculación de las n-parafinas. Debido a esto, resulta ventajoso utilizar las condiciones termodinámicas más favorables dado que la separación de los isómeros normales y ramificados es muy costosa.



Gráfica 3-12. Isómeros del hexano. Datos teóricos y experimentales.

3.5.5.1 Datos experimentales obtenidos mediante diversos catalizadores de hidroisomerización típicos.

A continuación se presenta una Tabla (Tabla 3-15) que contiene los datos de una prueba realizada sobre un catalizador de hidroisomerización hecho con níquel soportado sobre sílica-alúmina (Ref. 32). Los resultados de este catalizador fueron comparados contra los datos del equilibrio termodinámico calculados en este trabajo con el fin de ver que tan cercanas están las composiciones reportadas a este equilibrio.

Prueba: Isomerización de n-hexano
 Temperatura (K) 658
 Presión (atm) 24.8
 Catalizador Ni-SiO₂/Al₂O₃ std.

	Reportado	Moles al Eq.	Moles al Eq.
H ₂ /HID	4	0	0.083
Distribución de productos, moles/100 moles de alimentación			
Metano	2.1	1.01E-33	2.19058803
Etano	0.4	1.06E-27	0.46860027
Propano	0.8	1.04E-20	0.93656512
n-Butano	0.0	1.83E-13	3.37397376
i-Butano	1.2	1.34E-13	2.46032866
n-Pentano	1.6	1.85E-06	6.92765951
i-Pentano	1.3	4.15E-06	15.56666874
n-Hexano	24.1	22.06	16.85146901
2-Metil pentano	34.1	32.51	24.82964898
3-Metil pentano	24.7	17.57	13.41930088
2,2-Dimetil butano	5.9	18.16	13.87275021
2,3-Dimetil butano	6.9	9.69	7.4024418
Total, moles	103.1	100.0	108.3
% fracción C5			
n-Pentano	55.17241379	30.79756033	
i-Pentano	44.82758621	69.20243967	
% fracción C6			
n-Hexano	25.18286311	22.06394006	
2-Metil pentano	35.63218391	32.50991867	
3-Metil pentano	25.80982236	17.57013885	
2,2-Dimetil butano	6.165099269	18.16384845	
2,3-Dimetil butano	7.210031348	9.692153975	
% conv n-C6	75.9	77.93606104	83.14853099
%AE	97.38752381		

Tabla 3-15. Isomerización de hexano. Composición experimental.

A partir de los datos de la tabla anterior se puede obtener la siguiente información: la isomerización de n-hexano para este sistema está muy cercana al equilibrio termodinámico que se presenta si se considera que sólo se lleva a cabo la isomerización de C₆, sin ninguna otra reacción secundaria. Ahora bien, es notable la elevada cantidad de subproductos

ligeros menores al C_6 reportada para este sistema así como que las concentraciones de 2,2-dimetil butano y 2,3-dimetil butano sean mucho menores que las calculadas al equilibrio. Esto indica que el presente catalizador impide de alguna manera la formación de compuestos con carbonos terciarios como es el caso del 2,2-dimetilbutano, impidiendo también la producción de compuestos con carbonos secundarios como el 2,3-dimetilbutano, aunque para este compuesto el impedimento es menor. Esto da como consecuencia que al no producirse la cantidad de dimetilbutanos que debería tenerse al equilibrio, la formación de los demás productos se favorece por lo que la concentración obtenida de 2MP y de 3MP es mucho mayor que la concentración esperada al equilibrio. Desgraciadamente esto no es adecuado para los fines buscados ya que los dimetilbutanos presentan un mayor octanaje en comparación con los metilpentanos.

El acercamiento al equilibrio para este catalizador de níquel sobre un soporte de sílica-alúmina es de 97%, comparado con el equilibrio donde no interviene el hidrógeno, lo cual constituye un valor bastante aceptable desde el punto de vista práctico.

No sólo el Acercamiento al Equilibrio nos puede dar una idea de lo cerca que puede llegar al equilibrio este catalizador pues otra manera de cotejar esta aproximación al equilibrio es mediante la distribución de los isómeros de cada fracción de hidrocarburos al final del experimento. De este modo, comparando las fracciones de C_6 obtenidas en el experimento contra la fracción al equilibrio, se puede ver que este componente está muy cerca de este equilibrio, no así la fracción C_5 donde la proporción al equilibrio es de 31/69 para el n- C_5 /i- C_5 , y no de 55/45 como está reportado.

La concentración al equilibrio contra la que se comparó el resultado experimental se obtuvo considerando que las 400 moles de hidrógeno se mantienen como inertes. Por otro lado, la concentración de hidrocarburos ligeros C_1 - C_3 es muy similar a la concentración que se obtiene al equilibrio cuando reaccionan 8.3 moles de hidrógeno en el reactor. Entonces se podría pensar que el hidrógeno es prácticamente un inerte en el sistema, considerando la cantidad inicial introducida de este componente y la cantidad que podría reaccionar.

Con el fin de probar el efecto del hidrógeno en la solución al equilibrio encontrada, se analizaron también los resultados de dos catalizadores tipo SA-5N [SA-5N(VII) y SA-5N(VII-D)]

Los resultados de composición reportados para estos sistemas se encuentran en la Tabla siguiente:

Composición Reportada

	658	685	673
Temperatura (K)	658	685	673
Presión (atm)	24.8	24.8	24.8
H ₂ /HID (reportado)	4	4	4
Catalizador	SA-5N (VII)	SA-5N (VII)	SA-5N (VII-D)
Distribución de productos, moles/100 moles de alimentación			
Metano	0	44.5	36.6
Etano	0	4	2.9
Propano	4.3	19.1	10
n-Butano	0.6	5.9	3.7
i-Butano	0.9	4	2.7
N-pentano	1.9	11.5	9.1
i-Pentano	3.7	16.3	12.5
N-hexano	23.2	12.7	16.1
2-Metil pentano	34.1	18.7	23
3-Metil pentano	23	12.9	16.9
2,2-Dimetil butano	5.1	2.1	4.7
2,3-Dimetil butano	5.6	3.2	4.5
	102.4	154.9	142.7
§ fracción C5			
N-pentano	33.92857143	41.36690647	42.12962963
i-Pentano	66.07142857	58.63309353	57.87037037
§ fracción C6			
N-hexano	25.49450549	25.60483871	24.69325153
2-Metil pentano	37.47252747	37.7016129	35.27607362
3-Metil pentano	25.27472527	26.00806452	25.9202454
2,2-Dimetil butano	5.604395604	4.233870968	7.208588957
2,3-Dimetil butano	6.153846154	6.451612903	6.901840491
§ conv n-C6	76.8	87.3	83.9
§AE	98.54231658	99.99072463	99.90606028

Tabla 3-16. Composición experimental. Catalizador SA-5N(VII) y (VII-D)

Los resultados reportados dejan ver claramente que estos catalizadores son sumamente eficaces, ya que sus acercamientos al equilibrio están por encima del 98% en todos los casos. Además, la distribución de las fracciones de C₅ y C₆ se encuentran muy cercanas a las encontradas por medio del cálculo de la composición en el equilibrio.

Las conversiones escritas en la Tabla 3-16, así como los acercamientos al equilibrio se obtuvieron al comparar los resultados de composición reportados contra los resultados obtenidos del cálculo los cuales se encuentran en la Tabla 3-17 para las temperaturas de 658, 685 y 673 K, respectivamente. En cada caso se buscó la relación de hidrógeno a hidrocarburo que proporcionara la composición mas parecida a la reportada en la literatura. En estos catalizadores se llega a composiciones muy cercanas a las de equilibrio, sin embargo, el equilibrio considerado en cada caso estará dado por la cantidad de hidrógeno que reaccione en cada catalizador.

Temperatura (K)	658	685	685
H ₂ /HID (reacciona)	0	0.01	0.445
Fracción mol en el equilibrio (%mol)			
Metano	1.01E-33	0.0006602	34.88435098
Etano	1.06E-27	0.00081667	4.38809009
Propano	1.04E-20	0.00863556	4.71841772
n-Butano	1.83E-13	0.16112753	8.95266632
i-Butano	1.34E-13	0.11086677	6.1600474
n-pentano	1.85E-06	1.73621312	9.80985204
i-Pentano	4.15E-06	3.68732388	20.83390642
n-hexano	22.06393896	22.0897348	12.69190185
2-Metil pentano	32.50991704	31.18290965	17.9164862
3-Metil pentano	17.57013797	17.02679841	9.78293566
2,2-Dimetil butano	18.16384754	16.01530878	9.20177308
2,3-Dimetil butano	9.69215349	8.97960461	5.15933131
Total	100	101	144.5
% fracción C5			
n-pentano	30.79756033	32.01256154	32.01256156
i-Pentano	69.20243967	67.98743846	67.98743844
% fracción C6			
n-hexano	22.06394006	23.18052786	23.18052786
2-Metil pentano	32.50991867	32.72272449	32.72272449
3-Metil pentano	17.57013885	17.86758322	17.86758323
2,2-Dimetil butano	18.16384845	16.80614615	16.80614614
2,3-Dimetil butano	9.692153975	9.423018281	9.423018283
% conv n-C6	77.93606104	77.9102652	87.30809815
Temperatura (K)	673	673	673
H ₂ /HID (reacciona)	0	0.46	0.135
Fracción mol en el equilibrio (%mol)			
Metano	9.45E-29	36.72484671	5.77542359
Etano	1.06E-23	4.39555576	1.05373005
Propano	1.05E-17	4.67393501	1.70800824
n-Butano	1.86E-11	8.85158887	4.93083248
i-Butano	1.31E-11	6.24600824	3.47937763
N-pentano	0.00001889	9.62538794	8.17351714
i-Pentano	0.00004111	20.94990481	17.78987062
N-hexano	22.69624561	12.37685088	16.02111047
2-Metil pentano	32.6342426	17.79629816	23.03626841
3-Metil pentano	17.74290785	9.67566743	12.52458629
2,2-Dimetil butano	17.38453071	9.48023509	12.27161054
2,3-Dimetil butano	9.54202322	5.20351253	6.73564301
Total	100	146	113.5
% fracción C5			
N-pentano	31.48333333	31.48093468	31.48093467
i-Pentano	68.51666667	68.51906532	68.51906533
% fracción C6			
N-hexano	22.69625696	22.69625697	22.69625696
2-Metil pentano	32.63425892	32.63425892	32.63425892
3-Metil pentano	17.74291672	17.74291672	17.74291672
2,2-Dimetil butano	17.3845394	17.3845394	17.3845394
2,3-Dimetil butano	9.542027992	9.542027992	9.542027993
% conv n-C6	77.30375439	87.62314912	83.97888953

Tabla 3-17. Composición al equilibrio para las temperaturas de 658, 685 y 673

De este modo sólo serán útiles aquellos catalizadores que promuevan la reacción de isomerización únicamente, es decir en donde el hidrógeno actúe como un inerte nada más. El mejor catalizador de esta serie es entonces el SA-5N (VII) ya que además de trabajar a una menor temperatura que el SA-5N(VII-D), la cantidad de productos ligeros es mucho menor por tanto hay mayor isomerización.

Por último se comparó la concentración obtenida en el equilibrio con los resultados reportados de un catalizador comercial tipo MB 5390 el cual contiene paladio en un soporte de zeolita (Ref. 32).

De la composición reportada se ve que el catalizador se encuentra todavía lejos de la composición al equilibrio, siendo que su acercamiento al equilibrio definido como la relación entre la conversión obtenida entre la conversión al equilibrio es de aproximadamente 84%.

REPORTADO			
Alimentación	75:25	75:25	50:50
Temperatura (K)	613	618	613
Presión (atm)	30.6	30.6	30.6
H ₂ /hid. m/m	3	3	3
Total del producto líquido %w			
C1-C3	1.2	1.6	0.18
C4	1.2	1.6	1.8
C5+	97.6	96.8	96.4
Composición de la fracción de C5, %mol			
Isopentano	59.8	62	58.8
n-pentano	40.2	38	41.2
Composición de la fracción de C6, %mol			
n-hexano	23.3	23.3	23.3
3-Metilpentano	23	22.9	22.8
2-Metilpentano	40.4	40.5	40.7
2,3 Dimetil butano			
2,2 Dimetil butano	13.3	13.4	13.2

Tabla 3-18. Datos experimentales de la reacción de isomerización

T = 613 K	Calculado (equilibrio)		Reportado	
n-C5:n-C6	75:25	50:50	75:25	50:50
Composición de la fracción de C5, %mol				
Isopentano	71.3859	71.3859	59.8	58.8
n-Pentano	28.6141		40.2	41.2
Composición de la fracción de C6, %mol				
n-Hexano	19.9862	19.9862	23.3	23.3
3-Metilpentano	16.9188	16.9188	23	22.8
2-Metilpentano	32.0206	42.1632	40.4	40.7
2,3 Dimetil butano	10.1427	10.1427		
2,2 Dimetil butano	20.9318	20.9318	13.3	13.2

Tabla 3-19. Comparación entre los datos experimentales y teóricos.

Como era de esperarse, la proporción formada de cada isómero en las fracciones de C_5 y C_6 no dependen en absoluto de la relación de alimentación de n-parafinas como se puede observar en la Tabla 3-19. Esta distribución dependerá únicamente de la temperatura del sistema, ya que esta indicará la proporción final entre los potenciales químicos de cada especie.

Este catalizador se comporta de forma extraña, ya que como se puede apreciar en la Tabla 3-18 para la misma alimentación de 75:25, al aumentar la temperatura del sistema a 618 K, la reacción de isomerización de isopentano aumenta también en lugar de disminuir con este incremento térmico. Este hecho hace que las composiciones obtenidas a 618 K para ese catalizador se encuentren mucho más cerca del equilibrio termodinámico que a la temperatura de 613 K.

3.6 ANÁLISIS DEL REACTOR DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS C_5 - C_6 DE UNA PLANTA PILOTO EN OPERACIÓN

Se ha visto el comportamiento que presenta la composición al equilibrio en función de una serie de parámetros como son la temperatura, la presión, la relación de alimentación de hidrocarburos (n- C_5 :n- C_6) y de hidrógeno (H_2 /HID). Ahora se presentan los resultados del análisis de un reactor de isomerización. Mediante este análisis se obtendrá información de que tan cercanas están las composiciones de dicho reactor respecto a la composición al equilibrio y por tanto se tendrá una idea de la eficiencia del catalizador utilizado (UOP-I-8) para llevar a cabo la isomerización de parafinas C_5 - C_6 .

En la realidad resulta muy complicado separar por completo las parafinas lineales de las corrientes de proceso como sería lo más adecuado para obtener mayores rendimientos, por esto la alimentación a los reactores de isomerización consiste generalmente de una mezcla de distintos hidrocarburos parafínicos. Una mezcla de alimentación típica en las isomerizadoras consiste de:

Hidrocarburo	i- C_5	n- C_5	n- C_6	i- C_6	C_6+
% mol	0.6	5.6	35.7	40.8	17.3

El reactor que se analizará pertenece al IMP y forma parte de una planta piloto que se utiliza con el fin de comprobar la efectividad de sus catalizadores de isomerización de C_5 - C_6 . El reactor opera con base al proceso industrial PENEX-HOT (de UOP), un proceso que utiliza un catalizador de hidroisomerización a baja temperatura.

El reactor de isomerización del proceso PENEX esta diseñado típicamente para operar a una presión mínima de 30 kg/cm², con una temperatura inicial de 150°C a 175°C. Para la unidad PENEX, la relación H₂/HID de diseño es de 0.05 moles de hidrógeno por mol de carga a la salida del reactor. Si se opera con un flujo muy pequeño de H₂ se puede provocar una carbonización excesiva o una mala distribución del flujo en los reactores.

Las condiciones de operación utilizadas para este proceso son generalmente:

CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA EL PROCESO PENEX-HOT			
Presión	30 atm	Temperatura	393 a 473 K
LHSV	1-2 hr ⁻¹	H₂/HID	0.05 mol/mol

Tabla 3-20. Condiciones de operación del proceso PENEX - HOT

Ahora bien, se tienen las siguientes condiciones de operación del reactor en la planta piloto:

Presión: 28 atm

H₂/HID = 0.05 mol/mol

La alimentación al reactor proviene del complejo de La Cangrejera en Minatitlán, Ver.

Carga

i-C5 = 22.54 %mol

C6+ = 20.71 %mol

n-C5 = 56.75 %mol

Humedad en la carga = 5 ppm H₂O

Debido a la poca cantidad de agua en la alimentación, ésta se despreció del cálculo de la composición al equilibrio. Asimismo la fracción de C6 alimentada se consideró como si fuera n-hexano en su totalidad.

Las temperaturas a las que se realizó el cálculo fueron las siguientes:

114, 124, 135 y 145 °C que corresponden a 387, 397, 408, 418 K.

Este reactor lleva a cabo la reacción de isomerización mediante varios tipos de catalizadores de hidroisomerización. Para esta investigación se tomaron los resultados obtenidos con el catalizador comercial UOP-I-8, siendo éste el que mejores resultados dio en la planta piloto.

Prueba	Temperatura		Carga		Alimentación (mol)			
	No.	°C	K	gr	mol	i-C5	n-C5	C6+
1	114	387	266.8	3.562	0.802875	2.021435	0.73769	0.1781
2	124	397	255.2	3.407	0.767938	1.933472	0.705592	0.17035
3	135	408	255.2	3.407	0.767938	1.933472	0.705592	0.17035
4	145	418	264.6	3.533	0.796338	2.004978	0.731684	0.17665

Tabla 3-21. Alimentación al reactor de isomerización

Los resultados del cálculo de estas pruebas se comparan con los resultados experimentales encontrados a estas condiciones en la planta piloto con el fin de comprobar las conversiones alcanzadas en este equipo y su acercamiento al equilibrio.

Catalizador UOP-I-8

Temp. K	Carga gm.	Producto liq.			Gases		Pérdidas		Comp. prod. liq. %mol		
		gm.	%	mol	gm.	%	gm.	%	i-C5	n-C5	C6+
387	266.8	254	95.2	3.3624	1.5	0.6	11.3	4.2	29.902	44.8	25.298
397	255.2	250	98	3.2981	1.3	0.5	3.9	1.5	29.689	43.164	27.147
408	255.2	245	96	3.2349	1.6	0.6	8.6	3.4	29.979	43.338	26.684
418	264.6	251	94.9	3.3164	1.2	0.5	12.4	4.7	30.379	43.308	26.313

Tabla 3-22. Resultados experimentales obtenidos de la planta piloto de isomerización.

Temperatura (K)	387	397	408	418
Componente	Moles al eq.	Moles al eq.	Moles al eq.	Moles al eq.
1) N-pentano	0.449	0.472	0.4967	0.5185
2) 2-Metilbutano	2.764	2.7276	2.6872	2.6508
3) n-hexano	0.026	0.0291	0.0331	0.037
4) 2-Metilpentano	0.091	0.0973	0.1046	0.1112
5) 3-Metilpentano	0.036	0.0393	0.0432	0.0469
6) 2,2-Dimetilbutano	0.218	0.2138	0.2095	0.2057
7) 2,3-Dimetilbutano	0.044	0.0456	0.0477	0.0494
8) Hidrogeno	0.113	0.1154	0.118	0.1205
Total	3.74	3.74	3.74	3.74

Tabla 3-23. Resultados obtenidos del cálculo de la composición al equilibrio.

Equilibrio % mol	i-C5	n-C5	C6+
387 K	76.22	12.38	11.4
397 K	75.25	13.02	11.73
408 K	74.14	13.70	12.09
418 K	73.13	14.31	12.42

Tabla 3-24. Distribución al equilibrio de C5 y C6

Temp. K	REPORTADO		EQUILIBRIO	AE
	Conv. n-C5 % mol	Isomer. C5 % mol	Conv. n-C5 % mol	%
387	25.48	10.02	77.79	32.75
397	26.37	10.92	76.65	34.40
408	27.49	10.44	75.428	36.45
418	28.36	10.53	74.348	38.14

Tabla 3-25. Conversiones y acercamientos al equilibrio

Tras analizar los resultados de esta planta piloto, la primer conclusión a la que se llega es que las conversiones obtenidas están sumamente lejos del equilibrio, con acercamientos al equilibrio en todas las pruebas del 35% de acercamiento en promedio. El catalizador en esta

planta piloto está produciendo una cantidad mucho mayor de hexanos (C_6+) que la que debería formarse al equilibrio. La conversión del n-pentano es mucho menor que la conversión al equilibrio, esto no representaría un gran problema si no fuera porque una buena parte del n-pentano que reacciona lo hace para formar hexanos y no el isopentano, que es el producto deseado ya que es el producto de mayor octanaje entre todos estos hidrocarburos. Para todos los casos, alrededor de 10% del n-pentano se convierte en isopentano, ahora bien, resulta muy insólito que este porcentaje de isomerización se mantenga casi constante aun cuando hay una variación grande de la temperatura en cada prueba; según el equilibrio, al aumentar la temperatura de reacción, la isomerización disminuye pero aquí se mantiene invariable. Probablemente esto pueda explicarse si se observan los porcentajes de pérdida al tomar la muestra del reactor, estos valores son elevados y probablemente aquí se pierda una porción de isopentano formado. Independientemente de este hecho, las conversiones del reactor son bajas. Se podría pensar entonces que el catalizador usado no funciona, sin embargo, el catalizador utilizado es un catalizador comercial usado en procesos a escala industrial. Entonces la explicación que se le puede dar a este fenómeno es que el tiempo de residencia de la mezcla de hidrocarburos dentro del reactor es muy pequeño y por tanto no se permite llegar al equilibrio a la reacción de isomerización. Las condiciones a las que se opera el reactor también pueden pesar sobre la concentración final del sistema, así pues seguramente a estas condiciones este catalizador es mucho mas selectivo a las reacciones de formación de hexanos que de isopentano por lo que al final la concentración de C_6 es mucho mayor que la concentración en el equilibrio.

Nota: El acercamiento al equilibrio (AE) se define como la relación de la conversión obtenida entre la conversión al equilibrio.

$$AE_i = X_i / X_{eq}$$

Ec. 3-2

Concluyendo, se puede decir que las conversiones obtenidas en cada catalizador estarán íntimamente relacionadas a las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la reacción de isomerización.

Debe haber una serie de condiciones óptimas para cada tipo de catalizador donde la cantidad de los productos de isomerización obtenidos sea máxima respecto a los productos del craqueo formados. En muchos casos esta concentración de isómeros será muy cercana al equilibrio termodinámico a esas condiciones.

En el proceso de isomerización, estas condiciones estarán dadas por la temperatura, presión, relación H_2/HID , etc. Ahora bien, estas variables óptimas deberán emanar de la caracterización de cada catalizador, es decir de la experimentación y estudio de cada uno de los sistemas catalíticos.

CAPÍTULO 4

4 CONCLUSIONES

Los objetivos planteados al inicio de este trabajo se cumplieron satisfactoriamente. Para comenzar se concretó el diseño de un programa de cálculo en lenguaje C++ con el fin de obtener la composición al equilibrio de prácticamente cualquier sistema multifásico multicomponente. Teóricamente el sistema más complejo del cual el programa podría obtener la composición al equilibrio consiste en una fase gaseosa multicomponente, tres fases líquidas inmiscibles multicomponentes y de "n" fases de especies puras. Por cuestiones de singularidad de la matriz del cálculo, es recomendable no introducir un número ("n") de fases de especies puras mayor a $2 + NS$, donde NS es el número de especies puras presentes al equilibrio. El máximo número de componentes que se pueden introducir para el cálculo de la composición al equilibrio en un sistema dentro de este programa es de 200 componentes mientras que el número máximo de elementos es de 20. El número total de componentes del sistema estará dado por la suma de cada una de las especies químicas presentes en cada una de las fases de este sistema (p. ejemplo agua líquida, vapor de agua y hielo serán 3 componentes distintos). El haber diseñado el programa de esta manera permite calcular una gran diversidad de sistemas químicos, en caso de requerirse es posible aumentar fácilmente el número de fases, componentes y/o elementos máximos.

Ahora bien, mediante la resolución de una serie de pruebas diversas se pudo comprobar la validez del modelo de cálculo propuesto, así como la precisión y eficacia con las que se realizó el cálculo de cada una de las composiciones al equilibrio de las pruebas anteriores. Además de servir para conocer que tan correctos eran los resultados obtenidos, estas pruebas resaltaron la importancia de una adecuada estimación inicial de la solución.

La estimación inicial es un parámetro fundamental en la convergencia de la solución de la composición al equilibrio. Un buen estimado inicial. Un buen estimado inicial permite una convergencia rápida hacia la solución con un mínimo número de iteraciones en contraposición, una mala estimación de la solución causará un incremento en el número de iteraciones y en algunos casos impedirá que el sistema converja hacia la solución buscada. Una estimación pobre también puede hacer que la solución no sea la adecuada ya que se puede caer en un mínimo local en lugar de obtener el mínimo global de la Energía Libre de Gibbs, la solución correcta.

Se vio que para la mayoría de los casos donde se aplicó este algoritmo de cálculo, el hacer la estimación inicial igual a la alimentación del sistema, era suficiente como para obtener una solución correcta de la composición del equilibrio.

El siguiente objetivo, que consistía en el cálculo y análisis de la composición al equilibrio de la reacción de isomerización de parafinas C_5 y C_6 también se cumplió.

Comparando con datos de la literatura (Ref. 35) se demostró que los resultados obtenidos de la composición al equilibrio para la fracción C_5 y C_6 por separado eran correctos, por lo que se pueden tomar como válidos los resultados para los casos más complejos estudiados posteriormente.

El análisis de la composición de equilibrio de la reacción de isomerización consistió en la variación de una serie de parámetros con el fin de probar como estos parámetros afectaban el equilibrio termodinámico de esta reacción. Se modificaron las siguientes variables: temperatura, presión total, moles de inertes, relación molar de alimentación de hidrocarburos lineales C_5 y C_6 , y la relación molar de alimentación Hidrógeno- Hidrocarburos totales.

El análisis de la variación de la composición respecto a la temperatura proporcionó datos muy interesantes. Un cambio en la temperatura del sistema de isomerización tiene un efecto muy pronunciado en la composición al equilibrio, de hecho es la variable que más importancia tiene sobre el equilibrio termodinámico alcanzado de todas las variables analizadas. Basándose en estos resultados se vio que debido a que la isomerización de parafinas es una reacción exotérmica, al disminuir la temperatura la concentración al equilibrio de isopentano (producto con mayor número de octano) aumenta considerablemente respecto al n-pentano, por lo que lo mejor es operar a la menor temperatura posible a la que el reactor de isomerización pueda trabajar. Si al sistema se le permite la formación de neopentano, tanto la cantidad de isopentano como de neopentano se incrementan aunque en este caso se presenta un máximo en la concentración de isopentano entre los 150°C y los 200°C, disminuyendo después al intensificarse la formación de neopentano. Aproximadamente a estas temperaturas también se produce un máximo en el hexano de mayor octanaje, el 2,2-dimetilbutano, siendo así la mejor mezcla de compuestos de C_6 que se puede obtener. Por esto es recomendable que los reactores de isomerización operen dentro de este intervalo de temperatura. Un punto importante es que la composición al equilibrio de la reacción de isomerización de C_5 - C_6 en una mezcla de hidrocarburos (C_1 - C_6) en ausencia de hidrógeno, como

función de la temperatura no se ve alterada respecto a la de los isómeros por separado. Este resultado es lícito siempre y cuando en el sistema no se den reacciones secundarias de desproporción, las cuales se han visto que no se dan en la realidad.

No sólo la temperatura es una variable que tiene gran peso en el resultado obtenido de la composición al equilibrio, pues la forma en cómo se obtengan los potenciales químicos necesarios para este cálculo también tiene mucha influencia sobre la solución obtenida. De tal forma la composición final calculada dependerá en gran medida de los datos termodinámicos con los que se obtengan los potenciales químicos estándar de cada especie. Estos datos termodinámicos pueden expresarse como energías libres de formación estándar o como la llamada función de energía libre entre muchas otras formas. La precisión de estos datos será crucial en la obtención de una composición al equilibrio correcta, una ligera variación en los valores de estos datos provocará un cambio sensible en esta composición.

La relación de n-parafinas (C_5 y C_6) en la alimentación también se estudió. Esta relación tiene gran influencia sobre la composición al equilibrio pues a mayor cantidad de n-pentano presente en la alimentación, la formación de isopentano será mayor al equilibrio. Por otro lado, a mayor cantidad de n-hexano se tenga al inicio, la presencia de isómeros de hexano prevalecerá respecto a los isómeros del pentano en el equilibrio. Además el rendimiento del n-pentano disminuirá al haber una pequeña cantidad de hexano en el sistema. De estos resultados se concluye que lo mejor es llevar a cabo la isomerización de parafinas C_5 y C_6 cada una por separado con el fin de obtener los mayores rendimientos de n-pentano y n-hexano hacia 2-metilbutano y a 2,2-dimetilbutano respectivamente pues una mezcla de ellos causará una disminución en la producción de estos compuestos de alto octano. Ahora bien, debido a que no es factible la separación de estas parafinas en las corrientes de alimentación a los reactores de isomerización en los procesos industriales, lo mas adecuado es que la mezcla alimentada contenga en su mayor parte pentanos para tener al final una composición rica en isopentano. Lo anterior es válido para el equilibrio de la mezcla de hidrocarburos con y sin hidrógeno presente.

El hecho de que se mencione la presencia de hidrógeno se debe a que este compuesto resultó ser trascendental en la composición al equilibrio de la reacción de isomerización. Así pues al investigar el efecto de la relación H_2/HID en la alimentación del sistema se llegó a la siguiente conclusión: el hidrógeno altera sustancialmente la composición al equilibrio de

la isomerización de $n-C_5$ y $n-C_6$ cuando, además de esta reacción, se manifiestan reacciones secundarias de craqueo. Cuando durante la reacción de isomerización no se dan reacciones secundarias, el hidrógeno juega el papel de inerte, sin importar la cantidad de éste presente en el reactor. Sin embargo, para el caso contrario donde se den reacciones de desintegración térmica aunadas a la isomerización de parafinas, al aumentar gradualmente la relación H_2/HID en el sistema se formará cada vez más una mayor cantidad de hidrocarburos ligeros comenzando con los butanos y desplazándose hacia el metano al aumentar la concentración de hidrógeno alimentado. Esta formación de hidrocarburos ligeros será en perjuicio de la producción de isopentano a partir de n -pentano y de los isómeros del hexano a partir de su componente lineal. Cuando la concentración de hidrógeno sea elevada el sistema se desplazará totalmente a la producción de metano. En conclusión, el hidrógeno favorecerá la formación de hidrocarburos ligeros (principalmente metano) *al equilibrio*, siempre y cuando haya reacciones de craqueo presentes durante la isomerización. Debido a que no es posible librarse por completo de estas reacciones secundarias y a que la isomerización no se puede llevar a cabo adecuadamente sin la presencia del hidrógeno, se debe incluir por lo menos una pequeña cantidad de éste en la alimentación, no menor del 5 % de la carga alimentada. La relación H_2/HID o sea la presión crítica del hidrógeno en el sistema deberá determinarse de acuerdo al comportamiento del catalizador utilizado en función de que tan propenso es en facilitar las reacciones de craqueo. De esta forma se asegurará que el proceso de isomerización se lleve a cabo convenientemente sin que se produzca una gran cantidad de hidrocarburos ligeros.

Los procesos industriales de isomerización operan con una corriente de hidrógeno a presión. El sistema opera en una presión de hidrógeno crítica mediante la cual se favorece la isomerización y se inhibe el craqueo (Ref. 40), así el proceso se encuentra a presiones de moderadas a altas (20-50 atm), dependiendo del tipo de catalizador usado. Debido a que la presión juega un papel crucial en los procesos industriales de isomerización, es que se analizó el efecto de esta variable sobre el equilibrio termodinámico. La conclusión a la que se llegó tras este estudio es que la presión no altera en absoluto la composición *al equilibrio* en ninguno de los casos examinados. Probablemente cinéticamente la presión es un factor determinante de la composición final en la reacción de isomerización, sin embargo termodinámicamente no tiene influencia alguna. Por otro lado, la ausencia de una fase líquida presente en el equilibrio, aún a presiones elevadas (50 atm) puede deberse a que en el inter-

valo de operación estudiado realmente no se presentan dos fases (gas-líquido) o que la consideración de idealidad en las condiciones extremas (50 atm, 373 K) no es válida y por tanto el cálculo del equilibrio físico no es totalmente correcto.

Por último se estudió el resultado de un cambio en el número de moles de inertes presentes en el sistema sobre la composición al equilibrio de la reacción de isomerización. En ninguno de los casos examinados, las moles de inertes afectaron el número de moles de los isómeros (y otros hidrocarburos) presentes en el equilibrio. En todos los casos, el número total de moles iniciales fue muy similar a la cantidad de moles totales obtenida en el equilibrio. Si este número de moles no fuera tan similar al inicio como al final, sino que hubiera habido una variación (aumento o disminución) en las moles al equilibrio, probablemente el adicionar una cantidad e inertes al sistema si hubiera tenido un efecto visible sobre la composición al equilibrio.

Comparando los resultados obtenidos de este análisis con resultados de la composición al equilibrio experimentales encontrados en la literatura (Ref. 35,24,26), se encontró que los resultados teóricos calculados, aunque coinciden perfectamente con otros datos teóricos reportados, presentan una desviación respecto a estos datos experimentales. Esto se debe a los datos termodinámicos usados ya que el cálculo del equilibrio de estos isómeros resulta muy sensible a éste parámetro y al error relativo que traen consigo.

También se llevó a cabo una comparación entre los datos de composición obtenidos al equilibrio y entre composiciones obtenidas con una serie de catalizadores. De esta comparación se encontró que los catalizadores que se utilizan en el proceso de isomerización actuales prácticamente no presentan reacciones secundarias, siendo que si se presentan, éstas son reacciones de craqueo. Este resultado refrenda la suposición previa de que en los sistemas investigados era factible considerar que la reacción de isomerización se lleva a cabo prácticamente sin reacciones secundarias por lo que la oligomerización, la desproporción, la carbonización, y otras reacciones laterales se despreciaron desde el inicio. La mayoría de los catalizadores comerciales de isomerización no presentan una considerable formación de hidrocarburos menores a los C_3 , es decir no presentan reacciones de desintegración térmica.

Por último, con base en la comparación anterior se apreció que los catalizadores modernos presentan un buen rendimiento en la reacción de isomerización, con conversiones muy cercanas al equilibrio en casi todos los casos, siendo que el acercamiento al equilibrio estuvo por encima del 87% siempre y fue mayor del 98% en los mejores casos.

El algoritmo de isomerización (Sección 1.3.3.1) que se incluye dentro del algoritmo de cálculo principal mejoró notablemente la convergencia e incrementó la rapidez del cálculo aún para los sistemas más complejos donde se presentan isómeros de varias especies químicas. Así por ejemplo, para el cálculo del equilibrio de los tres isómeros del pentano, la solución se obtiene hasta la iteración 29 cuando no se utiliza el algoritmo de isomerización, mientras que al incluir este algoritmo, la misma solución se obtiene ahora en la primera iteración. Esto fundamenta la conveniencia de incluir este algoritmo dentro del programa de cálculo.

Aunque el programa de cálculo funciona perfectamente, es posible mejorarlo si se le incluye un algoritmo de separación de fases. Mediante este algoritmo se podrán obtener las fases presentes en el equilibrio sin necesidad de introducirlas al inicio del cálculo. Este algoritmo de separación de fases y la consideración de no-idealidad en el cálculo de la composición al equilibrio en cualquier sistema son algunas de las actividades a realizar en un futuro con el fin de optimizar este programa de cálculo del equilibrio termodinámico.

NOMENCLATURA

$(G^{\circ}-H^{\circ}_0)/T$	Función de Energía Libre
ΔG°_r	Energía libre de Gibbs de formación estándar
$\Delta H^{\circ}_{f,0}$	Entalpía de formación estándar a 0 K.
A	Energía libre de Helmholtz
A	Matriz de elemento por componente
a_{ij}	Átomos del elemento j en la especie i
AE	Acercamiento al equilibrio
b	Vector de abundancia de elementos
f_i	Fugacidad del componente i en la mezcla
f°_i	Fugacidad del componente i puro
g	Energía libre de Gibbs molar
\overline{G}	Energía libre de Gibbs del sistema
\underline{G}	Energía libre de Gibbs molar parcial
\underline{G}	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
h	Entalpía molar
I	Especie isomérica equivalente
k_i	Constante de velocidad de reacción
n	Vector de composición (numero de moles)
n°	Vector de Estimados iniciales de composición
NC	Número de componentes
NF	Número de fases
NI	Número de isómeros
n_{ij}	Coefficiente estequiométrico de la i-ésima especie en la j-ésima reacción
NR	Número de reacciones
NS	Número de fases de especies puras
n_T	Número de moles totales en una fase
P	Presión total del sistema (atm)
P_0	Presión de referencia, usualmente 1 atm
P_{so}	Presión de vapor del componente puro
R	Constante de los gases
r_i	Velocidad de reacción
S	Entropía
s	Entropía molar
T	Temperatura del sistema (K o °C)
U	Energía interna
u	Energía interna molar
u	Coefficiente del sistema de cálculo definido para cada fase como $\delta n_T / n_T$
V	Volumen
x_i	Fracción mol del componente i
X_i	Conversión del componente i
X_{eq}	Conversión al equilibrio

SÍMBOLOS GRIEGOS

γ	Coefficiente de actividad
δ_{ij}	Delta de Kronecker
ϱ	Función de Lagrange, Lagrangiano
λ	Vector de multiplicadores de Lagrange
μ	Potencial Químico
μ_i°	Potencial Químico Estándar
ν	Volumen molar
ω	Parámetro positivo de etapa
ξ	Grado de avance de la reacción

SUPERINDICES

α, β, γ	Fases de un sistema
M	Cualquier propiedad cuyo valor corresponde a la iteración actual en el proceso de cálculo

APÉNDICE A.

I. CÁLCULO DEL POTENCIAL QUÍMICO ESTÁNDAR A PARTIR DE DATOS TERMODINÁMICOS.

Con el fin de resolver el sistema de ecuaciones que minimizan la energía libre de Gibbs es necesario calcular el potencial químico μ_i^p de cada componente involucrado en las distintas fases expresado como función de las variables de estado, que son la presión y la temperatura del sistema, así como de la composición del mismo.

Usando el potencial químico de los componentes puros μ_i^o en el estado de gas ideal a una temperatura dada y a la presión estándar $p_o=0.1$ MPa (1 atm.) como referencia, el potencial químico en una mezcla gaseosa y/o líquida está dada por:

$$\frac{\mu_i(T, p, n_i)}{RT} = \frac{\mu_i^o(T, p_o)}{RT} + \ln(f_i)$$

Ec. A-1

donde f_i es la fugacidad del componente i en cada fase.
Suponiendo que el sistema es ideal se tiene:

Fase Gas:

$$\frac{\mu_i(T, p, n_i)}{RT} = \frac{\mu_i^o(T, p_o)}{RT} + \ln\left(\frac{P}{p_o}\right) + \ln\left(\frac{n_i}{n_T}\right)$$

Ec. A-2

Fase Líquida:

$$\frac{\mu_i(T, p, n_i)}{RT} = \frac{\mu_i^o(T, p_o)}{RT} + \ln\left(\frac{p_{i,s}}{p_o}\right) + \ln\left(\frac{n_i}{n_T}\right)$$

Ec. A-3

Fase Sólida:

$$\frac{\mu_i(T, p, n_i)}{RT} = \frac{\mu_i^o(T, p_o)}{RT}$$

Ec. A-4

n_T es el número de moles totales en cada fase y $p_{i,s}$ es la presión de vapor del componente puro.

El potencial químico estándar de un componente a una temperatura dada se puede calcular por medio de ciertos parámetros termodinámicos que lo relacionan con la energía libre de Gibbs estándar de una reacción. Existen 3 formas principales de expresar este potencial químico estándar:

- A. Tomando las energías libres de formación estándar de las especies involucradas (ΔG_f°) a la temperatura T del sistema.

$$\frac{\mu_i^\circ}{RT} \equiv \frac{\Delta G_f^\circ}{RT}$$

Ec. A-5

- B. Calculándola mediante la Función de Energía Libre $\langle\langle G^\circ - H_0^\circ \rangle\rangle/T$, donde G° es la energía libre molar estándar de la especie a T, H_0° es la entalpía de la especie a 0 K, $\Delta H_{f,0}^\circ$ es la entalpía de formación estándar de cada especie a 0 K.

$$\frac{\mu_i^\circ}{RT} \equiv \frac{\Delta H_{f,0}^\circ}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_i$$

Ec. A-6

- C. Por la definición de la energía libre de Gibbs en función de la entropía y la entalpía del componente a T.

$$\frac{\mu_i^\circ}{RT} \equiv \frac{\Delta H_f^\circ}{RT} - \frac{S_i^\circ}{R}$$

Ec. A-7

donde ΔH_f° es la entalpía de formación estándar de cada especie a T, S_i° es la entropía molar estándar de la especie a T.

En todos los casos R es la constante de los gases y T es la temperatura del sistema. Los datos termodinámicos utilizados para calcular el potencial químico estándar se pueden encontrar tabulados para distintas temperaturas en diversas referencias. Para este trabajo se utilizaron los valores reportados por Rossini (Ref. 27).

En el presente trabajo se utilizó la equivalencia entre la Función de Energía Libre $\langle\langle G^\circ - H_0^\circ \rangle\rangle/T$ y el potencial químico estándar a la temperatura del sistema.

APÉNDICE B.

B. LISTADO DEL PROGRAMA DE CÁLCULO.

A continuación se da el listado del programa de cálculo utilizado en esta tesis para obtener las composiciones al equilibrio de los sistemas investigados. El programa fue escrito en lenguaje C++ y compilado mediante el Visual C++ 4.0 dentro del ambiente del Microsoft Developer Studio. El programa está dividido en varias secciones dependiendo de la función a realizar, para cada una de estas secciones hay un código separado. De este modo el programa se divide en una serie de programas independientes que se enlazan entre sí, estos subprogramas llevan a cabo las siguientes acciones principales:

- ◆ Despliegue del Menú Principal.

Archivo SIMMAIN.CPP

Muestra una lista de las opciones que el programa puede realizar, el programa lleva a cabo cualquiera de las siguientes acciones: crea un archivo de datos nuevo, lee un archivo de datos ya creado, modifica los parámetros de un archivo creado, guarda un archivo de datos nuevo o modificado, muestra los resultados del cálculo y/o los datos iniciales del sistema analizado en la pantalla, sale del programa.

- ◆ Introducción de Datos Iniciales.

Archivo DATOS.CPP

Con este archivo se pide la entrada de las variables que el programa necesita para realizar el cálculo del equilibrio de un sistema. Los datos que solicita son los siguientes:

Título de la prueba [Tit]; Nombre del archivo de datos [NOMBRE]

Temperatura del sistema [T]; Presión del sistema [P]

Nombre y fórmula de cada componente (*) [IDc, C]

Fase en la que se encuentra ese componente [Edo]

Moles alimentadas de cada componente [Alim]

Moles de inertes presentes en cada fase [Nz]

Estimación inicial de composición [NO]

Potencial químico estándar a la temperatura del sistema de cada componente (*) [PQE]

Con estos datos el programa es capaz de plantear el sistema de cálculo y resolverlo para obtener así las composiciones al equilibrio. Algunos componentes se encuentran incluidos en una base de datos creada con el fin de mejorar entrada de datos del sistema, en esta base de datos se incluyen variables

con (*) para esos componentes. El nombre de cada una de estas variables dentro del programa de cálculo se encuentra entre corchetes y en negrita.

◆ Edición de Datos

Archivo EDICIÓN.CPP

Modifica cualquiera de los datos iniciales mencionados anteriormente para uno o más los componentes involucrados.

◆ Cálculo del Equilibrio

Archivo CALCULO.CPP

Este código contiene el algoritmo de cálculo del equilibrio explicado en esta tesis. Con el algoritmo de cálculo del equilibrio se obtienen los siguientes datos:

Primero se cuentan el número de componentes [Nc], el número de elementos [Ne], y el número de fases iniciales [Nf]; después se calcula el vector de abundancia de elementos [b] y la matriz de elementos por componente [A]. Con estos datos y la estimación inicial [NO] dada se plantea el sistema de ecuaciones mediante el cual se obtienen los multiplicadores de Lagrange [Fi]. Posteriormente estos multiplicadores se utilizan para obtener el cambio en el número de moles [Delt], el parámetro positivo de etapa [w] y al final el nuevo estimado de composición [Ncal]. Con esta nueva composición se calcula la energía libre de Gibbs del sistema [Gmin]. La variación de composición entre cada etapa se compara con la tolerancia dada ([Conv] = 0.5E-6), si esta tolerancia no es rebasada el ciclo de cálculo vuelve a comenzar, cambiando ahora los estimados iniciales por el nuevo valor de composición. Si se cumple la convergencia entonces el cálculo se detiene y se muestran los resultados obtenidos en la pantalla.

Para resolver el sistema de ecuaciones mediante el cual se encuentran tanto los estimados iniciales como los multiplicadores de Lagrange en cada iteración, se utilizó la librería matricial de IMSL para Fortran; los estimados iniciales se encuentran mediante la inversión de la matriz del sistema lineal obtenido, mientras que para resolver el sistema de multiplicadores es necesario llevar a cabo una factorización LU de la matriz del sistema de cálculo y posteriormente la resolución del sistema factorizado. Mediante esta factorización se mejora en gran medida los problemas de convergencia que se pueden tener en el cálculo.

Por otro lado, el algoritmo de isomerización también se usa en esta parte del programa. Mediante este algoritmo se obtienen los potenciales químicos equivalentes cuando hay isómeros presentes en el sistema.

◆ Creación de un Reporte de Resultados obtenidos Archivo REPORTE.CPP

Creación de un reporte de resultados con los datos iniciales y los datos calculados de composición, abundancia de elementos, y multiplicadores de Lagrange. Un ejemplo de este reporte se presenta en el Apéndice C.

simeqdos.H

```

1 //ARCHIVO HEADER DEL PROGRAMA SIMEQ
2 #include<conio.h>
3 #include<stdlib.h>
4 #include<stdio.h>
5 #include<string.h>
6 #include<math.h>
7
8
9
10 //DEFINICION DE LA VARIABLES*/
11
12 #define NumMax 100 //maximo numero de componentes
13 #define CarMax 15 //maximo numero de elementos
14 #define ItMax 5000 //maximo numero de iteraciones
15 #define NfMax 10 //maximo numero de fases
16
17
18 typedef struct
19 {
20     char Nombre[128]; //nombre del archivo de datos
21     char Tit[128]; //titulo de la prueba arbitrario
22     int ne,nc,nf; //numero de elementos, componentes y fases
23     double T,P; //Temperatura y presion
24     double Nz[NfMax]; //moles de inertes
25     char E[CarMax][3]; //vector de elementos
26     char C[NumMax][CarMax]; //vector de componentes
27     char IDc[NumMax][NumMax]; //nombre de los componentes
28     double Alim[NumMax]; //moles alimentadas
29     int Edo[NumMax]; //estado fisico (especies puras=0;
30 //gases=1; liquidos=2....)
31     double PQE[NumMax]; //potencial quimico estandar
32     double Br[CarMax]; //vector de abundancia de elementos
33     double Amn[CarMax][NumMax]; //matriz elemento*componente
34     double NO[NumMax]; //estimacion inicial de moles
35     double Ncal[NumMax]; //composicion final al equilibrio
36     double GRT; //Energia libre de Gibbs al equilibrio
37 //((G/RT)
38     double Fi[CarMax+NfMax]; //multiplicadores de Lagrange
39     double Delt[NumMax]; //diferencia en el numero de moles
40 //entre cada iteracion
41     int It; //numero de iteraciones
42     char TPqe[NumMax]; //Tipo de potencial quimico
43 //estandar(a. Adimensional;b. kJ/mol;c. kcal/mol)
44 }data;
45
46 typedef struct
47 {
48     char C[NumMax][CarMax]; //vector de componentes
49     char IDc[NumMax][NumMax]; //nombre de los componentes
50     int Edo[NumMax]; //estado fisico (especies puras=0;
51 //gases=1; liquidos=2....)
52     double Ncal[NumMax]; //composicion final al equilibrio
53     double Alim[NumMax];
54     double Amn[CarMax][NumMax];
55     double NO[NumMax];
56     double PQE[NumMax];
57     char TPqe[NumMax];
58 }elim;
59

```

```
60
61 typedef struct
62 {int NI;
63 char C[5][CarMax];
64 double PQE[5];
65 int NN[NumMax];
66 int Place[30];
67 }isom;
68
69 typedef struct
70 {
71 int comp;
72 double FGo[100][7];
73 double Pvp[100][4];
74 double Tmin[100],Tc[100],Pc[100];
75 char nom[100][25];
76 char form[100][10];
77 }database;
78
79 void Seleccion();
80 void AbundElem(int X); //Calcula la abundancia de
81 elementos real
82 void Elementos(int X,int Y); //Obtiene los datos delos elementos a
83 partir de los componentes
84 void General(char X); //Pide datos generales
85 void EstIni();
86 void Pausa(void); //Retiene la ejecucion del
87 programa hasta presionar una tecla
88 void MatrAMN(int X); //Crea la matriz de coeficientes de
89 elementos*componentes
90 void Inertes();
```


Simmain.CPP

```

1  #include"simeqdos.h"
2  #include <errno.h>
3  #include<direct.h>
4
5  data d;           //estructura que contiene los datos iniciales
6  int V[5];        //Indica el numero de especies eliminadas
7  int Zt[3];       //Indica el numero real de iteraciones y las veces que
8                  //se elimino un componente
9  double Conv;     //convergencia (Tolerancia)
10 void Menu();
11 int GuardarArchivo();           //Guarda un archivo de datos
12 int CargarArchivo();           //Carga un archivo de datos
13 int Salir(void);               //sale del programa y pregunta si guarda
14                               //archivo
15
16 void Ayuda();
17 void Calcula();
18 void DisplayArray(char D);
19 void DisplayGen();
20 void DisplayMatrix();
21 void DisplayRes();
22 void Editar();
23 void IniVar();
24 void Isomero();
25 void PotQEst(int X);
26
27 /* INICIO DEL PROGRAMA PRINCIPAL*/
28 void main()
29 {   Zt[1]=0;d.nc=0;
30     Menu();
31 };
32
33 void Menu()
34 {char c;
35   int status;
36   for(;;){
37       system("cls");
38       printf("\n\n\n\t\t\tSIMEQ.-MF   VER. 1.00\n");
39       printf("\n\tPrograma de calculo simultaneo del equilibrio
40 quimico y de\n");
41       printf("\tfases mediante la minimizacion de la energia libre
42 de Gibbs\n\n");
43       printf("Escoja una opcion\n\n");
44       printf("\t1. CREAR NUEVO ARCHIVO DE DATOS\n\n");
45       printf("\t2. CARGAR ARCHIVO DE DATOS EXISTENTE\n\n");
46       if(d.nc){printf("\t3. GUARDAR ARCHIVO DE DATOS\n\n");
47       printf("\t4. MOSTRAR DATOS");
48       if(Zt[1]) printf(" Y RESULTADOS");
49       printf("\n\n");
50       printf("\t5. EDITAR DATOS\n\n");
51       printf("\t6. CALCULAR EQUILIBRIO\n\n");}
52       printf("\t7. GUIA DEL USUARIO\n\n");
53       printf("\t8. SALIR\n\n");
54       c=_getche();
55       switch(c){
56           case'1':{   IniVar();
57                       General('0');
58                       if(d.T!=0){
59                           Seleccion();

```

Simnmain.CPP

```

60         Inertes();
61         Elementos(0,0);
62         EstIni();
63         DisplayGen();
64         DisplayArray('C');
65         DisplayArray('E');
66     }
67     }
68     break;
69     case'2':{for(;;)
70     {
71         char q;
72         IniVar();
73         status=CargarArchivo();
74         if(status!=NULL){break;}
75         printf("\nRevisa nombre o disco ('R'-
76 Regresa)");
77         q=toupper(getche());
78         if(q=='R')break;
79     }
80     break;
81     case'3':{GuardarArchivo();}
82     break;
83     case'4':{ if(d.nc){
84         DisplayGen();DisplayArray('C');
85         DisplayArray('E');DisplayMatrix();
86         if(Zt[1]){DisplayRes();Pausa();}}
87         else printf("Cargue o cree un archivo
88 de datos primero\n\n");
89     }
90     break;
91     case'5':{Editar();GuardarArchivo();}
92     break;
93     case'6': if(d.nc!=0){
94         Zt[0]=Zt[1]=0;Conv=1;
95
96         while(Conv>.5e-5)
97         {Calcula();
98         if(d.It>=ItMax||V[1]!=0)break;
99         }
100     }
101     else {printf("No se puede calcular,
102 cree o cargue primero un");
103         printf(" archivo de
104 datos\n\n");}
105     break;
106     case'7':Ayuda();break;
107     case'8':Salir();break;
108     } }
109 };
110
111 int CargarArchivo()
112 {
113     FILE *fp;
114     char *p;
115     char Archiv[_MAX_FNAME+_MAX_PATH];
116     char buffer[_MAX_PATH];
117     char currdrv[_MAX_PATH];
118

```

Simmain.CPP

```

119     system("cls");
120     _getcwd(currdrv, _MAX_PATH);
121     if(!_chdir("C:\\Simeqdos\\SimeqDat"))
122         printf( "No es posible localizar el directorio:
123 C:\\Simeqdos\\SimeqDat\\n");
124     else
125     {
126         if( _getcwd( buffer, _MAX_PATH ) == NULL )
127             perror( "_getcwd error" );
128         else strcpy(Archiv,buffer);
129         strcat(Archiv,"\\");
130         printf("\n\nArchivos de datos creados\n\n");
131         system( "dir *.smf/b/on/p");
132         printf("\n\nNombre del archivo a cargar:\t");
133         scanf("%s",d.Nombre);
134        strupr(d.Nombre);
135         p=strstr(d.Nombre, ".SMF");
136         if (!p){p=strchr(d.Nombre, '.');
137             if(p)*p=NULL;strcat(d.Nombre, ".SMF");}
138         strcat(Archiv,d.Nombre);
139         if( (fp=fopen(Archiv, "rb") )==NULL) return NULL;
140         if(fp)printf("\nCargando el archivo, espere un momento....\n");
141         fread(&d,sizeof(data),1,fp);
142         fclose(fp);
143         printf(";Archivo cargado correctamente!\n");
144         if(d.Nombre[126]=='b')Zt[2]=1;
145         _chdir( currdrv );
146         return 1;
147     }
148     _chdir( currdrv );
149     return 0;
150     };
151
152 int GuardarArchivo()
153 {
154     char Archiv[120];
155     char *p;
156     char salva;
157     FILE *fp;
158
159     if(d.Nombre)printf("%s\n",d.Nombre);
160     else printf("No ha guardado el archivo nunca");
161     printf("\n\n¿ Desea guardar el archivo creado o modificado ?
162 (S/N): ");
163     salva = toupper(_getche());
164     if(salva=='S'){
165         printf("\n\nGuardar con otro nombre? (S/N): ");
166         strcpy(Archiv,"C:\\SIMEQDOS\\SIMEQDat\\");
167         salva = toupper(_getche());
168         if(salva=='S')
169         {
170             printf("\n\nNombre del archivo: ");
171             scanf("%s",d.Nombre);
172            strupr(d.Nombre);
173         }
174         p=strstr(d.Nombre, ".SMF");
175         if (!p){p=strchr(d.Nombre, '.');
176             if(p)*p=NULL;strcat(d.Nombre, ".SMF");}
177         strcat(Archiv,d.Nombre);

```

Simmain.CPP

```
178         if( (fp=fopen(Archiv,"wb") )==NULL) return NULL;
179         if(fp)printf("\n\nGuardando el archivo, espere un
180 momento....");
181         fwrite(&d,sizeof(data),1,fp);
182         fclose(fp);
183         printf("\nOK. Archivo Guardado\n");
184     }
185     return l;
186 };
187
188 void Pausa()
189 {
190     printf("\nPresione una tecla para continuar...\n\n");
191     getche();
192 };
193
194 int Salir (void)
195 {
196     char Opc;
197     printf("\n\n¿ Desea realmente salir ? (S/N): ");
198     Opc =toupper(_getche());
199     if(Opc=='S')
200         {system("cls");
201         printf("\n\n\t\tGracias por usar este programa");
202         printf("\n\n\t\tPrograma creado por Gabriel Gatica Diaz
203 Escobar\n");
204         printf("\n\n\t\tUNISOFT. 1997. UNAM.\n\n");
205         exit(1);
206     }
207     return 0;
208 };
209
```

Datos.CPP

```

1  #include "simeqdos.h"
2  #include "imsl/imslmp.h"
3  #include "imsl/matgen.h"
4  #include <ctype.h>
5
6  database db;
7  double Bc[CarMax];
8  extern data d;
9  extern elim e;
10 extern int V[5];
11 extern int Zt[3];
12 double PV[100];
13
14 int BaseDatos();
15 int EstimadInic(int n);
16 void IniVar(); //Inicializa las variables para sistema
17 void Componentes(); //Pide datos de los componentes
18 void Inicia(); //Inicializa variables necesarias para el calculo
19 void Lista();
20 void muRT(int i, int comp);
21 void SpPuras();
22 void Orden(int col, int elm, char D); //Acomoda los comonentes por orden
23 void PotQEst(int X); //Cambia el potencial quimico estandar a un
24 //formato adimensional (G/RT)
25 int Pvap(int i, int comp);
26 double RTS(int n);
27
28 void AbundElem(int z)
29 {
30     int i, j;
31     double BB[CarMax], Mol[NumMax];
32     for(j=0; j<NumMax; j++) Mol[j]=NULL;
33     for(i=0; i<CarMax; i++) BB[i]=NULL;
34     for(j=0; j<d.nc; j++) {if(z==0) Mol[j]=d.Alim[j];
35                             else Mol[j]=d.Ncal[j];}
36
37     for(i=0; i<d.ne; i++){
38         for(j=0; j<d.nc; j++) BB[i]=BB[i]+d.Amn[i][j]*Mol[j];}
39     if(z==0 && V[0]!=0) for(j=0; j<V[0]; j++)
40         if(e.Alim[j]!=0) for(i=0; i<d.ne; i++)
41             //CHECK IT OUT
42                 {BB[i]=BB[i]+e.Amn[i][j]*e.Alim[j];}
43     for(j=0; j<d.nc; j++) {if(z==0) d.Br[j]=BB[j];
44                             else Bc[j]=BB[j];}
45 };
46
47
48
49 void Componentes()
50 {
51     int i, j;
52     char buffer[CarMax];
53     if(d.nc==0){
54         buffer[0]=NULL;
55         printf("\n\n\t\t\t\tDATOS POR COMPONENTE\n\n");
56         printf("Introduzca la formula minima de los Componentes.");
57         printf("Ej. (H2, H2O, N2, O2, C12H15);\n");
58         printf("Debe introducir los datos de la siguiente
59 forma:\nEj.\n\n");

```

Datos.CPP

```

60     printf("Componente (1):\t\tH2O\t[pulse enter]\n");
61     printf("Moles Alimentadas:\t1\t[pulse enter] \n");
62     printf("Fase:\t\t1\t[pulse enter][el 1 indica fase gas]\n");
63     printf("Pot. Quimico Estandar:\t-10.021\t[pulse enter]\n");
64     printf("NOMBRE [del componente]:\tAgua\t[pulse enter]\n\n");
65     }
66     printf("\nFases:\t0) Especies Puras;\n\t1) Gases;\n\t2,3,4)
67     Liquidos\n\n");
68     j=d.nc;
69     printf("Introduzca los datos, ponga 0 en el componente para
70     salir\n\n");
71     for(;;)
72     {
73         printf("\nCOMPONENTE
74         (:i):\t\t",j+1);scanf("%s",&buffer);
75         if((buffer[0]=='0')break;
76         strcpy(d.C[j],buffer);
77         printf("MOLES ALIMENTADAS
78         :\t");scanf("%lf",&d.Alim[j]);
79         printf("FASE :\t\t");scanf("%i",&d.Edo[j]);
80         printf("POT. QUIMICO ESTANDAR
81         :\t");scanf("%f",&d.PQE[j]);
82         printf("NOMBRE :\t\t");gets(d.IDc[j]);gets(d.IDc[j]);
83         j++;if(j>=NumMax)break;
84     }
85     PotQEst(j);
86     d.nc=j;
87     SpPuras();
88     V[2]=V[3]=V[4]=0;
89     for(i=0;i<d.nc;i++){
90         if(d.Edo[i]==0)V[2]++;
91         if(d.Edo[i]==1&&V[3]==0)V[3]++;
92         if(d.Edo[i]==2&&V[4]==0)V[4]++;
93         if(d.Edo[i]==3&&V[4]==0)V[4]++;
94         if(d.Edo[i]==4&&V[4]==0)V[4]++;
95     }
96     d.nf=V[2]+V[3]+V[4];
97     printf("\nNumero de fases iniciales:\t%i\n",d.nf);
98     printf("Numero de Componentes:\t\t%i\n\n",d.nc);
99     };
100
101 void Elementos(int k,int i)
102     {
103         int j,h,ok,I;
104         char buffer[CarMax];
105         char ch[1];
106         I=i;j=0;buffer[0]=NULL;ch[1]=NULL;
107         for(;;)
108         {
109             if(d.C[i][j]=='('||d.C[i][j]=='')j++;
110             if(isupper(d.C[i][j]))
111                 { ch[0]=putch(d.C[i][j]);printf("\b");
112                   strcpy(buffer,ch);j++;
113                   while(islower(d.C[i][j]))
114                       {ch[0]=putch(d.C[i][j]);printf("\b");
115                       strcat(buffer,ch);j++;}
116                   ok=1;
117                   for(h=0;h<=k;h++)
118                       {ok=(strcmp(buffer,d.E[h]));if(ok==0)break;}

```

Datos.CPP

```

119         if(ok!=0){strcpy(d.E[k],buffer);
120                     k++;}
121     }
122     if(isdigit(d.C[i][j]))j++;
123     if(d.C[i][j]=='-'||d.C[i][j]==NULL)
124         {i++;j=0;}
125     if(i>d.nc-1)break;
126     }
127     d.ne=k;
128     MatrAMN(I);
129     AbundElem(0);
130     };
131
132 void MatrAMN(int i)
133 {
134     int j,k,h,l,ok;
135     char buffer[CarMax];
136     char ch[1];
137     char *p;
138     j=0;k=1;
139     buffer[0]=NULL;ch[1]=NULL;
140     for(;;)
141     {if(d.C[i][j]==' '){j++;p=strstr(d.C[i],");"}
142     if(p){h=p-d.C[i]+1;buffer[0]=NULL;
143     if(isdigit(d.C[i][h]))while(isdigit(d.C[i][h])){
144
145     ch[0]=putch(d.C[i][h]);printf("\b");strcat(buffer,ch);h++;}
146     if(buffer!=NULL)k=atol(buffer);}
147     if(d.C[i][j]==' '){k=1;j++;while(isdigit(d.C[i][j]))j++;}
148     if(isupper(d.C[i][j]))
149         {if(j!=0){if(isalpha(d.C[i][j]-
150     1))d.Amn[1][i]=d.Amn[1][i]+k;}
151         ch[0]=putch(d.C[i][j]);printf("\b\b");
152         strcpy(buffer,ch);j++;
153         while(islower(d.C[i][j]))
154             {ch[0]=putch(d.C[i][j]);printf("\b");
155             strcat(buffer,ch);j++;}
156         ok=1;
157         for(h=0;h<d.ne;h++)
158             {ok=(strcmp(buffer,d.E[h]));
159             if(ok==0)break;
160             }l=h;
161     }
162     if(isdigit(d.C[i][j]))
163     {ch[0]=putch(d.C[i][j]);printf("\b");
164     strcpy(buffer,ch);j++;
165     while(isdigit(d.C[i][j]))
166         {ch[0]=putch(d.C[i][j]);printf("\b");
167         strcat(buffer,ch);
168         j++;}
169     d.Amn[1][i]=k*atol(buffer)+d.Amn[1][i];
170     }
171     if(d.C[i][j]=='-'||d.C[i][j]==NULL)
172         {if(isalpha(d.C[i][j-1]))d.Amn[1][i]=k+d.Amn[1][i];
173         i++;j=0;}
174     if(i>d.nc-1)break;
175     }
176 };
177

```

Datos.CPP

```

178
179 void General(char X)
180 {
181     d.Tit[0]=NULL;
182     if(X=='0'){system("cls");
183     printf("\t\t\tDATOS GENERALES\n\n"); }
184     if((X=='3')||(X=='0')){printf("Titulo de la prueba : ");
185     gets(d.Tit);
186     if(d.Tit[0]==NULL)gets(d.Tit);
187     }
188     if((X=='0')||(X=='1')){printf("Temperatura (K) = ");
189     scanf("%lf",&d.T);}
190     if(d.T!=0){
191     if((X=='0')||(X=='2')){printf("Presión (atm) = ");
192     scanf("%lf",&d.P);}
193     }
194 }
195
196 void Inertes()
197 {int i;
198 if(d.nf==1){printf("\nMoles de Inertes presentes:
199 ");scanf("%lf",&d.Nz[d.Edo[0]]);}
200 else{printf("\nMoles de inertes presentes: (0 para salir)\n ");
201 for(;;){
202 printf("Fase : ");scanf("%i",&i);
203 if(i==0)break;
204 printf("Inertes : ");scanf("%lf",&d.Nz[i]);}
205 }
206 }
207
208 void IniVar()
209 { int i,j;
210 d.T=d.P=d.ne=d.nc=d.nf=0;d.It=0;
211 for(i=0;i<5;i++)V[i]=0;
212 for(i=0;i<NfMax;i++)d.Nz[i]=0;
213 for(i=0;i<NumMax;i++){d.Edo[i]=e.Edo[i]=NULL;
214 d.Alim[i]=e.Alim[i]=d.PQE[i]=d.NO[i]=d.Ncal[i]=e.Ncal[i]=0;d.Nombre[i]=NU
215 LL;
216 for(j=0;j<CarMax;j++){d.C[i][j]=e.C[i][j]=NULL;d.Amn[j][i]=NULL;}
217 for(j=0;j<NumMax;j++){d.IDc[i][j]=e.IDc[i][j]=NULL;}
218 }
219 for(i=0;i<CarMax;i++){d.Br[i]=NULL;for(j=0;j<CarMax;j++)d.E[i][j]=NULL;}
220 }
221
222
223
224 void PotQEst(int X)
225 {char o,p;
226 int i;
227 printf("\nEl potencial quimico estandar esta en:\n");
228 printf("a. Adimensional\nb. kJ/mol\nc. kcal/mol\n\n");
229 if(X==0){
230 printf("Todos los potenciales quimicos estandar agregados\n");
231 printf("tienen las mismas dimensiones?(S/N)\n");
232 p=toupper(_getche());
233 if(p=='S'){printf("Introduzca dimensiones (a,b,c):\t");
234 o=tolower(_getche());
235 for(i=0;i<d.nc;i++)d.TPqe[i]=o;
236 }

```


Datos.CPP

```

237     else{printf("Introduzca dimensiones de cada componente (a,b,c):");
238     for(i=0;i<d.nc;i++){printf("\nComponente (%i)\t%s\t\t:",i,d.IDc[i]);
239         while(d.TPqe[i]!='a' || d.TPqe[i]!='b' || d.TPqe[i]!='c')
240             d.TPqe[i]=tolower(_getche());
241             if(d.TPqe[i]!='a' && d.TPqe[i]!='b' && d.TPqe[i]!='c') i=i--;
242         }
243     }
244     else{printf("Introduzca las dimensiones del componente (a,b,c):");
245     printf("\nComponente (%i)\t%s\t\t:",X,d.IDc[X-1]);
246     d.TPqe[X-1]=tolower(_getche());
247     }
248 };
249
250 void Seleccion()
251 {
252     char p;
253     printf("\n¿Desea elegir componentes de la lista?(S/N)\t");
254     p=toupper(getche());
255     if(p=='S'){BaseDatos();SpPuras();}
256     else Componentes();
257 };
258
259
260 void SpPuras()
261 {
262     int i,j;i=0;j=d.nc-1;
263     for(;;)
264     {
265         if(d.Edo[i]!=0) i++;
266         if(i>=d.nc) break;}
267     else
268     {if(i==j) break;
269     if(d.Edo[j]==0) j=j--;
270     else
271     {
272         strcpy(d.C[d.nc],d.C[j]);strcpy(d.C[j],d.C[i]);
273         strcpy(d.C[i],d.C[d.nc]);strcpy(d.C[d.nc],"");
274         strcpy(d.IDc[d.nc],d.IDc[j]);strcpy(d.IDc[j],d.IDc[i]);
275         strcpy(d.IDc[i],d.IDc[d.nc]);strcpy(d.IDc[d.nc],"");
276         d.Alim[d.nc]=d.Alim[j];
277         d.Alim[j]=d.Alim[i];
278         d.Alim[i]=d.Alim[d.nc];
279         d.Alim[d.nc]=0;
280         d.Edo[d.nc]=d.Edo[j];
281         d.Edo[j]=d.Edo[i];
282         d.Edo[i]=d.Edo[d.nc];
283         d.Edo[d.nc]=0;
284         d.PQE[d.nc]=d.PQE[j];
285         d.PQE[j]=d.PQE[i];
286         d.PQE[i]=d.PQE[d.nc];
287         d.PQE[d.nc]=0;
288         d.TPqe[d.nc]=d.TPqe[j];
289         d.TPqe[j]=d.TPqe[i];
290         d.TPqe[i]=d.TPqe[d.nc];
291         d.TPqe[d.nc]=NULL;
292         d.NO[d.nc]=d.NO[j];
293         d.NO[j]=d.NO[i];
294         d.NO[i]=d.NO[d.nc];
295         d.NO[d.nc]=0;
296     }
297 }

```

```

296     }
297     }
298     };
299
300     void EstIni()
301 {char Q;
302     int i,j,n;
303     double nn[CarMax],NN[NumMax];
304     Q='a';
305
306     while(Q!='3')
307     {
308     printf("\n\l) Ver estimados actuales\n");
309     printf("2) Modificar los estimados iniciales del numero de moles\n");
310     printf("3) Continuar sin cambios\n\n");
311     Q=_getche();
312     if(Q=='1'){printf("Estimados
313     Iniciales:\n");for(i=0;i<d.nc;i++)printf("%i) %lf\n",i+1,d.NO[i]);}
314     if(Q=='2')
315     {
316     printf("\nUtilizar alimentacion como estimacion inicial de
317     moles(S/N)?\n");
318     Q=toupper(_getche());
319     if(Q=='S')for(i=0;i<d.nc;i++)d.NO[i]=d.Alim[i];
320     else !
321     printf("\nEstimacion inicial del numero de moles dado por la
322     maquina?(S/N)\t");
323     Q=_getche();
324     printf("\n");
325     if(toupper(Q)=='S'){
326     for(j=0;j<d.ne;j++){nn[j]=0;for(i=0;i<=d.nc;i++)nn[j]=nn[j]+d.Ann[j][i];}
327     for(i=0;i<d.nc;i++){d.NO[i]=0;
328
329     for(j=0;j<d.ne;j++){d.NO[i]=d.NO[i]+d.Ann[j][i]*d.Br[j]/nn[j];
330     d.NO[i]=d.Br[j]/d.NO[i];}}
331     d.GRT=0;
332     for(int i=0;i<d.nc;i++) d.GRT=d.GRT+d.NO[i]*(d.PQE[i]*RTS(i)+log(d.P));
333     printf("Estimados (1)\n");
334     for(i=0;i<d.nc;i++){NN[i]=d.NO[i];printf("%i) %lf\n",i+1,NN[i]);}
335     printf("Gmin1=%lf\n",d.GRT); //1
336     Pausa();
337     EstimadInic(0);
338     d.GRT=0;for(i=0;i<d.nc;i++)
339     d.GRT=d.GRT+d.NO[i]*(d.PQE[i]*RTS(i)+log(d.P));
340     printf("Gmin2=%lf\n",d.GRT); //2
341     printf("Estimaciones iniciales calculadas. OK\n");
342     printf("Utilizar primer o segundo estimado?(1,2)\t");
343     scanf("%i",&i);
344     if(i==1)for(j=0;j<d.nc;j++)d.NO[j]=NN[j];
345     d.GRT=0;
346     }
347     else{
348     printf("\nNumero de componente a modificar = \n");
349     printf("Poner 0 para modificar todos los componentes. ");
350     scanf("%i",&n);
351     if(n!=0){
352     printf("Componente %i: %s\t%s\n",n,d.C[n-1],d.IDc[n-1]);
353     printf("\n\nNueva Estimacion Inicial: ");
354     scanf("%lf",&d.NO[n-1]);}

```

Datos.CPP

```

355 else{printf("\nModificar todos los componentes\n");
356     printf("Estimacion Inicial: \n");
357     for(i=0;i<d.nc;i++){printf("%i %s: ",i+1,d.C[i]);
358         scanf("%lf",&d.NO[i]);}
359     }}}
360 }
361 };
362
363 int EstimadInic(int n)
364 {
365     int i,j;
366     ImslMatrixGeneralDouble a(d.ne,d.nc);
367
368     // Inicializa la matriz a
369     for(i=0;i<d.ne;i++)
370         {for(j=0;j<d.nc;j++)
371             {a(i,j) = d.Amn[i][j];}}
372
373     ImslVectorDouble x;
374     ImslVectorDouble b(d.ne);
375
376     // Inicializa el vector derecho b
377     for(i=0;i<d.ne;i++)b[i]=d.Br[i];
378
379     // Resuelve el sistema
380     x = solve(a,b);
381
382
383     if(n==0)
384     {
385         // Imprime la solucion y la norma residual
386         cout << "Estimados (2)" << endl << x;
387         // norma 2 del residuo An - b
388         cout.setf(ios::scientific);
389         cout << "\nNorma Residual = " << twoNorm(product(a, x) - b) <<
390         endl;
391     }
392
393     for(i=0;i<d.nc;i++)d.NO[i]=x[i];
394
395     return 0;
396 }
397
398 int BaseDatos()
399 {int comp,i,st;
400     FILE *outpf;
401
402     system("cls");
403     outpf=fopen("C:\\Gabriel\\Simeqdos\\SimeqDat\\SIMEQ.DAT","rb");
404     fread(&db,sizeof(database),1,outpf);
405     fclose(outpf);
406
407     printf("\n\nSeleccione primero los componentes deseados de la
408     lista,\n");
409     printf("si no se encuentra seleccione Otro\n\n");
410     printf("Introduzca el numero del componente y en seguida su fase-
411     correspondiente\n");
412     printf("Para terminar escriba 0 en el componente\n\n");
413     Lista();

```

Datos.CPP

```

414 printf("Fases:\t\t0) Especies Puras\n\t\t1) Gas\n\t\t2,3 o 4) Fases
415 Liquidas\n\n");
416 printf("Seleccione el numero de componente y su fase\n");comp=1;i=d.nc;
417
418 for(;;)
419 {st=0;
420 printf("\n%i)\t",i+1);
421 printf("No. Comp.:\t");scanf("%i",&comp);
422 if(comp!=0){printf("\t\t\t%s\n",db.nom[comp-
423 1]);printf("Fase:\t\t\t");scanf("%i",&d.Edo[i]);
424 if(d.Edo[i]>1)st=Pvap(i,comp);else PV[i]=0;
425 if(st==0){printf("Alimentacion:\t\t");scanf("%lf",&d.Alim[i]);}
426 if(comp<=0){d.nc=i;
427 break;}
428 else if(comp>db.comp){d.nc=i;Componentes();break;return 0;}
429 else if(st==0)
430 {strcpy(d.C[i],db.form[comp-1]);strcpy(d.IDc[i],db.nom[comp-1]);
431 d.TPqe[i]='c';muRT(i,comp);i++;}
432 }
433 d.Nombre[126]='b';Zt[2]=1;
434 return 1;
435 };
436
437 void muRT(int i, int comp)
438 { int j;
439 double k;
440 d.PQE[i]=0;
441 if(d.T>=298 && d.T<=1000)
442 {for(j=0;j<6;j++)
443 { k=pow(d.T,(5-j));
444 d.PQE[i]=d.PQE[i]+db.FGo[comp-1][j]*k;}
445 d.PQE[i]=(d.PQE[i]*d.T+db.FGo[comp-1][6])/1000;
446 }
447 else{
448 printf("La temperatura esta fuera del rango de las datos de la base para
449 este componente [298.15 - 1000]K\n");
450 printf("De una temperatura dentro del rango o de el potencial quimico
451 estándar del componente a esa temperatura\n");
452 }
453 };
454
455 void Lista()
456 {int i;
457 printf("Rango de temperatura valido: [ 298 - 1000 ]K\n\n");
458 printf("Componente\n\n");
459 for(i=0;i<db.comp;i++){
460 printf("%i",i+1);if(i+1<10)printf(" ");
461 printf(" %s",db.form[i]);if(strlen(db.form[i])<5)printf(" ");
462 printf("\t..... %s\n",db.nom[i]);
463 if(i!=0 && (i+1)%10==0){Pausa();printf("\n");}
464 printf("%i Otro \t..... Nuevo componente\n\n",i+1);
465 }
466
467 int Pvpap(int i, int comp)
468 {int j,m;
469 double k;
470 PV[i]=0;
471 //if(d.T>=db.Tmin[comp-1] && d.T<=db.Tc[comp-1] && d.P<db.Pc[comp-1])
472 if(d.T>=db.Tmin[comp-1] && d.T<=db.Tc[comp-1])

```

Datos.CPP

```

473 {      k=1-d.T/db.Tc[comp-1];
474   for(j=0;j<4;j++)
475   {m=1+pow(j,2)/2;if(j==3)m=m+0.5;
476   PV[i]=PV[i]+db.Pvap[comp-1][j]*pow(k,m);}
477   PV[i]=db.Pc[comp-1]*exp(PV[i]/(1-k));
478   return 0;
479   }
480 else{
481 //Eliminar componente liquido
482 d.Edo[i]=d.Edo[i+1];
483 //if(d.P>db.Pc[comp-1])
484 //{printf("\n\nLa presion esta fuera del rango de las datos de la base
485 para\n");
486 //printf(" este componente {P < %3.2lf}atm\n",db.Pc[comp-1]);}
487 //if(d.T>=db.Tmin[comp-1] || d.T<=db.Tc[comp-1])
488 {printf("\nLa temperatura esta fuera del rango de las datos de la base
489 para\n");
490 printf(" este componente {%3.2lf - %3.2lf}K\n",db.Tmin[comp-
491 1],db.Tc[comp-1]);}
492 printf("\nEl componente no existe en fase liquida a estas condiciones de
493 P y/o T.\n");
494 printf("El componente como liquido ha sido eliminado.\n\n");
495 return 1;
496 }
497 };

```

Edicion.CPP

```

1  #include "simeqdos.h"
2
3  void Editar();           //Cambia los datos del componente especificado
4  void NvoPQE();          //Calcula el cambio en el PQE al variar T
5  void TipPQ(int i);      //Indica las unidades del PQE usado
6
7  extern data d;
8  extern isom is;
9  extern database db;
10 extern int V[5];
11 extern int Zt[3];
12 extern double PV[100];
13 extern void muRT(int i,int comp);
14 extern int Pvap(int i, int comp); //Calcula la presión de vapor
15 extern void SpPuras();
16 extern void Fase(int i);
17 extern void PotQEst(int X);
18
19 void Editar()
20 {
21     char c,p,o;
22     int i,n,j;
23     c=0;
24     for(;;){
25         system("cls");
26         printf("\n\n\t\t\tEDICION DE DATOS\n\n");
27         if(d.nc==0){printf("Cree o cargue primero un archivo de
28 datos\n\n");Pausa();
29
30             break;}
31         else{
32             printf("Opcion a modificar:\n\n");
33             printf("\t1. Temperatura, Presion, Moles de inertes,
34 Titulo\n\t");
35             printf("2. Moles Alimentadas, Fase, Nombre,Potencial Quimico,
36 Tipo de PQE");
37             printf("\n\t3. Agregar/Quitar Componente\n");
38             printf("\t4. Estimacion Inicial\n");
39             printf("\t5. Salir de edicion\n\n");
40             c =_getche();
41             switch(c){
42                 case '1':{
43                     printf("\n1) Temperatura :\t%G\n2) Presion
44 :\t\t%G\n",d.T,d.P);
45                     printf("3) Titulo :\t\t%s\n",d.Tit);
46                     printf("4) Moles de Inertes:\n");
47                     if(V[3])printf("\tGas\t\t\t%i\t\t%lf\n",V[3],d.Nz[1]);
48
49                     if(V[4]){printf("\tLiquido\t\t\t%i\t\t%lf\n",V[4],d.Nz[2]+d.Nz[3]+d.Nz[4]
50 );
51                         for(i=0;i<V[4];i++){printf("\tLiquido
52 (%i)\t\t\t%lf\n",i+1,d.Nz[i+2]);}}
53                     if(V[2])printf("\tEspecies puras\t\t%i\t\t%lf\n",V[2],d.Nz[0]);
54
55                     printf("5) Regresar\n");
56                     printf("\nCambiar : ");o=_getche();printf("\n");
57                     if(o=='1' || o=='2' || o=='3')General(o);
58                     if(2t[2]==1 && o=='1')NvoPQE();
59                     if(o=='4')Inertes();

```

Edicion.CPP

```

60             Zt[1]=0;
61             break;
62         case '2':{
63             printf("\nNumero de componente a modificar = ");i=-1;
64             while(i<0||i>d.nc)
65                 {scanf("%i",&i);}
66             if(i==0)break;
67             printf("\nComponente %i : %s\n",i,d.C[i-1]);
68             printf("\n\tModificar:\n");
69             printf("1)Moles Alimentadas : \t\t%G\n2)Fase
70 : \t\t\t",d.Alim[i-1]);Fase(i-1);printf("\n");
71             printf("3)Nombre del componente : \t%s\n4)Potencial
72 Quimico Estandar:\t%G\n",d.IDc[i-1],d.PQE[i-1]);
73             printf("5)Tipo de Potencial Quimico \t");TipPQ(i-
74 1);printf("\n\n");
75             printf("Cambiar : ");o=_getche();
76             if(o=='1'){printf("\nNueva Alimentacion:
77 ");scanf("%lf",&d.Alim[i-1]);AbundElem(0);}
78             if(o=='2'){printf("\nFase (0,1,2,3,4):
79 ");scanf("%i",&d.Edo[i-1]);}
80             if(o=='4'){printf("\nPotencial Quimico Estandar:
81 ");scanf("%lf",&d.PQE[i-1]);}
82             if(o=='3'){printf("\nNuevo Nombre:
83 ");scanf("%s",&d.IDc[i-1]); }
84             if(o=='5'){PotQEst(i);}
85             Zt[1]=0;
86             break;
87         case '3':{printf("\n\t1)Agregar componente,\n\t2)Quitar
88 componente\n");
89             o=_getche();
90             if(o=='1'&&o!='2')break;
91             if(o=='1'){if(NumMax>d.nc-1)
92                 {
93                     Seleccion();
94                     Pausa();
95                 }
96             for(i=0;i<=d.nc;i++){d.E[i][1]=NULL;d.E[i][0]=NULL;
97                                     for(int
98 j=0;j<=d.nc;j++)d.Amn[i][j]=0;}
99                                     Elementos(0,0);
100                                     }
101             else printf("No se
102 pueden agregar mas componentes");}
103             if(o=='2'){
104                 p='0';
105                 while(p=='0'){
106                     printf("\n\nNumero de componente a
107 eliminar = ");scanf("%i",&n);
108                     printf("Componente %i : %s, %s\n",n,d.C[n-
109 1],d.IDc[n-1]);
110                     printf("¿Eliminar
111 componente?(S/N/Otro)\t");
112
113 p=toupper(_getche());if(p=='N'||p=='S')break; }
114                 if(p=='S'){
115                     if(is.NI){
116                         for(i=0;i<is.NI;i++)
117                             if(d.Edo[d.nc+2+i]==n)
118 //CHECK IT OUT

```

Edicion.CPP

```

119     for(j=i;j<is.NI;j++)d.Edo[d.nc+2+j]=d.Edo[d.nc+3+j];
120     }
121     }
122     for(i=n;i<=d.nc;i++){
123     strcpy(d.C[i-1],d.C[i]);
124     strcpy(d.IDc[i-1],d.IDc[i]);
125     d.Alim[i-1]=d.Alim[i];
126     d.Edo[i-1]=d.Edo[i];
127     d.PQE[i-1]=d.PQE[i];
128     d.NO[i-1]=d.NO[i];
129     d.TPqe[i-1]=d.TPqe[i];
130     d.nc=d.nc-1;
131
132     for(i=0;i<d.ne;i++){strcpy(d.E[i],"");d.Br[i]=0;
133     for(int
134     j=0;j<=d.nc;j++)d.Amn[i][j]=0;}
135     Elementos(0,0);
136     if(d.E[d.ne])strcpy(d.E[d.ne],"");
137     AbundElem(0); }
138
139     Zt[1]=0; }
140     break;
141     case'4':{
142     EstIni();Zt[1]=0;}
143     break;
144     case'5':break;
145     }if(c=='5')break;}}
146     };
147
148
149 void NvoPQE()
150 {FILE *outpf;
151  outpf=fopen("C:\\Gabriel\\Simeqdos\\SimeqDat\\SIMEQ.DAT","rb");
152  fread(&db,sizeof(database),1,outpf);
153
154  int i,j,k,a,b;
155  i=j=k=0;
156  for(;;){
157  a=strcmp(d.C[i],db.form[j]);b=strcmp(d.IDc[i],db.nom[j]);
158  if(a!=0 || b!=0){j++;if(j>=db.comp || i>d.nc)break;}
159  else {muRT(i,j+1);Pvap(i,j+1);i++;j=0;}
160  }fclose(outpf);
161  };

```


Calculo.CPP

```

1  #include"simeqdos.h"
2  #include "imsl/imslmpp.h"
3  #include "imsl/faclu.h"
4  #include "imsl/errhand.h"
5
6  int Y[NumMax];          //Indica el numero de veces que se alerta de
7                          // eliminar un componente
8  double NCM[NumMax];    //Numero de moles tentativas
9  double bb[CarMax];     //Miembro derecho de la matriz del sistema
10 //Q*d.Fi=bb;
11 double r[CarMax][CarMax]; //componentes de la matriz de Q (para obtener
12 //d.Fi[i]'s)
13
14 isom is;
15 elim e;
16 extern data d;
17 extern double Bc[CarMax];
18 extern double Conv;
19 extern int V[5];
20 extern int Zt[3];
21 extern double PV[100];
22 extern void DisplayRes();
23 extern void ArchivoRes(FILE* textf,int n);
24 extern FILE* NvoResult();
25
26 void Calcula(); //Realiza el calculo de los nuevos valores de d.Fi y
27 //d.Ncal
28 void CT();      //Calcula el vector bb
29 void SWITCH(int i,int j);
30 double RTS(int n);
31 double Omega(double DIV);
32 void Isomero();
33 void SWITCH2();
34 int Multiplicadores();
35 int Borra(int i);
36 double DELTA();
37 double Gmin(); //Calcula el valor de la energia libre de Gibbs
38 double NT(int X); //Calcula el numero de moles totales
39 double POT(int n); //Calcula el potencial quimico para una
40 //composicion dada
41 double NTM(int X); //Calcula el numero de moles totales tentativo
42 double POTNV(int n); //Calcula el potencial quimico tentativo para una
43 //composicion dada
44 void RR();        //Calcula los coeficientes de Q
45
46 /*Bloque de calculo principal del SIMEQ-MF ver. 1.00*/
47
48 void Calcula()
49 {
50     FILE* textf;
51     double DIV,W;
52     int i,j,Q;
53     char x;
54     system("cls");
55     if(!Zt[1])Isomero();
56     W=1;d.It=0;
57     for(i=0;i<d.nc;i++)
58         {if(is.NN[i]<=0){d.Ncal[i]=d.NO[i];
59             if(fabs(d.NO[i])<1E-20)d.Ncal[i]=1E-20;}

```

Calculo.CPP

```

60         else d.Ncal[i]=0;}
61 while(Conv>0.5E-5){
62     AbundElem(1);
63     V[1]=Multiplicadores();
64     if(V[1]!=0){Pausa();break;}
65     else{
66         DIV=DELTA();
67         W=Omega(DIV);
68         for(j=0;j<d.nc;j++){d.Ncal[j]=d.Ncal[j]+W*d.Delt[j];
69         d.Ncal[j]=fabs(d.Ncal[j]);}
70         Conv=fabs(d.Delt[0]/d.Ncal[0]);           //criterio de convergencia
71         for(i=1;i<d.nc;i++){if(fabs(d.Delt[i]/d.Ncal[i])>Conv)
72             Conv=fabs(d.Delt[i]/d.Ncal[i]);}
73         d.It++;
74         Zt[1]=Zt[1]+1;
75         if(d.It==ItMax){
76             printf("\nNo se encontro solucion\nIteraciones Maximias
77 Alcanzadas");
78             Pausa();
79             break;}
80         Q=0;
81         for(i=0;i<d.nc;i++)
82             if(d.Ncal[i]<=1e-46 && is.NN[i]<=0){Q=Borra(i);if(Q!=0)break;}
83         if(Q!=0)break;
84     }}
85     if(Q==0){
86         if(is.NI!=0)SWITCH2();
87         DisplayRes();
88         if(V[1]==0){
89             printf("\n\n Crear Archivo de Resultados (S/N)?\n");
90             x=toupper(getch());
91             if(x=='S'){textf=NvoResult();ArchivoRes(textf,1);
92             ArchivoRes(textf,2);if(d.It==ItMax)ArchivoRes(textf,3);fclose(textf);}
93         }
94     }
95     if(V[1]!=0){printf("\n\n Crear Archivo de Resultados (S/N)?\n");
96     x=toupper(getch());
97     if(x=='S'){textf=NvoResult();fprintf (textf, "Archivo de
98 Datos:\t%s\n",d.Nombre);
99     ArchivoRes(textf,3);fclose(textf);}
100 };
101
102 int Borra(int n)
103 {
104     char p;int i,q;
105     Y[n]=Y[n]+1;
106     printf("\nAdvertencia (%i)\t",Y[n]);printf("Iteracion (%i)\n",d.It);
107     printf("Componente %i : %s, %s\t%G
108 moles\n",n+1,d.C[n],d.IDC[n],d.Ncal[n]);
109     printf("Desea eliminar componente %i? (S/N)",n+1);
110     p=toupper(_getche());
111     printf("\n\n");
112     if(p=='S'){
113         Zt[0]=Zt[0]+1;
114         q=V[0];
115         while(e.Edo[q])q++;
116         i=n;
117         strcpy(e.C[q],d.C[i]);
118         strcpy(e.IDC[q],d.IDC[i]);

```

Calculo.CPP

```

119  if(d.Alim[i]!=0)e.Alim[q]=d.Alim[i];
120  e.Edo[q]=d.Edo[i];
121  if(is.NI)for(int j=0;j<is.NI;j++)
122  {d.PQE[d.Edo[d.nc+2+j]]=d.PQE[d.nc+2+j];
123  d.TPqe[d.Edo[d.nc+2+j]]=d.TPqe[d.nc+2+j];}
124  e.PQE[q]=d.PQE[i]; //ojo con los potenciales
125  e.NO[q]=d.NO[i];
126  e.TPqe[q]=d.TPqe[i];
127  if(d.Ncal[i]<1e-30)e.Ncal[q]=0;
128  else e.Ncal[q]=d.Ncal[i];
129  if(e.Alim[q]!=0)for(int j=0;j<d.ne;j++)e.Amn[j][q]=d.Amn[j][i];
130
131  for(i=n;i<d.nc;i++){
132  is.NN[i]=is.NN[i+1];
133  strcpy(d.IDc[i],d.IDc[i+1]);
134  strcpy(d.C[i],d.C[i+1]);
135  d.Alim[i]=d.Alim[i+1];
136  d.Edo[i]=d.Edo[i+1];
137  d.PQE[i]=d.PQE[i+1];
138  d.NO[i]=d.NO[i+1];
139  d.TPqe[i]=d.TPqe[i+1];
140  d.Ncal[i]=d.Ncal[i+1];
141  }
142  if(!is.NI){for(i=0;i<=is.NI;i++){
143  d.Edo[d.nc+1+i]=d.Edo[d.nc+2+i];
144  if(d.Edo[d.nc+1+i]>n)d.Edo[d.nc+1+i]--;
145  d.PQE[d.nc+1+i]=d.PQE[d.nc+2+i];
146  d.TPqe[d.nc+1+i]=d.TPqe[d.nc+2+i];
147  }}
148  d.nc=d.nc-1;
149  for(i=0;i<=d.ne;i++){strcpy(d.E[i],"");
150  for(int j=0;j<=d.nc;j++)d.Amn[i][j]=0;}
151  Elementos(0,0);
152  V[0]=q+1;
153  return V[0];
154  }
155  else return 0;
156  };
157
158  void CT()
159  {
160      int i,j,n;
161      for(n=0;n<d.ne;n++)
162      {bb[n]=d.Br[n]-Bc[n];
163      for(i=0;i<d.nc;i++)bb[n]=bb[n]+d.Amn[n][i]*d.Ncal[i]*POT(i);}
164      for(i=d.ne;i<d.nf+d.ne;i++)bb[i]=0;
165      for(j=0;j<d.nc;j++){if(d.Edo[j]>0)i=d.ne+d.Edo[j]+V[3]-2;
166      else i=d.ne+V[2]+V[4]+j+1-d.nc;
167      bb[i]=bb[i]+d.Ncal[j]*POT(j);}
168  };
169
170  double DELTA()
171  {double DIV,SUM[NumMax];
172  int i,j;
173  DIV=0;
174  for(i=0;i<(d.nc-V[2]);i++){
175  SUM[i]=0;
176  for(j=0;j<d.ne;j++)SUM[i]=SUM[i]+d.Amn[j][i]*d.Fi[j];}
177  for(i=0;i<d.nc;i++){

```

Calculo.CPP

```

178  if(d.Edo[i]==1)d.Delt[i]=d.Ncal[i]*(SUM[i]+d.Fi[d.ne]- POT(i));
179  else if(d.Edo[i]>1)
180      d.Delt[i]=d.Ncal[i]*(SUM[i]+d.Fi[d.ne+V[3]-2+d.Edo[i]]- POT(i));
181  else{d.Delt[i]=d.Ncal[i]*d.Fi[d.ne+V[3]+V[4]+j];j++;}
182  if(i==0) DIV=- (d.Delt[0]/d.Ncal[0]);
183  if(i>0){if(DIV<-(d.Delt[i]/d.Ncal[i]))DIV=- (d.Delt[i]/d.Ncal[i]);}
184  //ojo
185  }
186  return DIV;
187  };
188
189  double NT(int X)
190  {
191      double Ntot;
192      int i,Q;
193      Q=d.Edo[X];
194      Ntot=d.Nz[Q];
195      if(Q!=0)
196          {for(i=0;i<d.nc-V[2];i++)
197              if(d.Edo[i]==Q)Ntot=Ntot+d.Ncal[i];
198          }
199      else
200          Ntot=d.Ncal[X];
201      return Ntot;
202  };
203
204  double NTM(int X)
205  {
206      double Ntot;
207      int i,Q;
208      Q=d.Edo[X];
209      Ntot=d.Nz[Q];
210      if(Q!=0)
211          {for(i=0;i<d.nc-V[2];i++)
212              if(d.Edo[i]==Q)Ntot=Ntot+NCM[i];
213          }
214      else
215          Ntot=NCM[X];
216      return Ntot;
217  };
218
219  double Omega(double DIV)
220  {
221      int j;
222      double W;
223      double dGdW0,dGdW1;
224      //AJUSTE DEL PARAMETRO DE ETAPA
225      W=0.5;
226      if(W<DIV)W=DIV;
227      W=1/W;
228      if(W<=1 && W>=0.1)W=0.99*W;
229      else if(W<0.1 && W>0)W=0.999*W;
230      else W=1.0;
231      // CALCULO DEL NUEVO NUMERO DE MOLES
232      for(j=0;j<d.nc;j++)NCM[j]=d.Ncal[j]+W*d.Delt[j];
233      dGdW0=0;dGdW1=0;
234      // FORZADOR DE CONVERGENCIA
235      for(j=0;j<d.nc;j++)dGdW1=dGdW1+POTNV(j)*d.Delt[j];
236      if(dGdW1>0)

```

Calculo.CPP

```

237     {for(j=0;j<d.nc;j++){
238     if(is.NN[j]<=0 && d.Edo[j]>0){dGdW0=dGdW0+POT(j)*d.Delt[j]/d.Ncal[j];}
239
240     if(is.NN[j]<=0 && d.Edo[j]==0){dGdW0=dGdW0+POT(j)*d.Delt[j];}
241     if(dGdW0>0)W=W*0.1;
242     else W=W*dGdW0/(dGdW0-dGdW1);
243     }
244     return W;
245     };
246
247 double POT(int n)
248 {double mu;
249     if(is.NN[n]>0)mu=0;
250     else{
251     mu=d.PQE[n]*RTS(n)+log(d.Ncal[n]/NT(n));
252     if(d.Edo[n]==1 && is.NN[n]==0)mu=mu+log(d.P);
253     else mu=mu+log(PV[n]);
254     }
255     return mu;
256 };
257
258 double POTNV(int n)
259 {
260     double mu;
261     if(is.NN[n]>0)mu=0;
262     else{
263     mu=d.PQE[n]*RTS(n)+log(NCM[n]/NTM(n));
264     if(d.Edo[n]==1 && is.NN[n]==0)mu=mu+log(d.P);
265     else mu=mu+log(PV[n]);
266     }
267     return mu;
268 };
269
270
271 void RR()
272 {
273     int i,j,k;
274     for(k=0;k<(d.ne+d.nf);k++) for(i=0;i<(d.ne+d.nf);i++) r[k][i]=0;
275     for(k=0;k<d.ne;k++) for(i=k;i<d.ne;i++) for(j=0;j<d.nc;j++)
276     {r[k][i]=r[k][i]+d.Amn[i][j]*d.Amn[k][j]*d.Ncal[j];
277     if(k!=i)r[i][k]=r[k][i];}
278     for(k=0;k<d.ne;k++) for(j=0;j<d.nc;j++)
279     {if(d.Edo[j]>0)i=d.ne+d.Edo[j]+V[3]-2;
280     else i=d.ne+V[4]+V[2]-d.nc+j+1;
281     r[k][i]=r[k][i]+d.Amn[k][j]*d.Ncal[j];r[i][k]=r[k][i];}
282     k=d.ne;
283     if(V[3]){r[k][k]=-d.Nz[1];k++;}
284     if(V[4]){for(j=0;j<V[4];j++){r[k][k]=-d.Nz[2+j];k++;}}
285     if(V[2]){for(j=0;j<V[2];j++){r[k][k]=-d.Nz[0];k++;}}
286 };
287
288 double RTS(int n)
289 {double RT;
290     if(d.TPqe[n]=='a')RT=1;
291     if(d.TPqe[n]=='b')RT=1/(d.T*0.0083143);
292     if(d.TPqe[n]=='c')RT=1000/(d.T*1.9872);
293     return RT;
294 };
295

```

```

296 void Isomero()
297 {
298 int i,k,j,n,m,ok;
299 double p;
300 is.NI=0;
301 if(Zt[0]==0)k=d.nc;
302 for(i=0;i<k;i++)is.NN[i]=NULL;
303 for(i=0;i<3;i++)is.PQE[i]=NULL;
304 n=0;
305 for(i=0;i<d.nc-1;i++)
306 for(k=i+1;k<d.nc;k++)
307 if(k!=i){
308 ok=strcmp(d.C[i],d.C[k]);
309 if(ok==0 && d.Edo[i]==d.Edo[k])
310 {ok=1;
311 for(j=0;j<is.NI;j++)
312 {ok=strcmp(is.C[j],d.C[k]);
313 if(ok==0)break;
314 }
315 if(ok!=0){
316 strcpy(is.C[j],d.C[k]);n--;is.NN[i]=n;is.NI++;
317 }if(is.NN[k]==0)is.NN[k]=n;
318 }
319 }
320 n=0;m=0;
321 for(j=0;j<is.NI;j++){n--;k=0;
322 for(i=0;i<d.nc;i++)
323 {
324 if(is.NN[i]==n){
325 if(d.Edo[i]==1)p=d.P;else p=1;
326 is.PQE[j]=is.PQE[j]+exp(-(d.PQE[i]*RTS(i)+log(p)));
327 if(k==0){SWITCH(i,j);k++;ok=i;}
328 else {is.NN[i]=-is.NN[i];}
329 }
330 }
331 if(is.PQE[j]){is.PQE[j]=-log(is.PQE[j]);
332 d.PQE[ok]=is.PQE[j];}
333 }
334 };
335
336
337 void SWITCH(int i,int j)
338 {int k;
339 k=d.nc+j+2;
340 d.PQE[k]=d.PQE[i];
341 d.Edo[k]=i;
342 d.TPqe[k]=d.TPqe[i];
343 d.TPqe[i]='a';
344 };
345
346 void SWITCH2()
347 {
348 int i,m,k;
349 double p,NIS;
350
351 i=0;
352 for(m=0;m<is.NI;m++)
353 {i=d.Edo[d.nc+2+m];
354 d.Edo[d.nc+2+m]=NULL;

```

Calculo.CPP

```

355 d.PQE[i]=d.PQE[d.nc+2+m];
356 d.PQE[d.nc+2+m]=NULL;
357 d.TPqe[i]=d.TPqe[d.nc+2+m];
358 d.TPqe[d.nc+2+m]=NULL;
359 }
360
361 for(m=0;m<d.nc;m++) {if(is.NN[m]>0)is.NN[m]=-is.NN[m];}
362
363 for(k=-is.NI;k<0;k++)
364 {NIS=-1;
365 for(m=0;m<d.nc;m++)
366 {
367 if(is.NN[m]==k){
368     i=-k-1;
369     if(NIS==--1)NIS=d.Ncal[m];
370     if(d.Edo[i]==1)p=d.P;
371     else p=1;
372     d.Ncal[m]=NIS*exp(-(d.PQE[m]*RTS(m)+log(p)))/exp(-is.PQE[i]);}
373 }}
374 };
375
376 //Arreglar alimentación
377
378 int Multiplicadores()
379 {
380     int i,j,M;
381
382     M=d.ne+d.nf;
383     if(d.It==0){V[2]=V[3]=V[4]=0;
384     for(i=0;i<d.nc;i++){if(is.NN[i]<=0){
385         if(d.Edo[i]==0)V[2]++;
386         if(d.Edo[i]==1&&V[3]==0)V[3]++;
387         if(d.Edo[i]>1)V[4]++;
388     }}
389     RR();
390     CT();
391
392     ImslMatrixGeneralDouble a(M,M); //matriz de coeficientes
393     // Inicializar la matriz a
394     for(i=0;i<M;i++){for(j=0;j<M;j++){
395         {a(i,j) = r[i][j];}}
396
397     // Shut off stopping on ImslFatal errors.
398     ImslErrorException.setErrorStopping(ImslFatal, 0);
399
400
401     ImslVectorDouble x(M); //vector de resultados
402     (multiplicadores de Lagrange)
403     ImslVectorDouble b(M); //vector derecho
404     // Inicializa el vector b
405     for(i=0;i<M;i++)b(i)=bb[i];
406
407     // Factoriza la matriz a
408     ImslFactorLUDouble LUFactor(a);
409
410     // Compute the condition number of a if the exception
411     // status is less than or equal to an ImslWarning.
412
413     if (ImslErrorException.getSeverity() <= ImslWarning) {

```

Calculo.CPP

```
414
415 // Print an estimate of the condition number
416 /* cout << "Condition number is approximately "
417      << LUFactor.condition() << endl; */
418 // Obtiene (e Imprime) la solución del sistema lineal
419     x=LUFactor.solve(b);
420 /* borrar esta línea para imprimir resultados intermedios
421     cout.precision(3);
422     cout << "Solution to Ax = b" << endl
423         << x << endl;
424     borrar tambien*/
425
426 //Asigna los valores de la solución al vector de multiplicadores
427     for(i=0;i<M;i++)d.Fi[i]=x(i);
428     return 0; }
429     else return 1;
430 }
```


Reporte.CPP

```

1  #include "simeqdos.h"
2  #include <time.h>
3
4  int MaxC;
5  void ArchivoRes(FILE* textf,int n); //Crea el archivo de resultados
6  void DisplayArray(char D);        //Muestra en pantalla datos de
7  componentes
8  void DisplayGen();                //Muestra en pantalla datos generales
9  void DisplayMatrix();             //Muestra en pantalla la matriz de
10 elementos*componentes
11 void DisplayRes();                //Muestra en pantalla los resultados
12 del caculo
13 void Fase(int i);
14 void IFase(FILE* textf,int i);
15 void ITipPQ(FILE* textf,int i);
16 FILE* NvoResult();
17
18 extern data d;
19 extern elim e;
20 extern isom is;
21 extern int V[5];
22 extern int Zt[2];
23 extern double Conv;
24 extern double Bc[CarMax];
25 extern double NT(int x);
26 extern double POT(int n);
27
28 FILE* NvoResult()
29 {
30     FILE* textf;
31     char *p;
32     char* RESULT = (char*)malloc(120);
33     char x;
34     char* buffer = (char*)malloc(12);
35
36     strcpy(RESULT,"C:\\SIMEQDOS\\SIMEQRep\\");
37     strcpy(buffer,d.Nombre);
38     p=strstr(buffer, ".SMF");
39     if(p)*p=NULL;
40     printf("Archivo de resultados: %s.SMR\n",buffer);
41     printf("Cambiar el nombre del archivo de resultados?(S/N)?\n");
42     x=toupper(getch());
43     if(x=='S'){printf("\nNuevo nombre: ");
44         scanf("%s",buffer);
45         strcat(RESULT,buffer);}
46     else strcat(RESULT,d.Nombre);
47     p=strstr(RESULT, ".SMF");
48     if(p)*p=NULL;
49     strcat(RESULT, ".SMR");
50     textf = fopen (RESULT, "w");
51     if (!textf)
52     {
53         printf ("No puede abrirse %s",&textf);
54         exit (1);
55     }
56     free(buffer);
57     free(RESULT);
58     return textf;
59 }

```

```

60
61 void Fase(int j)
62 {   char fs;
63     int k;
64     if(j>=d.nc){k=j-d.nc;fs=e.Edo[k];}
65     else {k=j;fs=d.Edo[k];}
66     if(fs==0)printf("Esp.Pura");
67     else if(fs==1)printf("Gas      ");
68     else printf("Liq. %i  ",fs-1);
69 };
70
71 void TipPQ(int j)
72 {   char TP;
73     if(j>d.nc)TP=e.TPqe[j];
74     else TP=d.TPqe[j];
75     if(TP=='a')printf("Adim.   ");
76     else if(TP=='b')printf("kJ/mol  ");
77     else printf("kcal/mol ");
78 };
79
80 void DisplayArray(char D)
81 {
82     int B,k,a;
83     char array[NumMax][CarMax];
84     char *Tit2;
85
86     system("cls");
87     if(D=='E'){B=d.nc;Tit2="Elemento";
88         for(int i=0;i<B;i++)strcpy(array[i],d.E[i]);}
89     else{B=d.nc;Tit2="Compuesto";
90         for(int i=0;i<B;i++)strcpy(array[i],d.C[i]);}
91     printf("\t\t\tDatos por %s\n",Tit2);
92     printf("\n %s",Tit2);
93
94     if(D=='C'){ printf("   Fase      ");
95                 printf("Alim.   ");
96                 printf("Est.In.  ");
97                 printf("P.Q.E.");
98                 a=4;for(k=0;k<a;k++)printf(" ");
99                 printf("Nombre\n");
100            }
101     else{ printf("\tAbund.Elem.\n");}
102
103     for(int i=0;i<B;i++){
104         if(i!=0&&(i%20)==0){Pausa();}
105         if(D=='C'){ printf(" Compuesto");
106                     printf("   Fase      ");
107                     printf("Alim.   ");
108                     printf("Est.In.  ");
109                     printf("P.Q.E.");
110                     a=4;for(k=0;k<a;k++)printf(" ");
111                     printf("Nombre\n");}
112     }
113     if(i<9)printf("\n%i  ",i+1);
114     else printf("\n%i  ",i+1);
115     printf("%s",array[i]);
116     if(D=='C'){
117         a=9-strlen(array[i]);
118         for(k=0;k<a;k++)printf(" ");

```

```

119     Fase(i);
120     if(d.Alim[i]<10)printf(" ");
121     printf(" %4.3lf ",d.Alim[i]);
122     if(d.NO[i]<10 && d.NO[i]>=0)printf(" ");
123     printf("%4.3lf ",d.NO[i]);
124     if(d.PQE[i]<0)printf("-");
125     else printf(" ");
126     if(fabs(d.PQE[i])<10 && fabs(d.PQE[i])>=0)printf(" ");
127     if(fabs(d.PQE[i])<100 && fabs(d.PQE[i])>=10)printf(" ");
128     printf("%4.4lf ",fabs(d.PQE[i]));
129     printf("%s",d.IDc[i]);
130     }
131     else {printf("\t\t%6.4lf",d.Br[i]);
132     if(i!=0&&(i%20)==0)
133     {printf("\n");Pausa();}
134     }
135     if(D=='C' && V[0]!=0){
136     for(i=d.nc;i<(d.nc+V[0]);i++)
137     {B=i-d.nc;
138     printf("\n%i) ",i+1);
139     printf("%s \t",e.C[B]);
140     Fase(i);
141     printf(" %4.3lf ",e.Alim[B]);
142     printf("%4.3lf ",e.NO[B]);
143     if(e.PQE[i]>=0)printf(" ");
144     printf("%4.4lf\t",e.PQE[B]);
145     printf("%s\t",e.IDc[B]);}
146     }
147     printf("\n");Pausa();
148 };
149
150 void DisplayGen()
151 {
152     int i;
153
154     system("cls");
155     V[2]=V[3]=V[4]=0;
156     for(i=0;i<d.nc;i++){
157         if(d.Edo[i]==0)V[2]++;
158         if(d.Edo[i]==1&&V[3]==0)V[3]++;
159         if(d.Edo[i]==2&&V[4]==0)V[4]++;
160         if(d.Edo[i]==3&&V[4]==0)V[4]++;
161         if(d.Edo[i]==4&&V[4]==0)V[4]++;
162     }
163     d.nf=V[2]+V[3]+V[4];
164
165     printf("\t\t\tINFORMACION GENERAL\n\n");
166     if(d.Nombre)printf("\tArchivo:\t\t");
167     printf("%s\n",d.Nombre);
168     printf("\n\tTitulo de la prueba:\t");
169     printf("%s\n",d.Tit);
170     printf("\n\tTemperatura:\t\t");
171     printf("%4.2lf\t",d.T);
172     printf("K\n");
173     printf("\n\tPresion:\t\t");
174     printf("%4.2lf\t",d.P);
175     printf("atm\n");
176     printf("\n\tNumero de Componentes:\t");
177     printf("%i\n",d.nc);

```

Reporte.CPP

```

178     printf("\n\tNumero de Elementos:\t");
179     printf("%i\n",d.ne);
180     printf("\n\tNumero de Fases:\t");
181     printf("%i\n",d.nf);
182     printf("\n\t\tFases Presentes\t\tInertes en la fase\n");
183     if(V[3])printf("\t\tGaseosa\t\t%i\t%lf\n",V[3],d.Nz[1]);
184
185     if(V[4]){printf("\t\tLiquidas\t%i\t%lf\n",V[4],d.Nz[2]+d.Nz[3]+d.Nz[4]);
186         for(i=0;i<V[4];i++){printf("\t\tLiquido
187 (%i)\t\t%lf\n",i+1,d.Nz[i+2]);}}
188         if(V[2])printf("\t\tEspecies puras\t%i\t%lf\n",V[2],d.Nz[0]);
189         Pausa();
190     };
191
192     void DisplayMatrix()
193     {
194     int i,j,k,a;
195     MaxC=strlen(d.C[0]);
196     for(i=1;i<=d.nc;i++){if(strlen(d.C[i])>strlen(d.C[i-
197 1]))MaxC=strlen(d.C[i]);}
198     MaxC=MaxC+1;
199     system("cls");
200     printf("\n\t\tMatriz Componente*Elemento\n\n");
201     for(k=0;k<MaxC+2;k++){printf(" ");
202     for(i=0;i<d.ne;i++){printf("%s",d.E[i]);
203     if(i<d.ne-1){a=5-strlen(d.E[i]);for(k=0;k<a;k++){printf(" ");}}
204     printf("\n");
205     for(j=0;j<d.nc+V[0];j++)
206     {if(j!=0&&(j%20)==0){Pausa();
207     for(k=0;k<MaxC+2;k++){printf(" ");
208     for(i=0;i<d.ne;i++){printf("%s",d.E[i]);
209     if(i<d.ne-1){a=5-strlen(d.E[i]);for(k=0;k<a;k++){printf(" ");}}
210     }
211     for(i=0;i<d.ne;i++){
212     if(i==0){if(j<d.nc){printf("\n%s",d.C[j]);
213     a=MaxC-strlen(d.C[j]);
214     for(k=0;k<a;k++){printf(" ");}
215     else {printf("\n%s",e.C[j-d.nc]);
216     a=MaxC-strlen(e.C[j-d.nc]);
217     for(k=0;k<a;k++){printf(" ");}}
218     if(j<d.nc){printf("%3.2G",d.Amn[i][j]);
219     if(i<d.ne-1){a=3-strlen(d.E[i]);for(k=0;k<a;k++){printf(" ");}}
220     else {printf("%3.2G",e.Amn[i][j-d.nc]);
221     if(i<d.ne-1){a=3-strlen(d.E[i]);
222     for(k=0;k<a;k++){printf(" ");}}}
223     }
224     printf("\n\n");
225     Pausa();
226     };
227
228     void DisplayRes()
229     {
230     int i,j;
231     double MT,XT;
232     printf("\n\n\t\tRESULTADOS DEL CALCULO DEL EQUILIBRIO\n\n");
233     printf("\nEspecies\tFraccionMol\tMolesFinales\tDeltaFinal\n\n");
234     for(i=0;i<d.nc;i++)
235     {XT=d.Ncal[i]/NT(i);
236     printf("%i ",i+1);if(i<9)printf(" ");

```

Reporte.CPP

```

237     if(d.Ncal[i]>1E-5)
238     printf("%s \t%1.8lf\t%3.8lf\t",d.C[i],XT,d.Ncal[i]);
239     else
240     printf("%s \t%2.4E\t%2.4E\t",d.C[i],XT,d.Ncal[i]);
241     if(d.Delt[i]>=0)printf(" ");
242     printf("%G\n",d.Delt[i]);
243 }
244 if(V[0]!=0)for(i=0;i<V[0];i++)
245 {printf("%i
246 %s\t\t%1.8lf\t%3.8lf\tEliminado\n",i+1+d.nc,e.C[i],e.Ncal[i]/NT(i),e.Ncal
247 [i]);}
248
249 V[2]=V[3]=V[4]=0;
250     for(i=0;i<d.nc;i++){
251         if(d.Edo[i]==0)V[2]++;
252         if(d.Edo[i]==1&&V[3]==0)V[3]++;
253         if(d.Edo[i]>1)V[4]++;
254     }
255     printf("Inertes en\n");
256     if(V[3]){MT=d.Nz[1];
257         for(i=0;i<(d.nc-V[2]);i++)if(d.Edo[i]==1)MT=MT+d.Ncal[i];
258         XT=d.Nz[1]/MT;
259         printf("Gas\t\t%1lf\t%1lf\n",XT,d.Nz[1]);
260     }
261     if(V[4]){for(j=0;j<V[4];j++){
262         MT=d.Nz[2];
263         for(i=0;i<(d.nc-V[2]);i++)if(d.Edo[i]==(2+j))MT=MT+d.Ncal[i];
264         XT=d.Nz[2+j]/MT;
265         printf("Liquido (%i)\t%1lf\t%1lf\n",j+1,XT,d.Nz[2+j]);
266     }
267     if(V[2]){MT=d.Nz[0];
268         for(i=(d.nc-V[2]);i<d.nc;i++)MT=MT+d.Ncal[i];
269         if(MT!=0)XT=d.Nz[0]/MT;
270         else XT=0;
271         printf("Especies puras\t%1lf\t%1lf\n",XT,d.Nz[0]);}
272     Pausa();
273     if(V[3]){MT=0;
274         for(i=0;i<(d.nc-V[2]);i++)if(d.Edo[i]==1)MT=MT+d.Ncal[i];
275         printf("Moles totales en el gas:\t\t%1lf\t(sin
276 inertes)\n",MT);}
277     if(V[4]){for(j=0;j<V[4];j++){MT=0;
278         for(i=0;i<(d.nc-V[2]);i++)if(d.Edo[i]==(2+j))MT=MT+d.Ncal[i];
279         printf("Moles totales en el liquido (%i):\t%1lf\n",j+1,MT);}
280     if(V[2]){for(j=0;j<V[2];j++){
281         printf("Moles totales en la especie pura (%i):\t%1lf\n",j+1,d.Ncal[d.nc-
282 V[2]+j]);}
283     printf("\nAbElem\tReal\t\tCalculado\t\tDiferencia\n");
284     for(i=0;i<d.ne;i++){
285         printf("%s\t%1lf\t%3.15lf\t",d.E[i],d.Br[i],Bc[i]);
286         if((d.Br[i]-Bc[i])>=0)printf(" ");printf("%G\n",d.Br[i]-Bc[i]);
287     }
288     Pausa();
289     printf("\nMultiplicadores de Lagrange\n");
290     for(i=0;i<(d.ne+d.nf);i++)
291     { printf("\t%i)\t",i+1);
292       if(d.Fi[i]>=0)printf(" ");
293       printf("%4.8E\n",d.Fi[i]);}
294     d.GRT=0;
295     for(i=0;i<d.nc;i++)

```

Reporte.CPP

```

296     if(is.NN[i]<=0)d.GRT=d.GRT+d.Ncal[i]*POT(i);printf("\nEnergia libre
297 de Gibbs final\n\tGmin (G/RT):\t%lf\n",d.GRT);
298 printf("\nResultados obtenidos en la iteracion : %i\n",d.It);
299 printf("Convergencia : %G\n",Conv);
300 if(Zt[0]){printf("Ciclos de eliminacion : %i\n",Zt[0]);
301 printf("Iteraciones acumuladas : %i\n",Zt[1]);}
302 };
303
304 void ArchivoRes (FILE* textf,int n)
305 {
306 int a,i,j,k;
307 double MT;
308 char tmpbuf[128];
309 if(n==1)
310 {
311 fprintf (textf, "\n\n");
312 fprintf (textf, "        UUUUUUUUUUUUU        UUUUUUUUUUUUU\n");
313 fprintf (textf, "        UUUUUUUUUU        UUUUUUUUUU\n");
314 UNISOFT\n");
315 fprintf (textf, "        UUUUUUU        UUUUUUU\n");
316 fprintf (textf, "        UUUUU        UUUUU        REPORTE
317 DE RESULTADOS\n");
318 fprintf (textf, "        UUUUU        -====-        UUUUU\n");
319 fprintf (textf, "        UUUU        . III .        UUUUU\n");
320 fprintf (textf, "        UUUU        IIIIIII        UUUU        SIMEQ-
321 MF (R) ver 1.03\n");
322 fprintf (textf, "        UUUU        VIIIIV        UUUU        Calculo
323 del equilibrio\n");
324 fprintf (textf, "        UUUUU        ----=====        UUUUU
325 fisico y químico\n");
326 fprintf (textf, "        UUUUU        UUUUU
327 simultáneo\n");
328 fprintf (textf, "        UUUUUUU        UUUUUUU        Por:
329 Gabriel Gatica\n");
330 fprintf (textf, "        UUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUU ");
331 _strtime( tmpbuf );fprintf(textf, "\t\t%3s\t", tmpbuf );_strdate( tmpbuf
332 );fprintf(textf, "%s\n", tmpbuf );
333 fprintf (textf, "        UUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUU\n");
334 fprintf (textf, "\n\n\t\t\t\tRESULTADOS DEL CALCULO\n\n");
335 fprintf (textf, "Archivo de Datos:\t\t%3s\n",d.Nombre);
336 }
337 if(n==2)
338 {
339 fprintf (textf, "Titulo de la prueba:\t%3s\n",d.Tit);
340 fprintf (textf, "Numero de componentes :\t%i\n",d.nc);
341 fprintf (textf, "Numero de elementos :\t%i\n",d.ne);
342 fprintf (textf, "Temperatura :\t\t%G K\n",d.T);
343 fprintf (textf, "Presión :\t\t\t%G atm.\n",d.P);
344
345 fprintf (textf, "Moles de Inertes :\n");
346 if(V[3])fprintf(textf, "\tGas\t\t\t%lf\n",d.Nz[1]);
347 if(V[4]){for(j=0;j<V[4];j++) fprintf(textf, "\tLiquido
348 (%i)\t\t%lf\n",j+1,d.Nz[2+j]);}
349 if(V[2])fprintf(textf, "\tEspecies puras\t\t\t%lf\n",d.Nz[0]);
350
351 fprintf (textf, "\nComponente\tNombre\n\n");
352 for (i = 0; i < d.nc; i++){
353 fprintf (textf, "%i ",i+1);
354 if(i<9)fprintf(textf, " ");

```

Reporte.CPP

```

355 fprintf (textf, "%s", d.C[i]);
356 a=9-strlen(d.C[i]); for(k=0; k<a; k++) fprintf(textf, " ");
357 fprintf (textf, "\t%s\n", d.IDc[i]);
358 if(V[0]!=0) for(i=0; i<V[0]; i++)
359 {fprintf (textf, "%i) ", d.nc+1+i);
360 if(i+d.nc<9) fprintf(textf, " ");
361 fprintf (textf, "%s", e.C[i]);
362 a=9-strlen(e.C[i]); for(k=0; k<a; k++) fprintf(textf, " ");
363 fprintf (textf, "\t%s\n", e.IDc[i]);
364 }
365
366
367 fprintf (textf, "\n\nComponente
368 Fase\t\tAliment.\tEst.Ini.\tPot.Q.Estándar\n\n");
369 for (i = 0; i < d.nc; i++){
370 fprintf (textf, "%i) ", i+1);
371 if(i<9) fprintf(textf, " ");
372 fprintf (textf, "%s", d.C[i]);
373 a=9-strlen(d.C[i]); for(k=0; k<a; k++) fprintf(textf, " ");
374 IFase(textf, i);
375 if(d.Alim[i]<10) fprintf(textf, " ");
376 if(d.Alim[i]<100) fprintf(textf, " ");
377 if(d.Alim[i]>0&&d.Alim[i]<1E-3) fprintf (textf, "%3.3E\t", d.Alim[i]);
378 else fprintf (textf, "%3.3lf\t", d.Alim[i]);
379 if(d.NO[i]<10 && d.NO[i]>=0) fprintf(textf, " ");
380 if(d.NO[i]<100 && d.NO[i]>=0) fprintf(textf, " ");
381 if(fabs(d.NO[i])>0&&fabs(d.NO[i])<1E-3) fprintf (textf,
382 "%5.3E\t", d.NO[i]);
383 else fprintf (textf, "%5.3lf\t", d.NO[i]);
384 if(d.PQE[i]<0) fprintf(textf, "-");
385 else fprintf(textf, " ");
386 if(fabs(d.PQE[i])<10 && fabs(d.PQE[i])>=0) printf(" ");
387 if(fabs(d.PQE[i])<100 && fabs(d.PQE[i])>=10) printf(" ");
388 if(fabs(d.PQE[i])>0 && fabs(d.PQE[i])<1E-3) fprintf (textf, "%3.6E
389 ", fabs(d.PQE[i]));
390 else fprintf (textf, "%3.5lf ", fabs(d.PQE[i]));
391 ITipPQ(textf, i); fprintf(textf, "\n");
392
393 if(V[0]!=0) for(i=0; i<V[0]; i++)
394 {fprintf (textf, "%i) ", d.nc+1+i);
395 fprintf (textf, "%s \t", e.C[i]);
396 IFase(textf, i);
397 if(e.Alim[i]>0&&e.Alim[i]<1E-3) fprintf (textf, "%3.3G\t", e.Alim[i]);
398 else fprintf (textf, "%5.3lf\t", e.Alim[i]);
399 if(fabs(e.NO[i])>0&&fabs(e.NO[i])<1E-3) fprintf (textf,
400 "%3.3E\t", e.NO[i]);
401 else fprintf (textf, "%5.3lf\t", e.NO[i]);
402 if((e.PQE[i])>=0) fprintf(textf, " ");
403 if(fabs(e.PQE[i])>0&&fabs(e.PQE[i])<1E-3) fprintf (textf, "%3.6E
404 ", e.PQE[i]);
405 else fprintf (textf, "%3.5lf ", e.PQE[i]);
406 ITipPQ(textf, i); fprintf(textf, "\n");
407 }
408 fprintf(textf, "\n\n\t\tMatriz Componente*Elemento\n\n");
409 for(k=0; k<MaxC+2; k++) fprintf(textf, " ");
410 for(i=0; i<d.ne; i++){ fprintf(textf, "%s", d.E[i]);
411 if(i<d.ne-1) {a=5-strlen(d.E[i]); for(k=0; k<a; k++) fprintf(textf, " ");}
412 fprintf(textf, "\n");
413 for(j=0; j<d.nc+V[0]; j++)

```

Reporte.CPP

```

414 {for(i=0;i<d.ne;i++){
415     if(i==0){if(j<d.nc){fprintf(textf, "\n%s", d.C[j]);
416     a=MaxC-strlen(d.C[j]);
417     for(k=0;k<a;k++)fprintf(textf, " ");}
418     else {fprintf(textf, "\n%s", e.C[j-d.nc]);
419     a=MaxC-strlen(e.C[j-d.nc]);
420     for(k=0;k<a;k++)fprintf(textf, " ");}}
421     if(j<d.nc){fprintf(textf, "%3.2G", d.Amn[i][j]);
422     if(i<d.ne-1){a=3-strlen(d.E[i]);for(k=0;k<a;k++)fprintf(textf, " ");}}
423     else {fprintf(textf, "%3.2G", e.Amn[i][j-d.nc]);
424     if(i<d.ne-1){a=3-strlen(d.E[i]);
425     for(k=0;k<a;k++)fprintf(textf, " ");}}}}
426
427 fprintf(textf, "\n\n");
428 fprintf (textf,
429 "\nElementos\tAbundancia\t\t\tAbundancia\t\t\tDiferencia\n");
430 fprintf (textf, "\t\tReal\t\t\t\t\tCalculada\n");
431 for (i = 0; i < d.ne; i++){
432     fprintf (textf, " %s\t\t", d.E[i]);
433     fprintf (textf, "%3.15lf\t", d.Br[i]);
434     fprintf (textf, "%3.15lf\t", Bc[i]);
435     if((d.Br[i]-Bc[i])>=0)fprintf(textf, " ");
436     fprintf (textf, "%3.6E\n", d.Br[i]-Bc[i]);}
437
438 fprintf (textf, "\nComponente Moles al Eq.\tFracción Mol\tDelta
439 Final\n\n");
440 for (i = 0; i < d.nc; i++)
441     {
442         fprintf(textf, "%i ", i+1);if(i<9)fprintf(textf, " ");
443         fprintf(textf, "%s", d.C[i]);
444         a=9-strlen(d.C[i]);for(k=0;k<a;k++)fprintf(textf, " ");
445         if(d.Ncal[i]<1E-
446 5)fprintf(textf, "%2.4E\t%2.4E\t", d.Ncal[i], d.Ncal[i]/NT(i));
447         else {if(d.Ncal[i]<10)fprintf(textf, " ");
448
449         fprintf(textf, "%3.8lf\t%3.8lf\t\t", d.Ncal[i], d.Ncal[i]/NT(i));}
450         if(d.Delt[i]>=0)fprintf(textf, " ");
451         fprintf (textf, "%3.8G\n", d.Delt[i]);
452     }
453     if(V[0]!=0)for(i=0;i<V[0];i++)
454     {if(e.Ncal[i]!=0)fprintf(textf, "%i %s
455     \t%3.6E\t%3.6E\tEliminado\n", d.nc+1+i, e.C[i], e.Ncal[i]/NT(i), e.Ncal[i]);
456     else fprintf(textf, "%i %s
457     \t%3.6lf\t%3.6lf\tEliminado\n", d.nc+1+i, e.C[i], e.Ncal[i]/NT(i), e.Ncal[i])
458     ;}
459
460 fprintf (textf, "\n\tMultiplicadores\n");
461 for (i = 0; i <(d.ne+d.nf); i++)
462     {fprintf (textf, "%i)\t", i+1);
463     if((d.Fi[i])>=0)fprintf(textf, " ");
464     fprintf (textf, "%4.5G\n", d.Fi[i]);}
465 fprintf(textf, "\n");
466 if(V[3]){MT=0;
467     for(i=0;i<(d.nc-V[2]);i++)if(d.Edo[i]==1)MT=MT+d.Ncal[i];
468     fprintf(textf, "Moles totales en el gas:\t\t%3lf\t(sin
469     inertes)\n", MT);}
470 if(V[4]){for(j=0;j<V[4];j++){MT=0;
471     for(i=0;i<(d.nc-V[2]);i++)if(d.Edo[i]==(2+j))MT=MT+d.Ncal[i];

```


Reporte.CPP

```

472         fprintf(textf, "Moles totales en el liquido
473 (%i):\t%lf\n", j+1, MT);})
474 if(V[2]){for(j=0;j<V[2];j++){
475     fprintf(textf, "Moles totales en la especie pura
476 (%i):\t%lf\n", j+1, d.Ncal[d.nc-V[2]+j]);}
477
478 fprintf (textf, "\nEnergia libre Total :\t\t\t%3.6lf\n\n", d.GRT);
479 fprintf (textf, "Solución encontrada en la iteración :\t%i\n", d.It);
480 fprintf (textf, "Convergencia :\t%G\n", Conv);
481 if(Zt[0]){fprintf(textf, "Ciclos de eliminación : %i\n", Zt[0]);
482     fprintf(textf, "Iteraciones acumuladas : %i\n", Zt[1]);}
483 }
484 if(n==3){fprintf(textf, "\n\nNo se encontro solución\n\n");
485     fprintf(textf, "Iteraciones: %i\n", d.It);
486     fprintf(textf, "Convergencia: %lf\n", Conv);
487     if(Zt[0]){fprintf(textf, "Ciclos de eliminación :
488 %i\n", Zt[0]);
489     fprintf(textf, "Iteraciones acumuladas : %i\n", Zt[1]);}
490 else if(n<1 || n>3)fprintf(textf, "\n\nNo se encontro solución\n\n");
491 };
492
493
494 void IFase(FILE* textf, int j)
495 {
496     if(d.Edo[j]==0)fprintf(textf, "Esp. Pura ");
497     else if(d.Edo[j]==1)fprintf(textf, "Gas ");
498     else fprintf(textf, "Liq. %i ", d.Edo[j]-1);
499 }
500
501 void ITipPQ(FILE* textf, int j)
502 {
503     char TP;
504     if(j>d.nc)TP=e.TPqe[j];
505     else TP=d.TPqe[j];
506     if(TP=='a')fprintf(textf, "Adim. ");
507     else if(TP=='b')fprintf(textf, "kJ/mol ");
508     else fprintf(textf, "kcal/mol ");
509 }
510

```

APÉNDICE C.

EJEMPLO DE UN REPORTE DEL CÁLCULO DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO PARA LA FRACCIÓN DE C₁-C₆ DE HIDROCARBUROS A 723 K Y 1 ATM. SIN INERTES.



UNISOFT

REPORTE DE RESULTADOS
SIMEQ-MF®
Ver 1.05
*Calculo del equilibrio
fisico y quimico simultáneo*
Por: Gabriel Gatica
10 de mayo de 1998 22:47:57

RESULTADOS DEL CALCULO

Archivo de Datos: TODOS.SMF
 Titulo de la prueba: Fracción C1-C6 de hidrocarburos a 723 K y 1 atm
 Numero de componentes: 13
 Numero de elementos: 2
 Temperatura: 723 K
 Presión: 1 atm.
 Moles de Inertes:
 Gas 0.000000

Componente Nombre

- 1) H2 Hidrogeno
- 2) CH4 Metano
- 3) C2H6 Etano
- 4) C3H8 Propano
- 5) C4H10 n-Butano
- 6) C4H10 2-Metilpropano
- 7) C5H12 n-Pentano
- 8) C5H12 2-Metilbutano
- 9) C6H14 n-Hexano
- 10) C6H14 2-Metilpentano
- 11) C6H14 3-Metilpentano
- 12) C6H14 2,2-Dimetilbutano
- 13) C6H14 2,3-Dimetilbutano

Componente	Fase	Aliment.	Est.Ini.	Pot.Q.Estándar
1) H2	Gas	1.000E-006	1.000E-006	-22.04238 kcal/mol
2) CH4	Gas	0.000	0.000	-48.92907 kcal/mol
3) C2H6	Gas	0.000	0.000	-56.80762 kcal/mol
4) C3H8	Gas	0.000	0.000	-67.60724 kcal/mol
5) C4H10	Gas	0.000	0.000	-79.18247 kcal/mol
6) C4H10	Gas	0.000	0.000	-78.53900 kcal/mol
7) C5H12	Gas	0.000	0.000	-89.99373 kcal/mol
8) C5H12	Gas	0.000	0.000	-90.97181 kcal/mol
9) C6H14	Gas	100.000	100.000	-101.03718 kcal/mol
10) C6H14	Gas	0.000	0.000	-101.45769 kcal/mol
11) C6H14	Gas	0.000	0.000	-100.60444 kcal/mol
12) C6H14	Gas	0.000	0.000	-100.34696 kcal/mol
13) C6H14	Gas	0.000	0.000	-99.60220 kcal/mol

Reporte de Resultados
MIX16.SMR

Matriz Componente*Elemento

	H	C
H2	2	0
CH4	4	1
C2H6	6	2
C3H8	8	3
C4H10	10	4
C4H10	10	4
C5H12	12	5
C5H12	12	5
C6H14	14	6
C6H14	14	6
C6H14	14	6
C6H14	14	6
C6H14	14	6

Elementos	Abundancia Real	Abundancia Calculada	Diferencia
H	1400.000002000000000	1400.000001999962300	3.774403E-011
C	600.000000000000000	599.99999999895980	1.040235E-010

Componente	Moles al Eq.	Fracción Mol	Delta Final
1) H2	1.0592E-045	1.0592E-047	-3.4997234E-051
2) CH4	7.9452E-034	7.9452E-036	-2.1899074E-039
3) C2H6	1.0703E-027	1.0703E-029	-2.3625171E-033
4) C3H8	1.1013E-020	1.1013E-022	-1.8250013E-026
5) C4H10	1.9442E-013	1.9442E-015	-3.5239189E-019
6) C4H10	1.2423E-013	1.2423E-015	0
7) C5H12	2.0168E-006	2.0168E-008	-3.3212855E-012
8) C5H12	3.9839E-006	3.9839E-008	0
9) C6H14	24.58918048	0.24589180	1.7053025E-011
10) C6H14	32.95009810	0.32950098	0
11) C6H14	18.19447939	0.18194479	0
12) C6H14	15.20921854	0.15209218	0
13) C6H14	9.05701849	0.09057018	0

Multiplicadores

1)	-61.753
2)	132.14
3)	2.6029E-013

Moles totales en el gas: 100.000001 (sin inertes)

Energía libre Total: -7172.650164

Solución encontrada en la iteración: 180

Convergencia: 3.30415E-006

APÉNDICE D.

D. ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS PARAFÍNICOS C₅-C₆.

COMPUESTOS	NÚMEROS DE OCTANO	
	Research (RON)	Motor (MON)
C ₅ n-pentano	61.7	61.9
2-metil butano	92.3	90.3
C ₆ n-hexano	24.8	26.0
2-metil pentano	73.4	73.5
3-metil pentano	74.5	74.3
2,2-dimetil	91.8	93.4
2,3-dimetil	103.4	94.3

Tabla D-1. Índice de Octano

COMPUESTOS	Punto de Ebullición (°C)
C ₅ n-pentano	36.00
2-metil butano	27.89
C ₆ n-hexano	68.75
2-metil pentano	60.30
3-metil pentano	63.23
2,2-dimetil	49.73
2,3-dimetil	57.99

Tabla D-2. Puntos de ebullición

COMPUESTOS	ΔH°_{298}
C ₅ 2-metil butano	- 1.92 kcal/mol
2,2-dimetil	- 4.67 kcal/mol
C ₆ 2-metil pentano	- 1.70 kcal/mol
3-metil pentano	- 1.06 kcal/mol
2,2-dimetil	- 4.39 kcal/mol
2,3-dimetil	- 2.53 kcal/mol

Tabla D-3. Exotermicidad de las reacciones de isomerización

Obtenidos de las Referencias 35 y 25.

REFERENCIAS

- (1) Atkins, P.W.; *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana. 3ª Ed. EUA. 1991.
- (2) Balzhiser, R.E.; Samuels, M.R.; *Chemical Engineering Thermodynamics*; Prentice Hall; New Jersey, 1972;
- (3) Bazúa, E. *Notas del Curso "Equilibrio Físico"*. FQ.UNAM. 1994. México
- (4) Castellan, G.W.; *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana. 2ª Ed. EUA. 1987.
- (5) Castier, M.; Rasmussen, P.; Calculation of Simultaneous Chemical And Phase Equilibria in Nonideal Systems; Chem. Eng. Sci.; Vol. 44; No. 2; 1989; pág. 237-248
- (6) Castillo, J.; Grossmann, I.; Computation of Phase and Chemical Equilibria; Comput. and Chem. Eng.; Vol. 5; 1981; pág. 99-108
- (7) Ciapetta, F., Hunter, J. Isomerization of Saturated Hydrocarbons in Presence of Hydrogenation-Cracking Catalysts. Ind. Eng. Chem. (45-1) 1953 p. 147-158
- (8) Chakravarty Tanmoy; White, C.W. III & Seider, W.D.; Computation of Phase Equilibrium: Optimization with Thermodynamic Inconsistency; AIChE Journal; Vol. 31; No. 2; Febrero, 1985; pág. 316-321
- (9) FACLU. Ayuda de la Librería Matricial IMSL para FORTRAN sobre Factorización LU.
- (10) García, Y. *Equilibrio Químico Aplicado a la Química Analítica*. 1988. México. p. 107-184
- (11) Garriz, A., Chamizo, J. *Del Tequesquite al ADN*. Col. La Ciencia desde México. No. 72. FCE. 1992. México

- (12) Gautam, Rajeev; Seider, Warren; Computation of Phase and Chemical Equilibrium. Part I: Local and Constrained Minima in Gibbs Free Energy; AIChE Journal; Vol. 25; No. 6; Noviembre, 1979; pág. 991-999
- (13) George, B.; Brown, L.P. et al.; Computation of Multicomponent, Multiphase Equilibrium; Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.; Vol. 15; No. 3; 1976; pág. 373-377
- (14) Gran Diccionario Enciclopédico Ilustrado. Tomo V. Selecciones de Reader's Digest. 1983. México.
- (15) Heidemann, Robert; Non-uniqueness in Phase and Reaction Equilibrium Computations; Chem. Eng. Sci.; Vol. 33; 1978; pág. 1517-1528
- (16) Luckas, Michael; Lucas, Klaus & Roth, Hans; Computation of Phase and Chemical Equilibria in Flue-Gas/Water Systems; AIChE Journal; Vol. 40; No. 11; Noviembre, 1994; pág. 1892-1900
- (17) Luevano Calvo, Andrés. Tesis: *Aplicación de la programación matemática al problema del equilibrio químico*. FQ. UNAM. 1984 (00521-L5-1984)
- (18) Morrison, R.T.; Boyd, R.N.; *Química Orgánica*. Addison-Wesley Iberoamericana. 5ª Ed. EUA. 1990.
- (19) Murillo, H. *Química Orgánica*. Porrúa. 1965. México. p. 12-24.
- (20) Myers, A.K.; Myers, A.L.; Numerical Solution of Chemical Equilibria with Simultaneous Reactions; J. Chem. Phys.; Vol. 84; 1986; pág. 5787-5795
- (21) O'Neil, P. *Matemáticas avanzadas para ingeniería*. Vol. 1 3ª Edición. CECSA. México. p.695-761.
- (22) Olah, G. *Hydrocarbon Chemistry*. Wiley-Interscience. 1995. EUA. p 102-132.
- (23) Oliver, R.C.; Stephanou, S.E.; Calculating Free-Energy Minimization; Chem. Eng.; No. 19; Febrero, 1962; pág. 121-128

- (24) Rabo, J.A.; Pickert, P.E.; Pentane and Hexane Isomerization; Ind. and Eng. Chem.; Vol. 53; No. 9; Septiembre, 1961; pág. 733-736
- (25) Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; The Properties of Gases and Liquids; McGraw Hill; New York, 1987; pág.
- (26) Ridgway, J.; Schoen, W.; Isomerization of Hexanes. Ind. Eng. Chem. (51)1959 p. 1023
- (27) Rossini, F.; Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. Carnegie Press. 1953. EUA
- (28) Seider, W.; White, C. III; Computation of Phase and Chemical Equilibrium. Part IV: Approach to Chemical Equilibrium; AIChE Journal; Vol. 27; No. 3; Mayo, 1981; pág. 466-471
- (29) Smith, J.; Missen, R. & Smith, W.; General Optimality Criteria for Multiphase Multireaction Chemical Equilibrium; AIChE Journal; Vol. 39; No. 4; Abril, 1993; pág. 707-710
- (30) Smith, W. R.; Missen, R. W.; Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms; Wiley Interscience; New York, 1982; pág. todas
- (31) Smith, W., Missen, R. The Effect of Isomerization on Chemical Equilibrium. Can. J. Chem Eng. (52) 1974 p. 280-282
- (32) Smith, W.R.; Missen, R.W.; Calculating Complex Chemical Equilibria by an Improved Reaction-Adjustment Method; Can. J. Chem. Eng.; Vol. 46; 1968; pág. 269
- (33) Smith, W.R.; The Computation of Chemical Equilibria in Complex Systems; Ind. Eng. Chem. Fund.; Vol. 19; 1980; pág. 1-10
- (34) Sommerville, I.; Software Engineering; Addison-Wesley Publishing Comp.; 4 ed., EUA, 1992; pág. 169-203

- (35) Thonon, C.; Isomerización. Sección III.12; pág. 854-870. En el Manual del IIP *EL PETRÓLEO. REFINO Y TRATAMIENTO QUÍMICO*. IFP. Francia.
- (36) Ung, S.; Doherty, M.; Theory of Phase Equilibria in Multireaction Systems; Chem. Eng. Sci.; Vol. 50; No. 20; 1995; pág. 3201-3216
- (37) White, W.B.; Johnson, S.M. & Dantzig, G.B.; Chemical Equilibrium in Complex Mixtures; J. Chem. Phys.; Vol. 28; 1958; pág. 751
- (38) Whitwell, J.C.; Dartt, S.R.; Independent reactions in the Presence of Isomers; AIChE Journal; Vol. 19; No. 6; Noviembre, 1973; pág. 1114-1120
- (39) Xiao, Wen-de; Chien, Henry Hung-yeh; An Algorithm for Simultaneous Chemical and Phase Equilibrium Calculation; AIChE Journal; Vol. 35; No. 11; Noviembre, 1989; pág. 1813-1820
- (40) Zhang, Aihua; Nakamura, Ikusei; Isomerization of n-Pentane and Other Light Hydrocarbons on Hybrid Catalyst. Effect of Hydrogen Spillover; Ind. Eng. Chem. Res.; Vol. 34; 1995; pág. 1074-1080