

00579  
12 2F5



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CÁLCULO DE EQUILIBRIO QUÍMICO  
EMPLEANDO UNA TÉCNICA DE MINIMIZACIÓN  
DE ENERGÍA DE GIBBS.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**I.Q. GRISEL RAMÍREZ MANZANARES**



**MÉXICO, D.F.**

**1999**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

272935



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

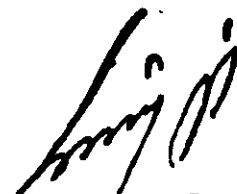
## JURADO ASIGNADO

**PRESIDENTE** DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA  
**PRIMER VOCAL** DR. FERNANDO GARCÍA SÁNCHEZ  
**SECRETARIO** DR. LUIS PONCE RAMÍREZ  
**PRIMER SUPLENTE** DR. SERGIO TREJO MARTÍNEZ  
**SEGUNDO SUPLENTE** DR. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA  
UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**



---

**DR. ENRIQUE BAZÚA RUEDA**

**SUSTENTANTE:**



---

**I.Q. GISEL RAMÍREZ MANZANARES**

**A MIS PADRES**

**A MIS HERMANAS**

**A MIS HERMANOS**

**A TI, MI VIDA**

**AL DR. ENRIQUE BAZÚA RUEDA**

**DESEO AGRADECER SINCERAMENTE**

**AL FINANCIAMIENTO OTORGADO POR CONACYT, FIES Y LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNAM, PARA LA REALIZACION DE ESTA TESIS,**

**AL M. I. FERNANDO BARRAGÁN AROCHE,**

**AL ING. CELESTINO MONTIEL MALDONADO,**

**A MIS SINODALES:**

**Dr. Rafael Herrera Nájera  
Dr. Fernando García Sánchez  
Dr. Luis Ponce Ramírez  
Dr. Sergio Trejo Martínez  
Dr. Reynaldo Sandoval González**

**por su atinados comentarios, observaciones y correcciones a este trabajo de tesis,**

**AL PROFESOR CÉSAR RINCÓN ORTA**

**por la ayuda proporcionada durante la deducción del *método estequiométrico*.**

# INDICE

Nomenclatura	i
Resumen	1
Objetivo	2
<b>1 Introducción</b>	<b>3</b>
1.1 Reacción química	6
1.2 Criterio de equilibrio para reacciones químicas	7
1.3 Estado estándar	11
1.4 La Constante de equilibrio	11
1.5 La Constante de equilibrio y la composición del sistema	14
1.6 La regla de las fases y el teorema de Duhem para sistemas con reacciones químicas	16
1.7 Algunos métodos para calcular el equilibrio químico	19
<b>2 Método de minimización de la energía de Gibbs</b>	<b>24</b>
<b>3 Detalles estudiados del método de minimización de la energía libre de Gibbs</b>	<b>36</b>
3.1 Forma en que se acota el valor del tamaño de paso $\lambda$	37
3.2 Optimización del tamaño de paso $\lambda$ , de modo que se garantice la convergencia al mínimo de la energía libre de Gibbs	40
3.3 Criterios para la detección y eliminación de compuestos que limitan la convergencia al mínimo	46
<b>4 Método estequiomérico para problemas de equilibrio con <math>\mathfrak{S} &lt; 2</math></b>	<b>48</b>
<b>5 Problemas de equilibrio químico</b>	<b>55</b>
5.1 Reformación de gas natural	56
5.2 Reformación de gas natural en presencia de un inerte: $N_2$	61
5.3 Descomposición de etano	64
5.4 Reducción del óxido de hierro, $Fe_3O_4$ , para formar Fe	69
5.5 Reducción del óxido de hierro, FeO, para formar Fe	72
5.6 Descomposición de carbonato de calcio, $CaCO_3$ , en presencia de un inerte: $N_2$	76
5.7 Descomposición de carbonato de calcio, $CaCO_3$	85
5.8 Formación de carbón	90
5.9 Reactor de síntesis de metanol	94
5.10 Producción de metanol	97

*Continúa índice...*

<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>102</b>
	<b>Apéndices</b>	<b>106</b>
<b>A</b>	<b>Cálculo del potencial químico de componente puro</b>	<b>107</b>
<b>B</b>	<b>Inversión de una matriz</b>	<b>111</b>
<b>C</b>	<b>Series de Taylor</b>	<b>113</b>
<b>D</b>	<b>Rango de una matriz</b>	<b>114</b>
<b>E</b>	<b>Métodos de la Secante y de Newton</b>	<b>117</b>
<b>F</b>	<b>Datos de propiedades físicas y termodinámicas</b>	<b>123</b>
<b>G</b>	<b>Ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson.</b>	<b>125</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>126</b>

## Nomenclatura

- $A_i$  Especie  $i$  presente como reactivo o como producto en una reacción química
- $\hat{a}_i$  Actividad de la especie  $i$  en solución
- $a_{k,i}$  Número de átomos del elemento  $k$  en el compuesto  $i$
- $b_k$  Átomos mol totales del elemento  $k$
- $C_i^G$  Expresión que incluye el potencial químico de componente puro en fase gas y la presión del sistema
- $C_i^S$  Expresión que incluye el potencial químico de un componente sólido puro en fase condensada
- $C_p$  Capacidad calorífica molar a presión constante.  $a, b, c, d, e, f, g$  son las constantes del polinomio del  $C_p$
- $F$  Energía de Gibbs adimensional,  $F = G/RT$
- $f_i$  Fugacidad de la especie  $i$  pura a  $T$  y  $P$  de equilibrio
- $f_i^0$  Fugacidad de la especie  $i$  pura en su estado estándar
- $\hat{f}_i$  Fugacidad de la especie  $i$  pura en solución
- $\hat{f}_i^\alpha, \hat{f}_i^\beta$  Fugacidad de la especie  $i$  en las fases  $\alpha, \beta$  en solución
- $f_i^G$  Contribución a la energía de Gibbs de un compuesto en fase gas
- $f_i^S$  Contribución a la energía de Gibbs de un compuesto en fase condensada pura
- $F(\mathbf{n}), F(\mathbf{N})$  Energía de Gibbs adimensional, en función del estimado inicial de composición y de los números de moles presentes en el sistema
- $G$  Energía de Gibbs
- $G^{total}$  Energía de Gibbs total del sistema
- $\Delta G^0$  Cambio de la energía de Gibbs estándar de reacción
- $\Delta G_{f,i}^0$  Cambio de la energía de Gibbs estándar de formación de la especie  $i$
- $H^{total}$  Entalpía total del sistema
- $\Delta H$  Cambio de entalpía
- $\Delta H_{recac. 298K}^0$  Calor estándar de reacción a la temperatura de referencia
- $\Delta H_{f,i}^0$  Cambio de la entalpía estándar de formación de la especie  $i$
- $K$  Constante de equilibrio de una reacción química
- $\mathbf{n}$  Vector del estimado inicial del número de moles de todas las especies presentes
- $\mathbf{N}$  Vector del número de moles de todas las especies presentes
- $n_i, n_i^0$  Número de moles y número de moles iniciales del componente  $i$



## *continúa Nomenclatura...*

$n_T$  Número de moles totales en fase gas,  $n_T = \sum_{i=1}^{N_c} n_i$

$N_i$  Mejor aproximación del número de moles del componente  $i$

$N_T$  Mejor aproximación del número de moles totales en la fase gas,  $N_T = \sum_{i=1}^{N_c} N_i$

$n_i^{inicial}$  Número de moles iniciales de la especie  $i$  en una iteración dada

$N_i^{inv}$  Número de moles iniciales de la especie  $i$ , obtenido de la inversión el sistema de ecuaciones (2 - 31) a (2 - 33)

$N_i^{nueva}$  Número de moles de la especie  $i$ , obtenido aplicando el parámetro  $\lambda$

$N_{traza}$  Número de moles de una especie de composición pequeña o traza

$P$  Presión de equilibrio, atm

$P^0$  Presión de referencia,  $P^0 = 1$  atm

$Q$  Calor

$Q^{alrededores}$  Calor cedido por los alrededores al sistema

$Q(\mathbf{N})$  Aproximación cuadrática a  $F(\mathbf{n})$

$R$  Constante universal de los gases

$S^{total}$  Entropía total de un sistema cerrado

$S^{alrededores}$  Entropía de los alrededores de un sistema cerrado

$\Delta S$  Cambio de entropía

$T$  Temperatura absoluta del sistema en equilibrio, K

$T_0$  Temperatura del estado estándar,  $T_0 = 298.15$  K

$T^{alrededores}$  Temperatura absoluta de los alrededores del sistema en equilibrio, K

$U^{total}$  Energía interna total del sistema

$V$  Volumen de un fluido

$v_i$  Volumen molar de la especie  $i$  pura

$V^{total}$  Volumen total del sistema

$W$  Trabajo de expansión

$x_i$  Fracción molar del componente  $i$  en fase líquida

$y_i$  Fracción molar de la especie  $i$  en fase gas

## *continúa Nomenclatura...*

### *Superíndices*

- $\alpha, \beta$  Denota a las fases  $\alpha$  y  $\beta$
- alrededores* Denota a los alrededores del sistema bajo estudio
- $G$  Denota a fase gas
- ideal* Denota a una propiedad ideal
- inicial* Denota composición inicial
- inv* Denota composición a partir de inversión del sistema de ecuaciones
- nueva* Denota composición obtenida aplicando optimización
- $S$  Denota a fase sólida pura
- $T$  Denota transpuesta de un vector o de una matriz
- total* Denota a las propiedades totales del sistema
- $\wedge$  Denota a propiedades en solución
- $^0$  Denota a propiedades en estado de referencia

### *Subíndices*

- e.equilibrio* Denota propiedades al equilibrio
- $i$  Denota a una especie o propiedades de una especie, en cualquier fase
- $j$  Denota a una reacción química
- $k$  Denota a un elemento químico o átomo
- $m$  Denota a una especie condensada
- $N_G$  Denota al número total de compuestos en fase gas
- $N_C$  Denota al número total de elementos químicos
- $N_P$  Denota al número total de fases multicomponente
- $N_S$  Denota al número total de fases sólidas puras
- $R$  Denota al número total de reacciones totalmente independientes
- $T$  Denota composición total
- $^0$  Denota una propiedad en estado estándar

### *Letras griegas*

- $\Delta_i$  Dirección de búsqueda del mínimo de la especie  $i$ ,  $\Delta_i = N_i - n_i$
- $\Delta_T$  Dirección de búsqueda de las moles totales en fase gas,  $\Delta_T = N_T - n_T$
- $\varepsilon$  Coordenada de reacción, mol
- $\varepsilon_{equilibrio}$  Coordenada de reacción en el equilibrio

### *continúa Nomenclatura...*

- $\gamma_i$  Coeficiente de actividad de la especie  $i$  en solución  
 $\varphi_i$  Coeficiente de fugacidad de la especie pura  $i$   
 $\hat{\varphi}_i$  Coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  en solución  
 $\lambda$  Tamaño de paso en la dirección del mínimo de la energía de Gibbs  
 $\lambda_{optima}$  Tamaño de paso óptimo  
 $\lambda_{mix}$  Valor positivo máximo que puede tomar el tamaño de paso  
 $\lambda_{min}$  Valor negativo mínimo que puede tomar el tamaño de paso

- $\mu_i^0$  Potencial químico del compuesto puro  $i$ , a  $T$  y  $P^0$   
 $\hat{\mu}_i$  Potencial químico del componente  $i$  en la mezcla  
 $\nu_i$  Coeficiente estequiométrico del componente  $i$   
 $\prod$  Denota el producto sobre todos los elementos considerados en los índices  
 $\pi_k$  Multiplicador de Lagrange para el elemento  $k$   
 $\Theta(\mathbf{N}, \pi)$  Función objetivo a minimizar  
 $\sigma, \tau$  parámetros o variables con valor arbitrario, Capítulo 4  
 $\sum$  Denota la suma sobre todos los elementos considerados en los índices

### *Otros*

- $\mathfrak{F}$  número de grados de libertad del sistema  
 $\mathfrak{R}$  Rango de una matriz de coeficientes

## Lista de Figuras

		Página
Figura 1-1	Sistema con dos fases al equilibrio	7
Figura 1-2	Energía de Gibbs ( $G/RT$ ) vs Coordenada de reacción ( $\epsilon$ )	10
Figura 3-1	Valores de $\lambda_i$ sobre una recta	39
Algoritmo 3-1		39a
Figura 3-2	Energía de Gibbs ( $G/RT$ ) contra valores de $\lambda$ , dentro de los límites	43
Figura 3-3	Derivada de la energía de Gibbs ( $G/RT$ ) contra valores de $\lambda$ , dentro de los límites	43
Figura 3-4	Energía de Gibbs ( $G/RT$ ) contra valores de $\lambda$ , dentro de los límites	44
Figura 3-5	Derivada de la energía de Gibbs ( $G/RT$ ) contra valores de $\lambda$ , dentro de los límites	44
Figura 3-6	Energía de Gibbs ( $G/RT$ ) contra valores de $\lambda$ , dentro de los límites	45
Figura 3-7	Derivada de la energía de Gibbs ( $G/RT$ ) contra valores de $\lambda$ , dentro de los límites	45
Algoritmo 3-2		45a
Algoritmo 3-3		47a
Figura 5-1	Descomposición de $\text{CaCO}_3$ en presencia de $\text{N}_2$ a 1273.15 K. Caso a-1	80
Figura 5-2	Descomposición de $\text{CaCO}_3$ en presencia de $\text{N}_2$ a 1273.15 K. Caso b-1	81
Figura 5-3	Descomposición de $\text{CaCO}_3$ en presencia de $\text{N}_2$ a 1273.15 K. Caso c-1	81
Figura 5-4	Descomposición de $\text{CaCO}_3$ en presencia de $\text{N}_2$ a 1273.15 K. Caso d-1	82
Figura 5-5	Descomposición de $\text{CaCO}_3$ a 1273.15 K. Caso a-2	88
Figura 5-6	Descomposición de $\text{CaCO}_3$ a 1273.15 K. Caso b-2	88
Figura 5-7	Descomposición de $\text{CaCO}_3$ a 1273.15 K. Caso c-2	89
Figura 5-8	Comparación de los valores de $K_{\text{equilibrio}}$ reportados por Smith et al. (1996) contra los calculados con EQUIL, para diferentes temperaturas.	92
Figura AE-1	Ejemplo del comportamiento de la energía de Gibbs con respecto al parámetro $\lambda$	121
Figura AE-2	Ejemplo del comportamiento de la primera derivada de la energía de Gibbs con respecto al parámetro $\lambda$	122

# **CÁLCULO DE EQUILIBRIO QUÍMICO EMPLEANDO UNA TÉCNICA DE MINIMIZACIÓN DE ENERGÍA DE GIBBS.**

## **RESUMEN**

Tomando como base la estrategia para calcular equilibrio químico por medio de la minimización de la energía de Gibbs de un sistema, establecido en 1958 por W. B. White, S. M. Johnson y G. B. Dantzig, en este trabajo se implementaron un par de programas para determinar la composición de equilibrio de un sistema a temperatura  $T$ , presión  $P$  y número de átomos-mol de las especies esperadas al equilibrio. Se han realizado algunas modificaciones a la estrategia original que han permitido obtener un algoritmo mejorado para la convergencia al mínimo de la energía de Gibbs.

Además es posible calcular el equilibrio químico en los casos donde las especificaciones del problema no cumplen con el Teorema de Duhem (es decir, donde el número de grados de libertad es menor a dos). Para tal efecto se emplea un *método estequiométrico* que permite resolver el equilibrio sin necesidad de modificar las especificaciones iniciales del problema.

Se presentan varios ejemplos de sistemas de equilibrio a diversas condiciones, y se discuten los detalles específicos de cálculo que el algoritmo aplica en cada caso. Se compara además el desempeño de estos algoritmos contra los resultados reportados por diversos autores y contra los resultados obtenidos empleando el simulador de procesos ASPEN PLUS.

## *Cálculo de Equilibrio Químico empleando una técnica de Minimización de Energía de Gibbs.*

### OBJETIVO

En este trabajo se emplea el método postulado y desarrollado por White et al. (Capítulo 2 de esta tesis) para el cálculo de equilibrio químico por medio de la minimización de la energía libre de Gibbs. Con el empleo de esta técnica, los objetivos que se persiguen son:

1) Codificar el algoritmo antes mencionado en un lenguaje de programación (FORTRAN), que permita llevar a cabo el cálculo de equilibrio químico en sistemas de diversa índole, tales como:

- equilibrio químico en una fase multicomponente (equilibrio homogéneo)
- equilibrio químico en una fase multicomponente con presencia de fases sólidas puras (equilibrio heterogéneo)
- equilibrio químico donde las condiciones de  $T$ ,  $P$  y composición de las especies requieran el modelado de la fase multicomponente empleando gas ideal o gas real

2) Implementar mejoras para que el algoritmo sea robusto. Los aspectos que se estudiaron son los siguientes:

- la elección del “tamaño de paso” empleado en la estrategia de *paso descendente* para converger al mínimo de la energía de Gibbs
- el tratamiento que debe darse a especies de composición pequeña o especies que no aparezcan en la mezcla de equilibrio, las cuales retardan la convergencia a la solución de equilibrio

3) Para problemas de equilibrio químico que presentan un número de grados de libertad menor a 2 (que no pueden ser resueltos con el método de White et al.), desarrollar un estrategia del tipo *método estequiométrico* que permita resolver el problema de equilibrio.

4) Resolver una serie de ejemplos de equilibrio químico empleando los algoritmos generados en los puntos anteriores, y discutir los detalles específicos involucrados en su resolución.

5) Comparar el desempeño de los algoritmos con respecto a los resultados reportados por otros autores y con respecto a los resultados arrojados por el Simulador de Procesos ASPEN PLUS<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Dentro de los simuladores de proceso comerciales que existen hoy en día, ASPEN PLUS es de los más utilizados debido a la gran cantidad de modelos, métodos de convergencia y bancos de propiedades que emplea.

# **CAPITULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

## INTRODUCCIÓN

En el diseño de procesos químicos, la parte medular la constituyen las reacciones químicas que ocurren cuando se desea transformar compuestos en productos de mayor valor.

Existen dos factores importantes que deben tomarse en cuenta en el diseño de reactores para llevar a cabo estas transformaciones: (1) el aspecto termodinámico, que indica si es posible o no llevar a cabo la(s) transformación(es) en cuestión y hasta qué punto, desde la perspectiva de cuantitividad o rendimiento, y (2) el aspecto cinético, que indica la rapidez con que se llevarán a cabo las transformaciones. Ambos factores dependen de la temperatura, presión y composición de los reactivos, y deben ser considerados para determinar si es factible que a partir de ciertos reactivos se formen productos de interés comercial, qué subproductos pueden formarse al paralelo con la reacción deseada, qué rendimiento puede obtenerse y en qué tiempo de reacción. Lo anterior permite establecer condiciones y tiempos de reacción que resulten prácticos para procesos comerciales.

En este trabajo de tesis se estudia el enfoque termodinámico de las reacciones químicas, a través de la simulación de este fenómeno para diferentes casos de estudio.

De entre la variedad de métodos con que se ha estudiado y se estudia actualmente el equilibrio químico, en general existen dos tendencias: (1) métodos basados en las reacciones químicas que se presentan a ciertas condiciones y su estequiometría, y (2) métodos no estequiométricos que emplean como criterio características del estado de equilibrio y que resuelven el problema con un modelo matemático.

Dentro de esta última categoría, uno de los métodos más empleados en los simuladores de procesos comerciales, es el que minimiza la energía de Gibbs, que es la característica del equilibrio. Los métodos estequiométricos, que son más fáciles de implementar están limitados y resultan menos generales, sobre todo cuando se tiene un gran número de reacciones.

La estrategia para cálculo de equilibrio químico, a través de la minimización de la energía de Gibbs fue desarrollada a finales de los años 50's, y al lo largo del tiempo diversos autores han ampliado el método para hacerlo más versátil. Lo anterior ha tenido como consecuencia que el método de minimización de energía de Gibbs sea muy utilizado en programas para simulación y diseño de procesos, y como herramienta en la docencia.

En este trabajo de tesis, se implementó una estrategia de minimización para el cálculo de equilibrio en un par de programas de cómputo, que permiten llevar a cabo el cálculo de equilibrio en sistemas de gas ideal (programa EQUIL) y en sistemas de gas real (programa EQREAL).



Se presentan los resultados de tal implementación de la siguiente manera: en el capítulo de Introducción se incluyen elementos que permiten comprender los fundamentos y las consideraciones que se toman en cuenta en la construcción de los métodos de cálculo de equilibrio químico. También se mencionan brevemente algunos de estos métodos. En el segundo capítulo, se presenta a detalle las características particulares del método de minimización de energía de Gibbs empleado en este trabajo, siendo el capítulo tres donde se explican los aspectos que fueron estudiados para hacer el algoritmo más robusto y mejorar la rapidez de convergencia.

Debido a la limitación del método de ser aplicado sólo a sistemas con número de grados de libertad,  $\mathfrak{F}$ , mayor o igual a dos, se desarrolló una estrategia que permite llevar a cabo el cálculo cuando  $\mathfrak{F} = 1$ . Esta estrategia alterna se explica en el capítulo 4.

Ejemplos de cálculo de equilibrio químico empleando los programas de cómputo EQUIL y EQREAL se presentan en el capítulo 5. Se compara su desempeño contra los resultados obtenidos por otros autores y contra el simulador de procesos ASPEN PLUS, que es uno con los que cuenta el Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos de la Facultad de Química de la UNAM.

Las conclusiones de este trabajo aparecen en el capítulo 6, donde se muestra la importancia de la elección del "tamaño de paso" con que se camina para encontrar el mínimo de la energía de Gibbs (y por lo tanto la respuesta de equilibrio), para una rápida convergencia. También se demuestra que es importante la forma en que se trabaja con especies químicas que presentan una composición pequeña en el sistema, y la manera como deben eliminarse cuando no están presentes en el equilibrio.

En gran parte de los casos en los que se tiene presencia de reacciones químicas; por ejemplo, en cálculos a mano, en simulación de procesos, en plantas piloto o en operación a gran escala, se desea conocer la composición de los productos que se esperan en el equilibrio termodinámico. La composición al equilibrio representa la máxima conversión que es posible obtener o la conversión que debe ser evitada con el uso de catalizadores selectivos o de tiempos de contacto pequeños.

Cualquiera que sea el caso, la necesidad de este tipo de información se presenta con bastante frecuencia en la industria de procesos químicos, en la industria petroquímica, en reacciones de combustión, y la elección de condiciones de operación presenta una fuerte dependencia de cuestiones relacionadas con el equilibrio termodinámico.

En el presente capítulo se describen algunos métodos empleados en la resolución del problema de equilibrio químico. Primeramente se presentan algunos conceptos y términos útiles que permitirán entender como funcionan los métodos citados más adelante.

### 1.1 Reacción química

La ecuación general que representa a una reacción química balanceada, donde participan especies químicas que se denotan con el subíndice  $i$  es:

$$\sum_{i=1}^{Nc} \nu_i A_i = 0 \quad (1-1)$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de la especie química  $i$ , y  $A_i$  representa a la especie química  $i$  y  $Nc$  es el número de especies químicas. Por convención, los coeficientes estequiométricos de los productos son números positivos, y los correspondientes a los reactivos son números negativos.

Para esta reacción general, el cambio en el número de moles de las especies está directamente relacionado con la estequiometría de la ecuación balanceada, es decir, con los coeficientes estequiométricos. Para una cantidad diferencial de reacción se tiene:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \dots \quad (i = 1, 2, 3, 4, \dots, Nc) \quad (1-2)$$

donde  $dn_i$  es el cambio diferencial en el número de moles de la especie  $i$ , y  $Nc$  es el número total de componentes. Debido a que todos los términos son iguales, es posible identificar una cantidad constante que representa una cantidad de reacción. Así  $d\varepsilon$  se define como

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} \equiv d\varepsilon \quad (1-3)$$

Entonces la relación general que existe entre un cambio diferencial en el número de moles de las especies  $dn_i$  y la cantidad constante  $d\varepsilon$ , es

$$dn_i = \nu_i d\varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N_c) \quad (1-4)$$

para  $N_c$  especies diferentes (es decir, reactivos y productos).

A la variable  $\varepsilon$  se le conoce como la coordenada de reacción (también llamado avance de reacción, grado de avance y conversión) y caracteriza el avance que ha alcanzado la reacción.  $\varepsilon$  se aplica especificando que tendrá un valor de cero en el estado inicial o previo a la reacción. Integrando la ecuación (1-4) desde un estado inicial sin reacción donde  $\varepsilon = 0$  y  $n_i = n_i^0$  ( $n_i^0$  es el número de moles iniciales) hasta un estado final arbitrario, después de un avance dado de la reacción,

$$\int_{n_i^0}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon \quad (1-5)$$

da como resultado

$$n_i - n_i^0 = \nu_i \varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N_c) \quad (1-6)$$

La ecuación (1-6) es la expresión del balance de materia por componente. Con estos balances se pueden calcular las fracciones molares de cada especie en función de  $\varepsilon$ , las cuales se emplean en la expresión de la constante de equilibrio, tal y como se muestra en el punto 1.5.

## 1.2 Criterio de equilibrio para reacciones químicas

La energía total de Gibbs,  $G^{total}$ , de un sistema cerrado, donde la temperatura,  $T$ , y la presión,  $P$ , son constantes, decrece durante un proceso irreversible. La condición de equilibrio se alcanza cuando  $G^{total}$  tiene un valor mínimo. Por lo tanto, en el estado de equilibrio termodinámico la derivada de la energía de Gibbs es igual a cero,  $d(G^{total})_{T,P} = 0$ , (ver Figura 1)

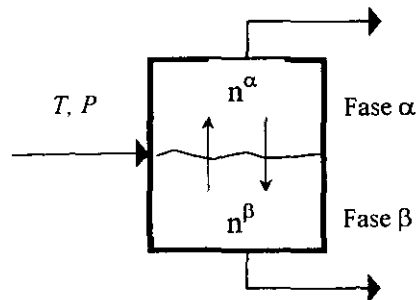


Figura 1-1. Sistema con dos fases al equilibrio

Se presenta a continuación la explicación sobre el criterio de primera derivada de  $G^{total}$  para el estado de equilibrio<sup>1</sup>:

En un sistema cerrado con cierto número de especies químicas y un número arbitrario de fases, a  $T$  y  $P$  uniformes, se considera se encuentra en un estado de no equilibrio con respecto a reacciones químicas. Entonces, cualquier cambio que ocurra en el sistema es un cambio irreversible y lo conduce hacia el estado de equilibrio.

Se supone además que el sistema está colocado dentro de unos alrededores con los cuales está siempre en equilibrio térmico (misma temperatura) y mecánico (misma presión). Debido al estado de equilibrio que existe entre el sistema y los alrededores, el intercambio de calor,  $Q$ , y el trabajo de expansión,  $W$ , se llevan a cabo de manera reversible. Bajo estas circunstancias el cambio en la entropía de los alrededores,  $dS^{alrededores}$ , está dado por

$$dS^{alrededores} = \frac{dQ^{alrededores}}{T^{alrededores}} = \frac{-dQ}{T} \quad (1-7)$$

El término a la extrema derecha corresponde al sistema bajo estudio, cuyo cambio en la transferencia de calor,  $dQ$ , tiene signo opuesto al correspondiente a los alrededores,  $dQ^{alrededores}$ . Para un proceso reversible de transferencia de energía, la temperatura del sistema  $T$  y la de los alrededores,  $T^{alrededores}$ , tienen el mismo valor, por lo que se pueden emplear indistintamente.

La Segunda Ley de la termodinámica requiere que

$$dS^{total} + dS^{alrededores} \geq 0 \quad (1-8)$$

donde  $dS^{total}$  es el cambio en la entropía total del sistema. Combinando las expresiones (1-7) y (1-8) se obtiene

$$dQ \leq T dS^{total} \quad (1-9)$$

Por otra parte, la Primera Ley de la Termodinámica proporciona la siguiente expresión

$$dU^{total} = dQ + dW = dQ - P dV^{total} \quad (1-10)$$

donde el trabajo de expansión  $W$  se ha sustituido por  $-P dV^{total}$ . La expresión (1-10) se resuelve para  $dQ$

$$dQ = dU^{total} + P dV^{total} \quad (1-11)$$

De la combinación de esta última ecuación y la ecuación (1-9) se obtiene

$$dU^{total} + P dV^{total} - T dS^{total} \leq 0 \quad (1-12)$$

---

<sup>1</sup> Smith, Van Ness y Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1996, capítulo 14, pág. 501

La ecuación (1-12) incluye únicamente propiedades del sistema, y debe satisfacerse para cambios de estado de cualquier sistema cerrado, a temperatura y presión uniforme. La desigualdad se aplica a cambios del sistema entre estados de no equilibrio, e indica la dirección en que ocurre el cambio hacia el equilibrio. Por otro lado, la igualdad se utiliza en cambios entre estados de equilibrio (procesos reversibles).

Como se establece que el proceso ocurre a temperatura  $T$  y presión  $P$  constantes, la ecuación (1-12) puede escribirse como

$$d(U^{total} + PV^{total} - TS^{total})_{T,P} \leq 0 \quad (1-13)$$

Por definición, la energía de Gibbs total de un sistema es

$$G^{total} = H^{total} - TS^{total} = U^{total} + PV^{total} - TS^{total} \quad (1-14)$$

donde  $H^{total}$  es la entalpía total del sistema. Entonces (1-13) se puede escribir como

$$(dG^{total})_{T,P} \leq 0 \quad (1-15)$$

De todos los posibles casos particulares de la ecuación (1-12), éste último es el más útil porque la temperatura y la presión pueden medirse fácilmente, y son más convenientes como constantes que cualquier otro par de variables.

La ecuación (1-15) indica que todos los procesos irreversibles que ocurren a  $T$  y  $P$  constantes, proceden en una dirección tal que provocan un decremento en la energía de Gibbs del sistema. De lo anterior se concluye que si se tiene una mezcla de especies que no están en equilibrio termodinámico, cualquier reacción química que se presente a  $T$  y  $P$  constantes, tendrá como consecuencia un decremento de la energía total de Gibbs del sistema. Por lo tanto:

*El estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquel estado en el cual la energía total de Gibbs es un mínimo con respecto a todos los posibles cambios, a temperatura  $T$  y presión  $P$  específicas.*

La igualdad en la ecuación (1-15) indica que en el estado de equilibrio pueden ocurrir variaciones diferenciales a  $T$  y  $P$  constantes, sin producir ningún cambio en  $G^{total}$ .

$$(dG^{total})_{T,P} = 0 \quad (1-16)$$

Este criterio proporciona un método general para la determinación de estados de equilibrio. Además, resulta muy útil en problemas complejos de equilibrio donde participan varias reacciones químicas.

Para un sistema donde se tiene una sola reacción química, la coordenada de reacción,  $\varepsilon$  (en unidades de mol), representa el progreso de la reacción, y por lo tanto esta relacionado con la composición del sistema. La coordenada de reacción presenta su valor de equilibrio,  $\varepsilon_e$ , en el mínimo de la curva de la energía de Gibbs (ver Figura 1-1).

Como se mencionó antes, las dos características distintivas del estado de equilibrio son: (1) la energía total de Gibbs del sistema,  $G^{total}$ , es mínima; (2) su derivada es cero. Sin embargo, cualquiera de estas dos características puede servir como criterio de equilibrio y ambas se cumplirán de manera simultánea.

De lo anterior, es posible emplear el primer criterio y escribir una expresión para  $G^{total}$  en función de  $\varepsilon$ , y encontrar el valor de este último que minimice  $G^{total}$ . De otro modo, empleando el segundo criterio, se obtiene la derivada de  $G^{total}$  con respecto a  $\varepsilon$ , y la expresión resultante se iguala a cero y se resuelve para  $\varepsilon$ . Este último método es muy utilizado en sistemas que presentan una sola reacción, lo cual conduce al método de las constantes de equilibrio, que se revisará más adelante. Sin embargo para sistemas que presentan múltiples reacciones resulta más conveniente la minimización de  $G^{total}$ .

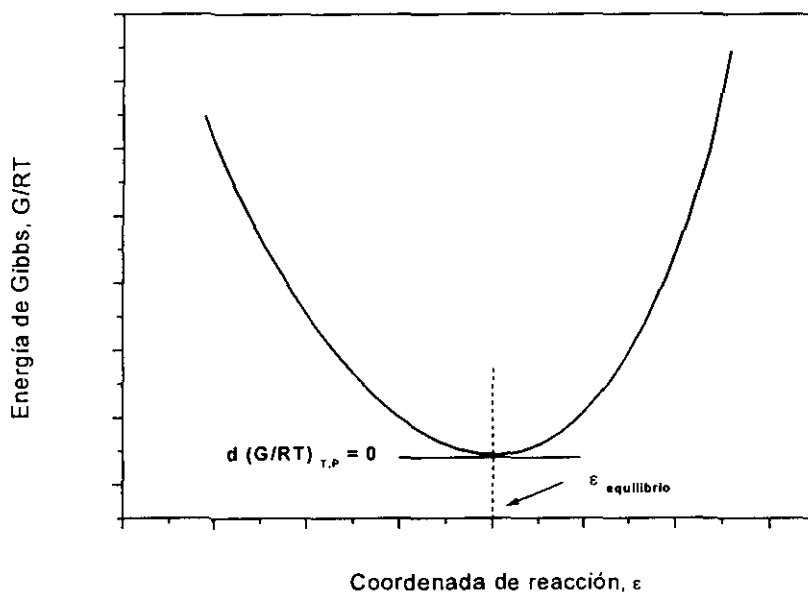


Figura 1-2. Energía de Gibbs ( $G/RT$ ) vs Coordenada de reacción ( $\varepsilon$ ). Se muestra el valor de  $\varepsilon_{equilibrio}$ , donde se cumple que  $d(G/RT)_{T,P} = 0$ .

### 1.3 Estado estándar

El estado estándar es un estado particular de una especie  $i$  a temperatura  $T$  y condiciones específicas de presión, composición y estado físico. La definición de estado estándar surge de la necesidad de obtener datos de propiedades físicas (po ejemplo, capacidad calorífica,  $C_p$ ) y propiedades termodinámicas (entalpía estándar de reacción, entalpía estándar de formación, etc.). Debido a que resulta imposible contar con listados de propiedades para una gran variedad de condiciones, se prefiere tabular propiedades cuando se presentan en un estado patrón o estándar, fijo para cada tabulación, y a partir de este punto se realizan cálculos para otras condiciones.

El estado estándar donde la presión estándar,  $P^\circ$ , es igual a 1 atmósfera era ampliamente utilizado. Es por ello que existe una enorme cantidad de tablas de propiedades con este estado de referencia. Actualmente, se prefiere emplear 1 bar. Para propósitos de este trabajo, donde se han empleado datos que ocupan alguno de los dos estados estándar mencionados, se considera despreciable esta diferencia, ya que  $1 \text{ bar} = 0.986923 \text{ atm}$ .

Para la composición de las especies se emplea el estado estándar de componente puro. El estado físico de referencia para gases es el estado de gas ideal y para líquidos y sólidos, es el estado real.

Resumiendo, los estados estándar son:

*Gases*: Gas puro en el estado de gas ideal a  $P^\circ=1 \text{ bar}$

*Sólidos y líquidos*: Sólido o líquido puro en el estado real a  $P^\circ=1 \text{ bar}$

Cabe mencionar que todas las condiciones de un estado estándar se fijan, excepto la temperatura  $T$ . La temperatura siempre corresponde a la del sistema al equilibrio, por lo que las propiedades en el estado estándar sólo son función de esta variable.

### 1.4 La constante de equilibrio<sup>2</sup>

La ecuación fundamental que describe la relación de la energía de Gibbs,  $G$ , con la temperatura  $T$  y la presión  $P$ , en un sistema abierto con una sola fase fluida se presenta en la ecuación (1-17). En esta ecuación se contempla el cambio en el número de moles de todas las especies  $i$  presentes. Por la generalidad que presenta esta ecuación, se construyó sobre ella la estructura de la termodinámica de soluciones (mezclas de componentes).

$$d(G) = (V) dP - (S) dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i dn_i \quad (1-17)$$

El término de esta ecuación que contiene la derivada de  $G$  con respecto al número de moles

<sup>2</sup> Smith et al., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1996, capítulo 15, pág. 565

de la especie  $i$ , se denomina el potencial químico,  $\mu_i$ , de la especie  $i$  en la mezcla.

$$\mu_i \equiv \left[ \frac{\partial(G)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1-18)$$

Si el sistema bajo estudio es un sistema cerrado ( es decir, no hay intercambio de masa con los alrededores) y ocurren cambios en los números de moles,  $n_i$ , como resultado de una reacción química, entonces  $dn_i$  puede reemplazarse por  $v_i d\varepsilon$ , de acuerdo a la ecuación (1-4). Con lo anterior la ecuación (1-17) se transforma en

$$d(G) = (V) dP - (S) dT + \sum_{i=1}^{NC} v_i \hat{\mu}_i d\varepsilon \quad (1-19)$$

Como  $G$  es una función de estado ( esto es, depende sólo del estado presente), el lado derecho de la ecuación (1-19) es una diferencial exacta por lo que, a presión y temperatura constantes:

$$\sum_{i=1}^{NC} v_i \hat{\mu}_i = \left[ \frac{\partial(G)}{\partial \varepsilon} \right]_{T,P} = \left[ \frac{\partial(G^{total})}{\partial \varepsilon} \right]_{T,P} \quad (1-20)$$

El término  $\sum_i v_i \hat{\mu}_i$  es la rapidez de cambio de la energía de Gibbs total del sistema, con coordenada de reacción,  $\varepsilon$ , a  $T$  y  $P$  constantes. En el estado de equilibrio éste termino es cero y constituye un criterio del equilibrio químico, pues ya no hay cambio en las condiciones del sistema (ver Figura 1-2)

$$\sum_{i=1}^{NC} v_i \hat{\mu}_i = 0 \quad (1-21)$$

La expresión que define al potencial químico de una especie  $i$  en una mezcla de compuestos es

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (1-22)$$

donde

$\mu_i^0$  es el potencial químico de la especie  $i$  pura, como gas ideal a  $T$  y  $P^0$

$\hat{f}_i$  es la fugacidad de la especie  $i$  en la mezcla

$f_i^0$  es la fugacidad de la especie  $i$  en el estado estándar

A la relación  $\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$ , se le conoce como la actividad de la especie  $i$  en solución, por lo



que la ecuación (1-22) se simplifica a

$$\hat{\mu}_i - \mu_i^0 = RT \ln \hat{a}_i \quad (1-23)$$

Combinando el criterio de equilibrio de la ecuación (1-21) y la ecuación (1-23) de modo que se elimine  $\hat{\mu}_i$ , se obtiene la expresión para el estado de equilibrio de una reacción

$$\sum_{i=1}^{Nc} \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^{Nc} \ln(\hat{a}_i)^{\nu_i} = 0 \quad (1-24)$$

La suma de logaritmos con diferentes argumentos es igual al logaritmo del producto de los argumentos. Entonces se hace uso del símbolo  $\Pi$  que significa “el producto sobre todas las especies” para obtener

$$\ln \prod_{i=1}^{Nc} (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \frac{-\sum_{i=1}^{Nc} \nu_i \mu_i^0}{RT} \quad (1-25)$$

Que en forma exponencial es

$$\prod_{i=1}^{Nc} (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \exp \frac{-\sum_{i=1}^{Nc} \nu_i \mu_i^0}{RT} \equiv K \quad (1-26)$$

La ecuación (1-26) es la definición de la constante de equilibrio,  $K$ . Es posible aplicar esta definición a un conjunto de varias reacciones químicas presentes en un sistema, donde cada reacción tendrá una expresión propia de la constante de equilibrio.

Como  $\mu_i^0$  es una propiedad de componente puro en su estado estándar a la presión de referencia  $P^0$ , el valor de la constante de equilibrio,  $K$ , sólo depende de la temperatura  $T$ .

$\mu_i^0$  es una propiedad que se encuentra tabulada en diversas fuentes de datos<sup>3</sup>, y a menudo se le denomina como energía de Gibbs de formación del compuesto puro,  $\Delta G_{f,i}^0$ .

Otra forma de escribir la ecuación (1-26) es

$$-RT \ln K = \sum_{i=1}^{Nc} \nu_i \mu_i^0 \equiv \Delta G^0 \quad (1-27)$$

Al término  $\Delta G^0$  se le llama cambio de la energía de Gibbs estándar de reacción, y es una

<sup>3</sup> Reid et al., *The Properties of Liquid and Gases*. Mc Graw Hill Book Co., 1987  
Walas. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann, 1984.

manera útil de presentar la cantidad  $\sum_i \nu_i \mu_i^0$ .

### 1.5 La constante de equilibrio y la composición del sistema

Algunos métodos que resuelven el problema de equilibrio químico se basan en la relación que guarda la constante de equilibrio con la composición del sistema. Esta relación es dependiente de la fase en que se verifique la reacción.

#### 1) Reacciones que ocurren en fase gas

Como se mencionó antes, el estado estándar de un gas es el gas puro como gas ideal a la presión  $P^0=1$  bar. Debido a que la fugacidad de un gas ideal es igual a su presión, entonces  $f_i^0 = P^0$  para cada especie  $i$ . Entonces, la actividad de las especies en reacciones en fase gas se expresa como

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \frac{\hat{f}_i}{P^0} \quad (1-28)$$

y la expresión de la constante de equilibrio queda (ver ecuación 1-26)

$$K = \prod_{i=1}^{N_c} \left( \frac{\hat{f}_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad (1-29)$$

Aún cuando la constante  $K$  es una función sólo de temperatura, la ecuación (1-26) muestra su relación con las actividades de las especies existentes en la mezcla real al equilibrio.

La fugacidad de un componente en la mezcla,  $\hat{f}_i$ , es función de la temperatura, presión y composición; y es una medida de la no-idealidad de la mezcla de equilibrio. Su relación con el coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  en solución,  $\phi_i$ , es

$$\hat{f}_i = \phi_i y_i P \quad (1-30)$$

donde  $y_i$  es la fracción molar de la especie  $i$  (que se emplea en términos de la conversión  $\epsilon$ ) y  $P$  es la presión del sistema.

Si la mezcla al equilibrio es considerada como una solución ideal, entonces

$$\phi_i = \phi_i^{ideal} = \phi_i \quad (1-31)$$

lo que indica que el coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  en una solución ideal,  $\phi_i^{ideal}$ , es igual al coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  pura, a la misma  $T$  y  $P$ .

En sistemas con presiones "suficientemente" bajas y temperaturas "suficientemente" altas, puede considerarse que la mezcla al equilibrio se comporta esencialmente como un gas ideal, y por lo tanto el coeficiente de fugacidad toma el valor de la unidad.

$$\phi_i = 1 \quad (1-32)$$

## 2) Reacciones que ocurren en fase líquida

En reacciones en fase líquida, el estado estándar utilizado es el estado de líquido puro en estado real, a la temperatura  $T$  del sistema y presión  $P^0 = 1$  bar. El término de actividad nuevamente está dado por  $\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$ , pero ahora  $f_i^0$  es la fugacidad del líquido  $i$  puro a la  $T$  del sistema y la presión  $P^0$ .

De acuerdo con la definición del coeficiente de actividad,  $\gamma_i$ , para líquidos

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i \quad (1-33)$$

donde  $f_i$  es la fugacidad del líquido puro  $i$  a  $T$  y  $P$  de la mezcla al equilibrio y  $x_i$  es la fracción molar de la especie  $i$ .

Entonces, la actividad de la especie  $i$  en la mezcla puede expresarse como

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (1-34)$$

Generalmente, se considera que las fugacidades de los líquidos dependen débilmente de la presión y la relación  $\frac{f_i}{f_i^0}$  puede tomar el valor de la unidad. Sin embargo, cuando es necesario evaluarla se puede hacer escribiendo una ecuación para el potencial químico de un líquido puro a la temperatura  $T$  y presión  $P$ , y otra para líquido puro a la misma temperatura  $T$ , pero a la presión del estado de referencia  $P^0$ ; restando la segunda de la primera se obtiene

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (1-35)$$

Por otra parte, el resultado de la integración de la relación fundamental (ecuación 1-17) aplicado a un fluido homogéneo con composición constante

$$dG = V dP - S dT \quad (1-36)$$

considerando además la temperatura constante y un cambio del estado del líquido puro  $i$  desde  $P^0$  hasta  $P$  es

$$\mu_i - \mu_i^0 = \int_{P^0}^P v_i dP \quad (1-37)$$

donde  $v_i$  es el volumen molar del componente puro. Combinando las ecuaciones (1-35) y (1-37) se tiene

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \int_{P^0}^P v_i dP \quad (1-38)$$

El volumen molar,  $v_i$ , presenta cambios muy pequeños con la presión para líquidos y para sólidos, por lo que se considera para la resolución de la integral en la ecuación (1-38) que

$$\ln \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{v_i (P - P^0)}{RT} \quad (1-39)$$

Esta última ecuación y la expresión dada en (1-34) se substituyen en la expresión de la constante de equilibrio (1-26), y se obtiene

$$K = \left[ \prod_{i=1}^{N_c} (x_i \gamma_i)^{\nu_i} \right] \exp \left[ \frac{(P - P^0)}{RT} \sum_{i=1}^{N_c} (\nu_i v_i) \right] \quad (1-40)$$

A bajas presiones el término exponencial es cercano a la unidad, por lo que se le considera despreciable; sin embargo, a presión alta su contribución es importante.

Para los coeficientes de actividad de las especies que aparecen en (1-40) se emplea la ecuación de Wilson, NRTL, UNIQUAC o el método de contribución de grupos de UNIFAC, y las composiciones de las especies se determinan por medio de un proceso iterativo.

## 1.6 La Regla de las Fases y el Teorema de Duhem para sistemas con reacciones químicas

La regla de las fases (que se aplica a propiedades intensivas) para un sistema de  $N_p$  fases en equilibrio y  $N_c$  especies químicas distribuidas en estas fases, donde además se presentan  $R$  reacciones químicas, se establece de la siguiente manera:

Las variables a considerar son temperatura, presión, y  $(N_c - 1)$  fracciones mol de los componentes para cada una de las  $N_p$  fases en solución presentes al equilibrio. El número

total de variables es  $2+Np(Nc-1)$ .

Por lo que respecta a las ecuaciones que describen al sistema, se pueden aplicar las relaciones de equilibrio de fases en términos de fugacidad de los componentes en las fases:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^{Np} \quad (i = 1, 2, \dots, Nc) \quad (1-41)$$

donde

$\alpha, \beta, \dots, Np$  son las fases en equilibrio.

El número de estas ecuaciones es  $(Np-1)Nc$ .

Por cada reacción química independiente se tiene una relación adicional que debe satisfacerse al equilibrio. Si existen  $R$  reacciones independientes, se tiene un total de  $(Np-1)Nc+R$  ecuaciones independientes.

La diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones que relacionan estas variables da por resultado

$$\mathfrak{S} = [2 + (Nc - 1)Np] - [(Np - 1)Nc + R] = 2 - Np + Nc - R \quad (1-42)$$

A  $\mathfrak{S}$  se le conoce como el número de grados de libertad del sistema, y establece el número de variables que deben ser especificadas con el fin de conocer las propiedades de un sistema al equilibrio.

Así, el número de variables a especificarse es  $2 - Np + Nc - R$

El Teorema de Duhem establece que para cualquier sistema cerrado, constituido inicialmente por una cierta cantidad de las especies químicas, su estado de equilibrio está determinado completamente; es decir, es posible conocer todas sus propiedades intensivas y extensivas especificando sólo dos variables independientes.

En este caso el número de variables independientes que determinan completamente el estado del sistema es

2	$T, P$
$(Nc-1)$	fracciones molares por cada fase $Np$
$Np$	cantidad total de materia en cada fase presente
$R$	reacciones químicas linealmente independientes

$$\frac{2+Np(Nc-1)+Np+R}{2+Np(Nc-1)+Np+R}$$

y el número de ecuaciones independientes que pueden ser escritas y que conectan estas

variables es

$(Np-1) Nc$	ecuaciones de equilibrio
$Nc$	balance de materia totales
$R$	constantes de equilibrio de reacciones linealmente independientes

$$\overline{(Np-1)Nc + Nc + R}$$

la diferencia entre estas dos cantidades da como resultado

$$2 + Np - Nc - Np + R + Np - Nc - Np + Nc - Nc - R = 2$$

Se observa que este teorema se aplica tanto a sistemas sin reacción como a los que cuentan con ellas, pues cuando se tiene presencia de  $R$  reacciones químicas es necesario tomar en cuenta las variables de las coordenadas de reacción,  $\varepsilon_j$ , (una por cada reacción  $j$  linealmente independiente) que intervienen en los balances de materia. Pero, además, es preciso introducir tantas expresiones de la constante de equilibrio como reacciones se tengan presentes.

La mayoría de los problemas de equilibrio se establecen de tal manera que con el Teorema de Duhem se puede determinar el estado de equilibrio. Un ejemplo de este tipo de problemas consiste en encontrar la composición del sistema cuando alcanza el equilibrio, a partir de un estado inicial con cierta cantidad de especies químicas, una vez que dos variables:  $T$  y  $P$  han sido especificadas. Este tipo de problemas son los que se resuelven en el presente trabajo de tesis.

## 1.7 Algunos métodos para calcular equilibrio químico

Entre las primeras estrategias que fueron empleadas para el cálculo del equilibrio químico, se encuentran los métodos que examinan los equilibrios a una temperatura dada y establecen un grupo de ecuaciones simultáneas no lineales que contienen las constantes de equilibrio, la presión total y los balances de materia por componente. A estos métodos se les conoce como Métodos de las Constantes de Equilibrio.

Aún en sistemas reaccionantes aparentemente simples, se encuentran un gran número de sustancias en el equilibrio: los reactivos y una serie de productos obtenidos a partir de varias reacciones paralelas. Para relacionar a los reactivos, productos principales y subproductos que se encuentran presentes en el sistema, se escribe un conjunto de ecuaciones estequiométricas (reacciones). Estas ecuaciones independientes sirven para establecer las constantes de equilibrio que, junto con los balances de materia, constituyen un sistema matemático que debe ser resuelto para encontrar la composición de equilibrio.

Un ejemplo de este tipo de métodos es el conocido como Método Estequiométrico postulado por Brinkley (1946) para problemas de equilibrio con múltiples reacciones, donde se establece y se resuelve una serie de ecuaciones simultáneas.

Los pasos que deben seguirse para la resolución de problemas de equilibrio con este método son:

- 1.- Hacer una selección de las especies químicas que pueden estar presentes en el equilibrio.
- 2.- Determinar el número de especies *independientes* (este número se obtiene calculando el rango de la matriz de átomos, véase Apéndice D).
- 3.- Seleccionar un conjunto de especies *independientes* de entre todas las especies que se presume están presentes. Las especies restantes se denominan especies *derivadas*.
- 4.- Por inspección, establecer un conjunto de ecuaciones químicas por medio de las cuales se obtienen la especies *derivadas* a partir únicamente de las especies *independientes*.
- 5.- Escribir la expresión de la Constante de Equilibrio,  $K$ , para cada una de estas reacciones.
- 6.- Escribir los balances de materia de todos los compuestos químicos presentes.
- 7.- Las ecuaciones obtenidas en los pasos 5 y 6 forman un sistema que se resuelve para la composición de la mezcla de equilibrio.

Como este sistema incluye ecuaciones no lineales, se emplea algún método de aproximación a la solución buscada. Se debe tener cuidado ya que con frecuencia se presentan problemas de convergencia cuando en el proceso iterativo aparecen fracciones

molares negativas. Para encontrar la solución de equilibrio el sistema de ecuaciones puede transformarse en un sistema lineal, y entonces aplicar algún método como el de Newton Raphson. Otras opciones son el empleo de programación lineal que permita el manejo de las restricciones del balance de materia, o alguna técnica de optimización, como por ejemplo, *paso descendente*.

El método de Brinkley no resulta muy apropiado para su implementación en un programa de computadora, pues requiere de una serie de pasos que deben ser realizados por inspección y con algún tipo de criterio que permita seleccionar a los compuestos de la manera más conveniente. Es por esto que resulta difícil establecer una estrategia general de solución. Se requiere, además, del conocimiento de los valores numéricos de todas las constantes de equilibrio y de un estimado de la composición de equilibrio. La convergencia en la resolución de este tipo de sistemas no lineales es muy sensible a los estimados iniciales de las fracciones molares que se proporcionen.

Dentro de los métodos de las Constantes de Equilibrio, existe otro conocido como *Método de Relajación*, o *Método de Reactores en Serie* (Meissner et al., 1965) para reacciones múltiples. Este método consiste en lo siguiente:

Se tiene tantos reactores como reacciones independientes representan al sistema. Cada reactor opera bajo condiciones *batch* o por lotes y en su interior se lleva a cabo una sola reacción al equilibrio.

Al inicio se fijan valores para todas las coordenadas de reacción,  $\varepsilon_j$  ( $j=1,2,\dots,R$ ). El proceso comienza alimentando la mezcla inicial al primer reactor donde se lleva a cabo la reacción 1. Como los demás avances de reacción están fijos, se resuelve para la coordenada de reacción de la primera reacción,  $\varepsilon_1$ . La corriente de salida del primer reactor se transfiere al reactor 2, donde la segunda reacción tiene lugar. De igual manera se calcula su coordenada de reacción  $\varepsilon_2$ . Se continúa el cálculo de manera sucesiva para el total de reacciones independientes.

Una vez que se ha completado un ciclo; (es decir, que se han encontrado valores para todas las coordenadas de reacción), la corriente de materia regresa al reactor 1 y el proceso continúa hasta que la composición efluente de cada reactor permanece sin cambio, de acuerdo a una tolerancia previamente establecida.

Esta estrategia al igual que la mencionada anteriormente, requiere que se establezca un conjunto de ecuaciones independientes y los balances de materia por componente. Sin embargo, presenta la ventaja de que se resuelve una ecuación con una incógnita a la vez, lo que resulta más sencillo que resolver un sistema de ecuaciones simultáneas no lineales. No requiere de un estimado inicial de la composición sino de un estimado inicial de las coordenadas de reacción  $\varepsilon_j$ .



Cuando en el estado de equilibrio de un sistema se encuentran involucradas una gran variedad de reacciones en competencia, resulta difícil encontrar la composición de equilibrio empleando alguno de los Métodos de las Constantes de Equilibrio, debido a que no es posible generalizarlos para su resolución por computadora o requieren de un gran número de cálculos.

A continuación se describe una estrategia más general para la resolución del problema de equilibrio.

### Minimización de la energía de Gibbs

El criterio de equilibrio que establece que la energía de Gibbs total del sistema,  $G^{total}$ , es mínima a temperatura y presión dadas, puede ser aplicado de manera directa para encontrar la composición de equilibrio de una mezcla reaccionante, sin necesidad de especificar previamente alguna relación estequiométrica.

La información que se requiere son las energías de formación,  $\Delta G_{f,i}^0$ , de todas las especies que se espera estén presentes en el equilibrio, a temperatura  $T$  así como el comportamiento de la fugacidad o coeficiente de actividad de las mismas (si su comportamiento no puede ser considerado como ideal, dadas las condiciones de  $T$  y  $P$ ).

Además, se necesita un estimado inicial de la composición de equilibrio distinto de cero para todas las especies. Este estimado es totalmente arbitrario, siempre y cuando cumpla con el balance de materia (balance de átomos), el cual se obtiene a partir de la alimentación inicial contabilizando todos los átomos o elementos que están presentes en los reactivos y multiplicándolos por su número de moles correspondiente. Los átomos-mol totales obtenidos de esta manera, se reparten entre todas las especies que se espera estén presentes al equilibrio (ver caso de Reformación de Gas Natural, Capítulo 5).

El método es flexible con respecto a todas las especies posibles, ya que los compuestos que no aparezcan en el equilibrio presentarán concentraciones despreciables o iguales a cero, una vez que el cálculo se halla completado.

Desde el punto de vista matemático, con este método se resuelve un problema de minimización restringida, pues la energía de Gibbs de un sistema reaccionante es un mínimo al equilibrio, que está sujeto a la conservación de las cantidades totales de los elementos químicos que constituyen a las especies presentes.

De manera muy resumida, el método es el siguiente (se amplían los detalles en el Capítulo 2).

La energía total de Gibbs del sistema para una sola fase ( $N_p=1$ ), con  $N_c$  especies químicas, está dada por

$$(G^{total})_{T,P} = G(n_1, n_2, \dots, n_{N_c})$$

sin embargo, debe mencionarse que el método puede aplicarse a sistemas con cualquier número de fases.

El problema consiste en encontrar el conjunto de números de moles,  $n_i$ 's, que minimice  $G^{total}$ , para  $T$  y  $P$  especificadas; lo anterior sujeto a la restricción del balance de materia (debe recordarse que en una reacción química no se conserva el número de moles iniciales,  $n_i^o$ , de cada especie, pero sí el número total de átomos de cada elemento).

La solución generalizada para problemas con restricciones se basa en el método de los *Multiplicadores de Lagrange*. Se describirá el procedimiento para un sistema con una sola fase gas donde ocurre reacción química:

Paso 1.- Se formulan las ecuaciones del balance de materia para cada elemento químico (que son las restricciones que deben cumplirse)

$$\text{Átomos} - \text{mol}_{\text{elemento } k} = \sum_{i=1}^{\text{núm. especies}} (\text{átomos}_{\text{elemento } k \text{ en especie } i} \text{ mol}_{\text{especie } i}) \quad (1-43)$$

donde  $k$  representa a los elementos químicos e  $i$  representa a las especies químicas

Paso 2.- Las ecuaciones de los balances por elemento se igualan a cero y se multiplica cada una de ellas por un *Multiplicador de Lagrange* (esto significa que debe existir un *Multiplicador* por cada elemento presente). Posteriormente, se obtiene una sola ecuación sumando las expresiones de cada uno de los elementos.

Para cada elemento:

$$\text{Átomos} - \text{mol}_{\text{elemento } k} - \sum_{i=1}^{\text{núm. especies}} (\pi_{\text{elemento } k} \text{átomos}_{\text{elemento } k \text{ en especie } i} \text{ mol}_{\text{especie } i}) = 0 \quad (1-44)$$

Suma sobre todos los elementos:

$$\sum_{k=1}^{\text{núm. elementos}} (\pi_{\text{elemento } k}) \left[ \text{Átomos} - \text{mol}_{\text{elemento } k} - \sum_{i=1}^{\text{núm. especies}} (\pi_{\text{elemento } k} \text{átomos}_{\text{elemento } k \text{ en especie } i} \text{ mol}_{\text{especie } i}) \right] \quad (1-45)$$

donde  $\pi_{\text{elemento } k}$  es el Multiplicador de Lagrange correspondiente al elemento  $k$

Paso 3.- Se establece la expresión  $\Theta$ , formada por la función de la energía de Gibbs total del sistema y los balances de materia introducidos a través de los Multiplicadores de Lagrange (ecuación 1-45).

$$\Theta = G^{total} + \sum_{k=1}^{n\acute{u}m. elementos} (\pi_{elemento k}) \left[ \text{Átomos} - mol_{elemento k} - \sum_{i=1}^{n\acute{u}m. especies} (\text{átomos}_{elemento k \text{ en especie } i} mol_{especie i}) \right] \quad (1-46)$$

De esta manera, la ecuación (1-46) contiene la función a minimizar,  $G^{total}$ , y su restricción, que es el balance de materia.

La función  $\Theta$  es igual a  $G^{total}$ ; pues como el balance de materia siempre debe cumplirse, el término que incluye a los *Multiplicadores de Lagrange* es igual a cero. Por lo tanto, al minimizar  $\Theta$ , se minimiza  $G^{total}$ .

Paso 4.- El valor mínimo tanto para  $G^{total}$  como para  $\Theta$  se encontrará cuando las derivadas parciales de  $\Theta$  sean iguales a cero. En consecuencia deben obtenerse analíticamente estas derivadas con respecto a las incógnitas: las moles de las especies  $n_1, n_2, \dots, n_{Nc}$ , y los Multiplicadores de Lagrange, que son variables que surgen al introducir la restricción.

Debe notarse que las derivadas parciales de  $G^{total}$  y  $\Theta$  con respecto a las variables tienen expresiones diferentes (véase el siguiente capítulo).

Paso 5.- Se obtiene de esta manera un sistema de ecuaciones lineales con respecto a las incógnitas, el cual debe ser resuelto para encontrar los valores apropiados al equilibrio. La solución es iterativa y continúa hasta que no se producen cambios en las cantidades encontradas con respecto a una tolerancia preestablecida.

## **CAPÍTULO 2**

# **MÉTODO DE MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA DE GIBBS**

La estrategia de cálculo de equilibrio químico que se presenta en este trabajo está basada en la propuesta de White et al. [*Chemical Equilibrium in Complex Mixtures*, *J. Chem. Phys.*, 28:(1958) 751].

Posteriormente, algunos autores complementaron el método introduciendo una serie de mejoras para aumentar la capacidad de cálculo. Por ejemplo, Oliver et al. (1962) hicieron una revisión exhaustiva del método y lo probaron tanto en un sistema homogéneo multicomponente como en un sistema que incluye, además, una fase sólida. Más tarde Gautam et al. (1979,1981) y Seider et al. (1980) aplicaron este método a problemas que presentan más de una fase en equilibrio, soluciones con electrolitos y cálculos con un acercamiento al equilibrio.

El método de cálculo de equilibrio por minimización de la energía libre de Gibbs, requiere del reconocimiento de las especies que es posible existan al equilibrio. La distribución de estas especies se establece utilizando una técnica matemática perfectamente general que da por resultado un mínimo en la energía de Gibbs del sistema.

No se requiere del manejo de reacciones químicas, lo que permite que la técnica de solución sea independiente de la estequiometría. Solo basta con contemplar dentro del problema a todas las especies que es posible existan en equilibrio termodinámico. Las especies que definitivamente no están presentes al equilibrio provocan que el método sea lento, por lo que resulta necesario eliminarlas de acuerdo a ciertos criterios.

El problema a resolver es el siguiente:

*Encontrar la distribución de las especies al equilibrio en un sistema del cual se conoce la composición elemental (número de átomos-mol de cada elemento químico presente como parte de los compuestos), la temperatura  $T$  y la presión  $P$ .*

De manera simplificada el procedimiento que se siguió consiste en

- (1) Desarrollar expresiones generales de las contribuciones de las especies a la energía de Gibbs del sistema.
- (2) Establecer una expresión para la energía de Gibbs total de la mezcla con una composición supuesta; es decir, el método requiere de un estimado inicial de la composición al equilibrio de todas las especies.
- (3) La energía de Gibbs de la mezcla al equilibrio (cuya composición es desconocida) se expresa en términos de la mezcla inicial conocida y de incrementos desconocidos que representan los cambios necesarios para llevar la composición inicial supuesta a la composición final de equilibrio. La expresión que se utiliza contiene los dos primeros términos de una Serie de Taylor y por ello se le conoce como "aproximación cuadrática". Debe por lo tanto encontrarse el valor de los cambios que conduzcan a un valor mejorado o corregido de la composición de las especies.
- (4) La función que ha sido expandida, por medio de la aproximación cuadrática al mínimo

de la energía de Gibbs, se minimiza, sujeta a la restricción del balance de átomos, empleando la técnica de los *Multiplificadores de Lagrange*. Los *Multiplificadores de Lagrange* son variables artificiales que se emplean en los problemas de maximización y minimización para evitar la necesidad de establecer una solución simultánea explícita de una función y su(s) función(es) de restricción.

(5) Como resultado de lo anterior y algunos arreglos adicionales, se tiene un sistema de  $N_e + N_s + 1$  ecuaciones lineales simultáneas con el mismo número de incógnitas, donde  $N_e$  es el número de elementos, y  $N_s$  es el número de especies condensadas (sólidos o líquidos puros).

Una vez que se ha resuelto el sistema de ecuaciones, se tiene un nuevo conjunto de números de moles de las especies, que representa una primera aproximación a la composición donde la energía de Gibbs es mínima.

(6) El procedimiento se repite hasta que la nueva composición es igual a la anterior, de acuerdo a una tolerancia preestablecida.

A continuación se muestra de manera más detallada las ecuaciones y consideraciones empleadas en este método.

Entre las consideraciones importantes de esta técnica están: a) las fases puras son inmiscibles; es decir, los compuestos puros que conforman a estas fases condensadas no se encuentran distribuidos en otras fases de varios componentes, b) La fase gas presenta comportamiento de gas ideal, que es una condición límite cuando la presión tiende a cero,  $P \rightarrow 0$ . En estas condiciones, las moléculas del gas se encuentran lo suficientemente separadas de modo que el volumen que ocupan es sólo una pequeña fracción con respecto al volumen total ocupado por el gas. Además, las fuerzas de atracción son pequeñas debido a las grandes distancias que separan a las moléculas. Sin embargo, también pueden emplearse otros modelos para el cálculo de la fase gas, como el modelo de gas real, que se emplea en algunos ejemplos de equilibrio incluidos en este trabajo de tesis.

En la siguiente derivación el término de energía de Gibbs que se emplea es en realidad la energía dividida entre  $RT$

$$G^{total}_{RT} = F \quad (2-1)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta del sistema en equilibrio en Kelvin. Esta expresión fue establecida por White et al., y es adimensional.

La energía de Gibbs total de una mezcla,  $F$ , con  $N_c$  especies en fase multicomponente y  $N_s$  especies en fases condensadas, las cuales contienen  $N_i$  moles de cada especie  $i$ , se expresa como

$$F(\mathbf{N}) = \sum_{i=1}^{Nc} f_i^G + \sum_{i=Nc+1}^{Nc+N_s} f_i^S \quad (2-2)$$

donde

$$f_i^G = N_i \left( \frac{\hat{\mu}_i}{RT} \right); \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad (2-3)$$

$$f_i^S = N_i \left( \frac{\mu_i}{RT} \right); \quad i = Nc + 1, Nc + 2, \dots, Nc + N_s \quad (2-4)$$

La cantidad  $\hat{\mu}_i$  representa al potencial químico del componente  $i$  en la mezcla gaseosa, y la cantidad  $\mu_i$  al potencial químico de la fase sólida pura  $i$ .

Las ecuaciones anteriores muestran las contribuciones de las distintas fases a la energía de Gibbs total, donde  $\mathbf{N} = (N_1, N_2, \dots, N_{Nc+N_s})^T$  es el vector que contiene una mejor aproximación de los números de moles de las distintas especies  $i$ , y los superíndices  $G$  y  $S$  se refieren respectivamente a fase Gas y las fases Sólidas puras.

La contribución a la energía de Gibbs del sistema proporcionada por los componentes en fase gas, y denominada potencial químico del componente  $i$  de la mezcla, está definida por

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (2-5)$$

donde  $\hat{\mu}_i$ ,  $\mu_i^0$ ,  $\hat{f}_i$  y  $f_i^0$  son el potencial químico del componente  $i$  en la mezcla de gases, el potencial químico del componente  $i$  puro en su estado estándar, la fugacidad del componente  $i$  en la mezcla y la fugacidad del componente  $i$  puro en su estado estándar, respectivamente.

La fugacidad de un gas ideal es igual a su presión parcial, por lo que  $f_i^0 = P^0$ , donde  $P^0$  es la presión del estado estándar y es igual a 1 atm. Entonces,

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{1} \quad (2-6)$$

La fugacidad del componente  $i$  en la mezcla de gases ideales es

$$\hat{f}_i = P y_i = P \frac{N_i}{N_T} \quad (2-7)$$

donde

$$N_T = \sum_{i=1}^{N_c} N_i \quad (2-8)$$

y  $P$  es la presión total del sistema (atm).

Con todo lo anterior, el potencial químico del componente  $i$  en la mezcla se reduce a

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( P \frac{N_i}{N_T} \right) \quad (2-9)$$

Dividiendo entre  $RT$  para manejar cantidades adimensionales

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln P + \ln \left( \frac{N_i}{N_T} \right) \quad (2-10)$$

Tomando como base estos elementos, la energía de Gibbs con que contribuyen las especies en fase gas esta dada por la expresión

$$f_i^G = N_i \left[ \frac{\mu_i}{RT} \right] = N_i \left[ \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln P + \ln \frac{N_i}{N_T} \right] \quad (2-11)$$

Por simplicidad en el manejo de ecuaciones que surgirán posteriormente se define el siguiente término

$$C_i^G = \left( \frac{\mu_i^0}{RT} \right)_i + \ln P \quad (2-12)$$

entonces

$$f_i^G = N_i \left[ C_i^G + \ln \frac{N_i}{N_T} \right] \quad (2-13)$$

El caso de las fases puras condensadas es distinto. Aquí, se excluyen los efectos de presión y de mezclado. Su potencial químico se reduce a  $\mu_i = \mu_i^0$ . De modo que la contribución a la energía de Gibbs es

$$f_i^S = N_i \left[ \frac{\mu_i}{RT} \right]_i \quad (2-14)$$

y definiendo

$$C_i^S = \left( \frac{\mu_i}{RT} \right)_i \quad (2-15)$$

queda



$$f_i^S = N_i C_i^S \quad (2-16)$$

Los potenciales químicos del componente puro,  $\mu_i^0$ , que se utilizan en las ecuaciones (2-12) y (2-15) deben ser calculados a la temperatura  $T$  del sistema de equilibrio y a la presión estándar  $P^\circ = 1$  atm.

En el Apéndice 1 se muestran las expresiones para calcular los potenciales químicos de componente puro utilizadas en los programas de cálculo de equilibrio de esta tesis, *EQUIL* y *EQREAL*, los cuales emplean como modelos para la fase gas: gas ideal y gas real, respectivamente.

En el cálculo del potencial químico de cualquier componente puro, deben emplearse propiedades físicas y termodinámicas apropiadas para el tipo de fase que la especie presenta al equilibrio.

La determinación de la composición de equilibrio es equivalente a encontrar el conjunto de valores no negativos  $\mathbf{N} = (N_1, N_2, \dots, N_{N_c+N_s})^T$  que minimice la ecuación (2-2). Sin embargo, este conjunto de números debe satisfacer también las consideraciones del balance de materia:

$$b_k = \sum_{i=1}^{N_c} a_{k,i} N_i + \sum_{i=N_c+1}^{N_c+N_s} a_{k,i} N_i \quad (k = 1, 2, \dots, Ne) \quad (2-17)$$

donde  $Ne$  es el número de elementos químicos presentes,  $a_{k,i}$  es el número de átomos del elemento  $k$  en el compuesto  $i$ , y  $b_k$  es el número total de átomos-mol del elemento  $k$  presentes originalmente en la mezcla de reacción, los cuales se conocen a partir de la composición supuesta. Esta derivación considera únicamente situaciones donde se tienen suficientes especies de modo que el rango de la matriz de átomos,  $a_{ki}$ , es igual con  $Ne$ , que es el número de elementos.

El rango de una matriz es el orden del determinante mayor que puede ser formado a partir de esa matriz y cuyo valor es distinto de cero (véase Apéndice D).

Para converger al mínimo de la ecuación (2-2) se emplea el *método de paso descendente*, que trabaja de la siguiente manera:

Primeramente convierte un problema no lineal en uno lineal, empleando una aproximación cuadrática en Series de Taylor alrededor de un punto base de la función original.

El problema entonces se transforma en encontrar los incrementos que deben añadirse a las variables de la función para que ésta sea minimizada.

Los incrementos de las variables se encuentran a través de la resolución de la matriz de derivadas parciales de la función con respecto a las variables (denominada Jacobiano). Las derivadas parciales se han igualado a cero, ya que esta es la condición del mínimo.

Así,

$$(\text{Valor de la variable})_{\text{NUEVO}} = (\text{Valor de la variable})_{\text{ANTERIOR}} + (\text{Constante})(\text{Incremento de la variable})$$

Para que este método no diverja, el valor de la *Constante*, que es el “tamaño de paso” en la dirección del mínimo, debe ser lo suficientemente pequeño y estar acotado.

En el problema de equilibrio se aplica el método de *paso descendente* de la siguiente manera:

En las ecuaciones que aparecen más adelante,

$$\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_{N_c+N_s})$$

representa a los valores estimados de las moles de cada especie química, y

$$\mathbf{N} = (N_1, N_2, \dots, N_{N_c+N_s})$$

representa a los valores de las moles de cada especie química que se desea encontrar, por minimización de la energía de Gibbs.

Comenzando con cualquier conjunto de valores positivos para los números de moles de las especies en fase gas y en fase sólida  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_{N_c+N_s})$ , que satisface las ecuaciones del balance de masa (2-17), la energía de Gibbs del sistema se expresa como

$$F(\mathbf{n}) = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \left[ C_i^G + \ln \frac{n_i}{n_T} \right] + \sum_{i=N_c+1}^{N_c+N_s} n_i [C_i^S] \quad (2-18)$$

donde

$$n_T = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \quad (2-19)$$

Se definen las direcciones de búsqueda del mínimo de la energía de Gibbs como

$$\Delta_i = N_i - n_i \quad \text{y} \quad \Delta_T = N_T - n_T. \quad (2-20)$$

Se expande la función de la ecuación (2-18) en Series de Taylor alrededor del punto base  $\mathbf{n}$  considerando que todos los números de moles son positivos  $n_i > 0$ . Así, se obtiene la aproximación cuadrática a  $F(\mathbf{n})$  que es  $Q(\mathbf{N})$  y cuya forma es:

$$Q(\mathbf{N}) = F(\mathbf{n}) + \sum_{i=1}^{Nc+N_s} \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{N=\mathbf{n}} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nc+N_s} \sum_{j=1}^{Nc+N_s} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{N=\mathbf{n}} \Delta_i \Delta_j \quad (2-21)$$

Substituyendo los valores de las derivadas parciales de la función  $F(\mathbf{n})$  con respecto a los números de moles de las especies en fase multicomponente y fase pura,  $\partial F/\partial N_i$ , se obtiene:

$$Q(\mathbf{N}) = F(\mathbf{n}) + \sum_{i=1}^{Nc} \Delta_i \left[ C_i^G + \ln \frac{n_i}{n_T} \right] + \sum_{i=Nc+1}^{Nc+N_s} \Delta_i C_i^S + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nc} n_i \left[ \frac{\Delta_i}{n_i} - \frac{\Delta_T}{n_T} \right] \quad (2-22)$$

De la observación de las expresiones de  $Q(\mathbf{N})$  y  $F(\mathbf{n})$ , se concluye que sus segundas derivadas parciales con respecto a los números de moles no pueden ser negativas, y por lo tanto ambas funciones son convexas, lo cual es un requisito indispensable para poder minimizar una función<sup>1</sup>.

Como se explicó en el capítulo anterior, las restricciones de los balances de materia dadas por la ecuación (2-17) se introducen a la función objetivo por medio de *Multiplicadores de Lagrange*. El resultado es una nueva función objetivo,  $\Theta(\mathbf{N}, \boldsymbol{\pi})$ , a minimizar dada por

$$\Theta(\mathbf{N}, \boldsymbol{\pi}) = Q(\mathbf{N}) + \sum_{k=1}^{N_e} \pi_k \left[ b_k - \sum_{i=1}^{Nc} a_{k,i} N_i - \sum_{i=Nc+1}^{Nc+N_s} a_{k,i} N_i \right] \quad (2-23)$$

donde  $\pi_k$  son los Multiplicadores de Lagrange. Ahora, la nueva función depende de las moles de las especies químicas,  $\mathbf{N}$ , y de los *Multiplicadores de Lagrange*,  $\boldsymbol{\pi}$ .

Para encontrar el mínimo de la función  $\Theta(\mathbf{N}, \boldsymbol{\pi})$ , sus derivadas parciales con respecto a las variables se igualan a cero

$$\frac{\partial \Theta}{\partial N_i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad (2-24A)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial N_i} = 0; \quad i = Nc + 1, Nc + 2, \dots, Nc + Ns \quad (2-24B)$$

<sup>1</sup> Edgar, T. F. y Himmelblau, D. M., *Optimization of Chemical Processes*, capítulo 4.

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \pi_k} = 0; \quad k = 1, 2, \dots, Ne \quad (2-24C)$$

El cambio de la función con respecto a un cambio en las moles de las especies en fase gas es

$$\frac{\partial \Theta}{\partial N_i} = \left[ C_i^G + \ln \frac{n_i}{n_T} \right] + \left[ \frac{N_i}{n_i} - \frac{N_T}{n_T} \right] - \sum_{k=1}^{Ne} \pi_k a_{k,i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, Nc \quad (2-25)$$

De manera similar, el cambio de la función con respecto a un cambio en las moles de las especies condensadas es

$$\frac{\partial \Theta}{\partial N_i} = C_i^S - \sum_{k=1}^{Ne} \pi_k a_{k,i} = 0; \quad i = Nc + 1, Nc + 2, \dots, Nc + Ns \quad (2-26)$$

Para el cambio de la función con respecto a un cambio en los multiplicadores de Lagrange se tiene:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \pi_k} = b_k - \sum_{i=1}^{Nc} a_{k,i} N_i - \sum_{i=Nc+1}^{Nc+Ns} a_{k,i} N_i = 0; \quad k = 1, 2, \dots, Ne \quad (2-27)$$

Esta expresión corresponde al balance de átomos (ver ecuación 2-17). Por lo tanto, al minimizar la función objetivo  $\Theta$ , se minimiza también  $Q$  (ecuación 2-22) y se conserva el balance de materia.

El sistema de ecuaciones para resolver el problema de equilibrio químico se genera de la siguiente manera:

1) La ecuación (2-25) se resuelve para las moles de las especies en fase gas,  $N_i$ ,

$$N_i = -n_i \left[ C_i^G + \ln \frac{n_i}{n_T} \right] + n_i \left[ \frac{N_T}{n_T} \right] + n_i \sum_{k=1}^{Ne} \pi_k a_{k,i} = 0 \quad (2-28)$$

En esta expresión es importante notar que  $n_i > 0$  ( $i=1, 2, \dots, Nc+N_s$ ), pues de otro modo se tendrán problemas con el término logarítmico. Debe mencionarse que esta ecuación se utiliza para conocer la nueva aproximación de moles en fase gas.

Si en la ecuación (2-28) se realiza una suma sobre todas las especies de la fase gas, se obtiene

$$\sum_{k=1}^{Ne} \pi_k \sum_{i=1}^{Nc} a_{k,i} n_i = \sum_{i=1}^{Nc} n_i \left[ C_i^G + \ln \frac{n_i}{n_T} \right] \quad (2-29)$$

2) Se considera la ecuación (2-26), que es la expresión correspondiente a las especies puras

$$C_i^S - \sum_{k=1}^{Ne} \pi_k a_{k,i} = 0; \quad i = Nc + 1, Nc + 2, \dots, Nc + Ns \quad (2-30)$$

3) En el balance de átomos, la ecuación (2-27) se sustituye en la ecuación (2-28), que corresponde al número de moles de la especie  $i$  en la fase gas.

Así, se obtiene la siguiente expresión,

$$b_k = \sum_{i=1}^{Nc} a_{k,i} \left[ N_T \frac{n_i}{n_T} + n_i \sum_{k'=1}^{Ne} \pi_{k'} a_{k',i} - n_i \left( C_i^G + \ln \frac{n_i}{n_T} \right) \right] + \sum_{i=Nc+1}^{Nc+Ns} a_{k,i} N_i \quad (k = 1, 2, \dots, Ne) \quad (2-27A)$$

Rearreglando esta expresión, se tiene

$$\sum_{k'=1}^{Ne} \pi_{k'} \left[ \sum_{i=1}^{Nc} a_{k',i} a_{k,i} n_i \right] + \sum_{i=1}^{Nc} n_i a_{k,i} \frac{N_T}{n_T} + \sum_{i=Nc+1}^{Nc+Ns} a_{k,i} n_i = b_k + \sum_{i=1}^{Nc} a_{k,i} n_i \left( C_i^G + \ln \frac{n_i}{n_T} \right) \quad (k = 1, 2, \dots, Ne) \quad (2-27B)$$

Esta ecuación junto con (2-29) y (2-30) forman un sistema de  $Ne + Ns + 1$  ecuaciones lineales cuyas incógnitas son

$$\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{Ne}, \\ N_1, N_2, \dots, N_{Ns} \quad \text{y} \\ N_T / n_T$$

Ordenando los términos, el sistema de ecuaciones a resolver tiene la siguiente forma:

$$\frac{N_T}{n_T} \left( \sum_{i=1}^{Nc} a_{k,i} n_i \right) + \sum_{i=Nc+1}^{Nc+Ns} a_{k,i} n_i + \sum_{k'=1}^{Ne} \pi_{k'} \sum_{i=1}^{Nc} a_{k',i} a_{k,i} n_i = b_k + \sum_{i=1}^{Nc} a_{k,i} n_i \left( C_i^G + \ln \frac{n_i}{n_T} \right) \quad k = 1, 2, \dots, Ne \quad (2-31)$$

$$\pi_k \left[ \sum_{i=1}^{Nc} a_{k,i} n_i \right] = \sum_{i=1}^{Nc} n_i \left( C_i^G + \ln \frac{n_i}{n_T} \right) \quad (2-32)$$

$$\sum_{k=1}^{N_c} \pi_k a_{k,i} = C_i^S; \quad i = N_c + 1, N_c + 2, \dots, N_c + N_s \quad (2-33)$$

La solución de este sistema de ecuaciones se lleva a cabo invirtiendo la matriz aumentada de coeficientes (ver Apéndice B). De esta manera, se tiene una nueva aproximación para la composición de las especies condensadas, así como los valores de los *Multiplicadores de Lagrange*, de manera directa. Para conocer la composición de las especies en fase multicomponente, es necesario hacer uso de la ecuación (2-28) para obtener  $N_i^{inv}$  ( $i=1, 2, \dots, N_c$ ).

El conjunto de valores  $N_i^{inv}$  representa una nueva aproximación al resultado deseado. El procedimiento se repite usando los valores de  $N_i^{inv}$  que se van encontrando como nuevos valores de  $n_i$  (que es el estimado inicial para una iteración cualquiera), hasta que las diferencias entre subsecuentes iteraciones son lo suficientemente pequeñas como para satisfacer algún criterio de convergencia arbitrario.

Es posible sin embargo, que el nuevo conjunto de valores  $N_i$  calculado a través de la inversión de la matriz incluya algunos números negativos. Lo anterior ocurre, generalmente, cuando se está alejado de la solución y hay especies con composición pequeña. Si esto ocurre, los números de moles no pueden ser utilizados directamente en la siguiente aproximación [ver ecuación (2-28)], ya que se desea que no se tengan ceros o números negativos en las moles de las especies. Cualquier especie que tenga como número de moles cero, continuará con este valor a lo largo de todas las iteraciones subsecuentes. Si se permiten números negativos, la solución final tendrá moles negativas.

Una estrategia que evita lo anterior consiste en reducir de manera artificial la diferencia entre  $N_i$  y  $n_i$  de cada componente, mediante una fracción uniforme que se denomina tamaño de paso,  $\lambda$ ; es decir, se escoge un valor de  $\lambda$  tal que la nueva aproximación,  $N_i^{nueva}$ , determinada como

$$N_i^{nueva} = n_i^{inicial} + \lambda (N_i^{inv} - n_i^{inicial}) \quad (2-34)$$

sea distinta de cero y no negativa  $N_i^{nueva} \geq 0$ . En el siguiente capítulo se discute la metodología empleada para encontrar los valores de  $\lambda$  que cumplan con la condición anterior. La ecuación (2-34) garantiza que se cumple el balance de materia para cualquier valor de  $\lambda$ .

Adicionalmente el parámetro  $\lambda$  se emplea para converger más rápidamente al mínimo de la energía de Gibbs.

El término  $(N_i^{inv} - n_i^{inicial})$  de la ecuación (2-34) indica la dirección de búsqueda del mínimo en  $G$  y  $\lambda$  es el tamaño de paso con que se tiende hacia ese mínimo.

Cuando alguna de las especies limita la convergencia hacia la solución de equilibrio,  $\lambda$  toma un valor pequeño. Una vez que no existen restricciones, el valor de  $\lambda$  se optimiza con

la finalidad de encontrar el mínimo en  $G$ . En el siguiente capítulo se muestra la forma en que se optimiza el valor de este parámetro, lo cual permite acelerar el proceso de convergencia.

Cuando alguna especie condensada persiste en presentar un valor negativo en el número de moles (como resultado de la solución del sistema de ecuaciones), ésta debe ser removida del cálculo. De otro modo  $\lambda$  se aproxima a cero y no se tiene ninguna mejora en iteraciones posteriores.

Por otro lado, existe una prueba para verificar si una especie condensada debe ser incluida en el sistema de equilibrio. La prueba es comprobar si se cumple la siguiente relación, para la especie condensada  $m$

$$\frac{\mu_m^0}{RT} - \sum_{k=1}^{Ne} \pi_k a_{k,m} < 0 \quad (2-35)$$

Si se cumple, la especie  $m$  debe ser incluida en el equilibrio.

De manera similar, las especies en fase gas que presentan números de moles muy pequeños, deben ser removidas del cálculo para eliminar dificultades en la resolución del sistema de ecuaciones o bien que el número de iteraciones requeridas no sea excesivo.

A estos componentes se les denomina “componente traza”. Una vez que se ha llegado a la solución puede verificarse si el compuesto efectivamente es una traza realizando el siguiente cálculo

$$N_{traza} = N_T \exp\left(\pi_k a_{k,traza} - \frac{\mu_{traza}^0}{RT}\right) \quad (2-36)$$

Este cálculo indicará el número de moles de ese componente que estarán presentes en la mezcla al equilibrio. En el Capítulo 5 se muestran ejemplos de sistemas al equilibrio con especies traza, cuya composición es menor a  $10^{-20}$ .

## **CAPÍTULO 3**

# **DETALLES ESTUDIADOS DEL MÉTODO DE MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS**



En este capítulo se explican algunos detalles particulares implementados en los algoritmos *EQUIL* y *EQREAL*, para la solución de problemas de equilibrio químico.

En el capítulo anterior se presentaron las ideas generales para encontrar un nuevo estimado de la composición de la mezcla al equilibrio. El procedimiento general incluye partir de valores estimados para las moles de cada componente,  $n_i^{inicial}$ , y por inversión del sistema de ecuaciones obtener  $N_i^{inv}$ . El nuevo estimado se obtiene mediante

$$N_i^{nueva} = n_i^{inicial} + \lambda (\Delta_i) \quad (3-1)$$

donde

$$\Delta_i = (N_i^{inv} - n_i^{inicial}) \quad (3-2)$$

Un aspecto general para lograr una buena convergencia del algoritmo es escoger apropiadamente el valor de  $\lambda$ . Para ello se buscará cumplir simultáneamente con dos objetivos:

- a) que el valor de  $\lambda$  minimice el valor de la energía de Gibbs del sistema
- b) que las moles de todos los componentes sean positivas.

La estrategia para encontrar  $\lambda$  se divide en dos pasos:

- (1) establecer cotas máxima y mínima para  $\lambda$  de modo que se garantice que las moles de todos los componentes sean positivas
- (2) optimización del parámetro  $\lambda$  que minimice la energía de Gibbs total del sistema, dentro de las cotas establecidas en el punto anterior.

Adicionalmente, el parámetro  $\lambda$  sirve para detectar fases condensadas que deben ser eliminadas de la mezcla reaccionante o para eliminar componentes traza de la fase multicomponente.

En los siguientes apartados se discute la estrategia empleada en cada uno de los puntos marcados anteriormente.

### 3.1 Forma en que se acota el valor del tamaño de paso, $\lambda$

En cada iteración se tiene un estimado inicial del número de moles de todos los componentes de la mezcla,  $n_i^{inicial}$  ( $i=1, \dots, Nc+Ns$ ). Con la ayuda del sistema de ecuaciones para minimizar la energía de Gibbs [ecuaciones (2-31), (2-32) y (2-33)] se obtiene una mejor aproximación a la solución,  $N_i^{inversión}$  ( $i=1, \dots, Nc+Ns$ ), a partir del primer estimado. Sin embargo, esta nueva aproximación puede contener números de moles negativos para las especies que restringen la minimización; ya sea porque la solución obtenida hasta ese punto se sitúa lejos del equilibrio, o porque tales especies tienen una composición pequeña en el equilibrio o definitivamente no están presentes en él.

Se pretende que esto no ocurra, ya que si una especie tiene un número de moles negativo

(  $N_i^{inv} < 0$  ), permanecerá con este valor en iteraciones posteriores.

Es preciso, por lo tanto, calcular los valores del parámetro  $\lambda$ , que eviten que el número de moles de alguna especie sea un valor negativo [ver ecuaciones (3-1) y (3-2)].

Lo anterior establece un intervalo en que  $\lambda$  puede adoptar valores, acotado por  $\lambda_{m\acute{a}x}$  y  $\lambda_{m\acute{i}n}$ . Para obtener las cotas de  $\lambda$  se sigue el procedimiento que se describe a continuación, y que aparece en el Algoritmo 3-1.

Para cada especie  $i$  se determina un tamaño de paso,  $\lambda_i$ , de modo que se retenga una pequeña cantidad de cada especie (es decir, ninguna especie debe desaparecer). Para ello se fija el número de moles de la nueva aproximación,  $N_i^{nueva}$ , en una cantidad pequeña y positiva. Por ejemplo, en este trabajo se emplea

$$N_i^{nueva} = n_i^{inicial} \times 10^{-5} \quad (3-3)$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (3-1), se obtiene para una especie en particular

$$1 \times 10^{-5} (n_i^{inicial}) = n_i^{inicial} + \lambda \Delta_i \quad (3-4)$$

y resolviendo para  $\lambda_i$

$$\lambda_i = \frac{-0.99999 n_i^{inicial}}{\Delta_i} \quad (3-5)$$

De esta forma, se obtiene un tamaño de paso para cada una de las especies (a excepción de los componentes inertes, cuyo valor de  $\lambda_i$  no puede determinarse, debido a que  $\Delta_i=0$ ). De acuerdo al valor de  $\Delta_i$ , que indica la dirección de cambio del número de moles,  $\lambda_i$  tendrá un signo. Si  $\Delta_i < 0$  entonces  $\lambda_i$  será positiva. Si  $\Delta_i > 0$  entonces  $\lambda_i$  será negativa [obsérvese la ecuación (3-5)].

Para obtener el par de límites o cotas para el valor de  $\lambda$ , tales que todas las especies estén presentes, de todos los valores positivos de  $\lambda_i$  se escoge al más pequeño, que será el máximo valor positivo que pueda tomar  $\lambda$ , y que se denominará  $\lambda_{m\acute{a}x}$ . De manera similar, de todos los valores negativos de  $\lambda_i$ , se escoge el valor más grande, es decir, el “menos negativo”, que será el mínimo valor negativo que pueda tomar  $\lambda$ , y que se denominará  $\lambda_{m\acute{i}n}$ .

Véase la Figura 3-1, donde  $\lambda_1, \lambda_2$ , etc., son los valores de  $\lambda_i$  calculados para un sistema donde se tienen 6 especies químicas.

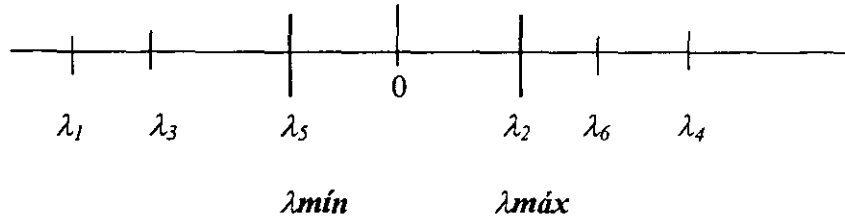


Figura 3-1. Valores de  $\lambda_i$  sobre una recta

Para este ejemplo, los valores de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  y  $\lambda_{m\acute{i}n}$  corresponden respectivamente a  $\lambda_2$  y  $\lambda_5$ . De esta manera, cuando se optimiza el valor de  $\lambda$  dentro de los l\imites m\acute{a}ximo y m\acute{i}nimo, se garantiza que todas las especies est\an presentes y que se cumple con el balance de materia.

Los l\imites m\acute{a}ximo,  $\lambda_{m\acute{a}x}$ , y m\acute{i}nimo,  $\lambda_{m\acute{i}n}$ , acotan la regi\on permitida donde el n\umero de moles de ning\un componente (sea reactivo o producto) es negativo.

$\lambda_{m\acute{a}x}$  es siempre positivo, mientras que  $\lambda_{m\acute{i}n}$  es negativo. Debido a \eesto, cuando un componente restringe el camino hacia el m\acute{i}nimo en G, se adopta siempre una fracci\on de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  (l\imites dado por esta especie) y no de  $\lambda_{m\acute{i}n}$ , ya que esto implicar\ia caminar en sentido contrario hacia donde se encuentra el m\acute{i}nimo.

Entonces, si una especie limita el camino hacia el m\acute{i}nimo en G se detecta a trav\es del valor de  $\lambda_{m\acute{a}x}$ . De la resoluci\on del sistema de ecuaciones se obtendr\a un valor de n\umero de moles negativo para esta especie,  $N_i^{inv} < 0$ , ya que el nuevo valor de n\umero de moles que puede tomar,  $N_i^{nueva}$ , ser\a menor que el estimado inicial empleado,  $n_i^{inicial}$ .

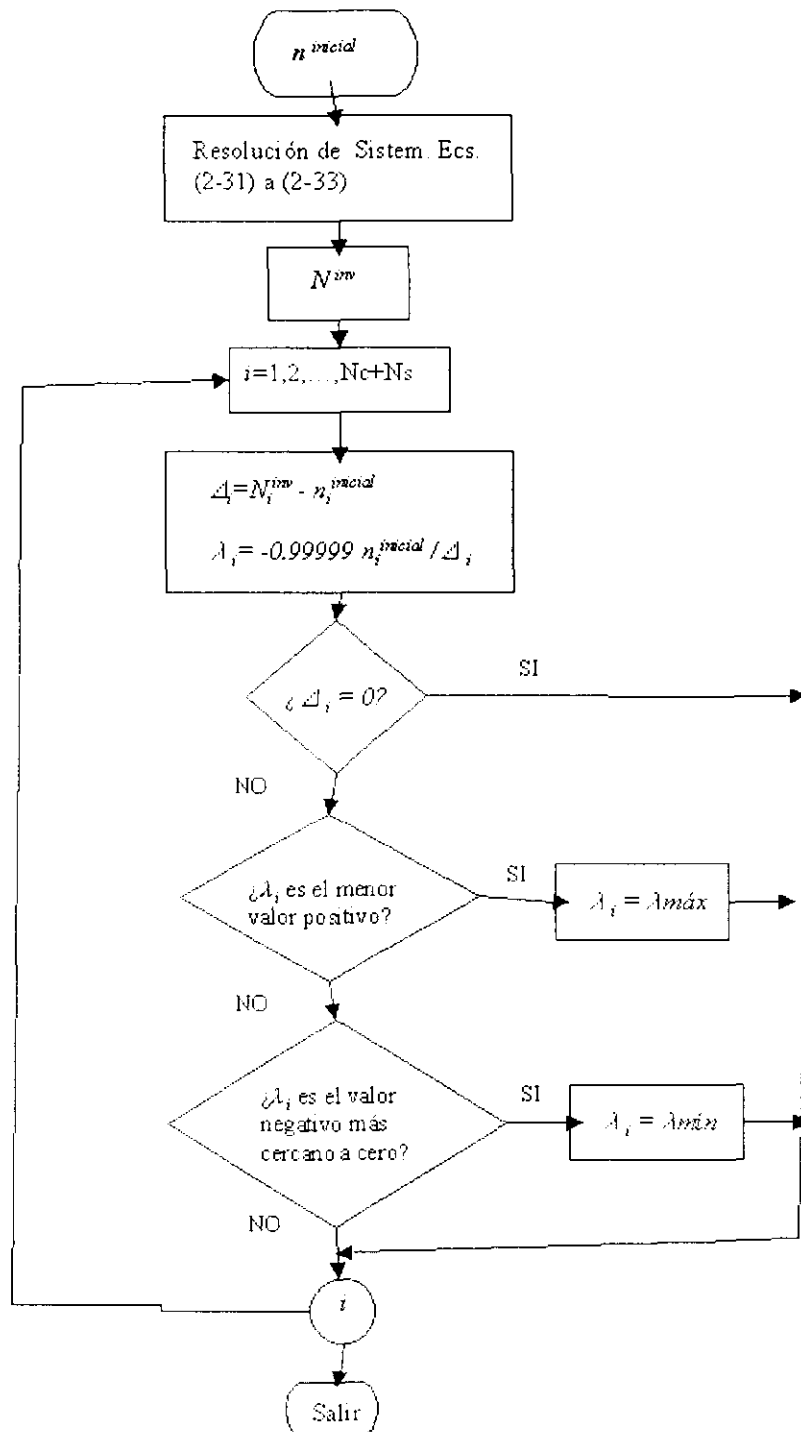
As\i, de acuerdo con la ecuaci\on (3-2),  $\Delta_i$  es negativo

$$\Delta_i = (N_i^{inv} - n_i^{inicial}) \quad (3-2)$$

Lo anterior provoca que  $\lambda_{m\acute{a}x}$  sea positivo [ver ecuaci\on (3-5)], pero m\as peque\no debido a que

$$|\Delta|_i > n_i^{inicial}$$

Este tipo de comportamiento, donde  $\lambda_{m\acute{a}x}$  se va haciendo m\as peque\no se presenta en los casos donde se tienen componentes traza.



Algoritmo 3-1

### 3.2 Optimización del tamaño de paso, $\lambda$ , de modo que se garantice la convergencia al mínimo de la energía de Gibbs.

Para una cierta iteración, una vez que se cuenta con los límites de  $\lambda$ , es preciso determinar el mejor valor a emplear en el cálculo de la composición de las especies (ver Algoritmo 3-2).

Como se quiere llegar al valor mínimo de la energía de Gibbs, donde el valor de su primera derivada con respecto al parámetro  $\lambda$  es igual a cero

$$\frac{d(G/RT)}{d\lambda} = 0 \quad (3-6)$$

el primer paso es determinar el valor de esta derivada empleando la composición inicial  $n_i^{inicial}$ , para conocer dónde está ubicado el estimado inicial con respecto a la solución de equilibrio.

La función de Gibbs donde los números de moles,  $N_i$ , son función del parámetro  $\lambda$  es:

$$\frac{G}{RT} = F(\mathbf{N}) = \sum_{i=1}^{Nc} (n_i + \lambda \Delta_i) \left[ C_i^G + \ln \frac{(n_i + \lambda \Delta_i)}{(n_T + \lambda \Delta_T)} \right] + \sum_{i=Nc+1}^{Nc+N_s} (n_i + \lambda \Delta_i) C_i^S \quad (3-7)$$

y su primera derivada con respecto a  $\lambda$  es

$$\frac{\partial(G/RT)}{\partial\lambda} = \frac{\partial(F(\mathbf{N}))}{\partial\lambda} = \sum_{i=1}^{Nc} \Delta_i \left[ C_i^G + \ln \frac{(n_i + \lambda \Delta_i)}{(n_T + \lambda \Delta_T)} \right] + \sum_{i=Nc+1}^{Nc+N_s} \Delta_i C_i^S \quad (3-8)$$

Si se emplea la composición inicial entonces  $\lambda=0$  ya que  $N_i^{nueva} = n_i^{inicial}$ .

El valor de la primera derivada (ya sea positivo o negativo), indica en que sentido se debe caminar para encontrar el mínimo, y, por lo tanto, en qué sentido se debe optimizar  $\lambda$ .

Para determinar esta dirección se debe considerar lo siguiente: si el valor de la derivada es positivo, hay que optimizar en el sentido de  $\lambda_{mín}$ ; en cambio, si el valor de la derivada es negativo, se debe optimizar en el sentido de  $\lambda_{máx}$ .

Véanse las Figuras 3-2 y 3-3, donde se muestra el comportamiento de la función de Gibbs ( $G/RT$ ) así como de su derivada, con respecto a  $\lambda$ , cuando el valor óptimo de dicho parámetro,  $\lambda_{óptimo}$ , se encuentra acotado dentro de los límites.

Es importante observar que si ninguna especie limita el proceso de optimización del parámetro  $\lambda$ , el mínimo de  $G^{total}$  se encuentra acotado dentro de los límites  $\lambda_{m\acute{a}x}$  y  $\lambda_{m\acute{i}n}$ , tal y como lo muestran las Figuras anteriores.

En estos casos lo que procede es descartar el límite que no corresponde al sentido en que se debe caminar hacia el mínimo. En su lugar, se establece otro límite cuyo valor se hace igual a cero,  $\lambda''=0$ . El límite que indica hacia dónde se debe caminar, y que se denomina  $\lambda_{base}$ , sirve como punto de partida para construir un límite más apropiado,  $\lambda'$ , cuyo valor es una fracción de  $\lambda_{base}$ . Esta fracción se ha escogido como el 90%:  $\lambda'=0.9(\lambda_{base})$ . La fracción empleada es arbitraria, pero ha dado buenos resultados para encontrar el valor óptimo del tamaño de paso.

Con el límite  $\lambda'$  en la dirección del mínimo se calcula nuevamente el valor de la derivada, con el fin de asegurarse que esta última cota es útil. En este punto se tiene un par de límites ( $\lambda'=0.9 \lambda_{base}$  y  $\lambda''=0$ ), entre los cuales la derivada pasa por cero (véase la Figura 3-3).

Posteriormente se emplea el *método de la secante* para afinar aún más la zona donde se encuentra la solución, y finalmente aplicando el *método de Newton* se encuentra el valor óptimo de  $\lambda$ . En el Apéndice E se explica como funcionan estas dos estrategias auxiliares.

Por otra parte, si alguna especie se encuentra limitando la convergencia al mínimo, la solución que corresponde al mínimo de  $G$  no se encuentra dentro de los límites  $\lambda_{m\acute{a}x}$  y  $\lambda_{m\acute{i}n}$ . Las Figuras 3-4 a 3-7 muestran nuevamente el comportamiento de  $G/RT$  y su derivada con respecto a  $\lambda$ , cuando una especie limita la convergencia.

En este tipo de situaciones, se determina primero cuál es el límite que avanza en la dirección del mínimo,  $\lambda_{base}$ , y cuál es el límite que debe descartarse. Se obtiene el nuevo límite en la dirección del mínimo con una fracción de  $\lambda_{base}$ :  $\lambda'=0.9(\lambda_{base})$ , y con este valor se calcula la derivada de  $G^{total}$ , para asegurarse que es una cota útil. Como en este momento no es posible acotar una zona donde la derivada presente un cambio de signo, entonces se toma el valor de  $\lambda'$  como el valor "óptimo" del tamaño de paso para esta iteración.

Una vez obtenido el valor de  $\lambda_{\text{óptimo}}$  se calcula con la ecuación (3-1) el número de moles de todas las especies para esa iteración,  $N_i^{\text{nueva}}$ .

Conforme se acerca la solución del problema a la composición de equilibrio, el valor de  $\lambda_{\text{óptimo}}$  debe estar muy cerca de la unidad para garantizar que efectivamente se está obteniendo una solución que minimice la energía de Gibbs total del sistema.

En las Tablas siguientes se presentan dos casos de cálculo de equilibrio químico. En el primero, que es relativo a la reformación de gas natural, ninguna especie restringe la minimización (Tabla 3-1). Por el contrario, en el segundo caso, donde se tiene la reducción de óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , el CO presente en la fase gas restringe el valor del tamaño de paso  $\lambda$  (Tabla 3-2).

Tabla 3-1. Valores del parámetro  $\lambda$  en el cálculo de equilibrio de la Reformación de gas natural

iteración	Límite máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ )	Límite mínimo ( $\lambda_{\text{mín}}$ )	Valor "óptimo" de $\lambda$ utilizado	Forma en que se obtuvo $\lambda_{\text{óptimo}}$
0	19.32	-0.1763	15.93	En todos los casos se optimizó, ya que ninguna especie restringe el avance
1	1.591	-1.391	0.940	
2	67.32	-20.33	1.013	
3	$1.2 \times 10^4$	$-3.3 \times 10^3$	1.000	

Tabla 3-2. Valores del parámetro  $\lambda$  en el cálculo de equilibrio de la Reducción del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Iteración	Límite máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ )	Límite mínimo ( $\lambda_{\text{mín}}$ )	Valor "óptimo" de $\lambda$ utilizado	Forma en que se obtuvo $\lambda_{\text{óptimo}}$
0	0.06919	-0.1835	0.0622	$\lambda_{\text{óptimo}}$ es el 90% de $\lambda_{\text{máx}}$
1	0.1638	-0.3412	0.1474	$\lambda_{\text{óptimo}}$ es el 90% de $\lambda_{\text{máx}}$
2	0.2970	-0.3902	0.2673	$\lambda_{\text{óptimo}}$ es el 90% de $\lambda_{\text{máx}}$
3	0.9615	-0.4943	0.8654	$\lambda_{\text{óptimo}}$ es el 90% de $\lambda_{\text{máx}}$
4	18.76	-0.7917	1.5880	Se ha optimizado el valor de $\lambda$
5	22.38	-6.1460	1.0720	Se ha optimizado el valor de $\lambda$
6	$3.96 \times 10^5$	$-2.3 \times 10^2$	1.0020	Se ha optimizado el valor de $\lambda$

En el caso de la reducción de óxido de hierro, la especie que limita hasta la iteración 3 es el CO, ya que tiene una composición pequeña al equilibrio ( $N_{\text{CO}} = 5.4 \times 10^{-4}$ ).

El hecho de que cuando se está cerca del equilibrio, los valores de los límites de  $\lambda$  aumenten considerablemente, es debido a que los números de moles de las especies prácticamente no cambian entre una iteración y otra, y  $\Delta_i$  es pequeña [ver ecuación (3-2)].

Nótese que en ambos casos el valor de  $\lambda_{\text{óptimo}}$  en las últimas iteraciones está muy cercano a la unidad y por lo tanto se han resuelto correctamente los problemas.

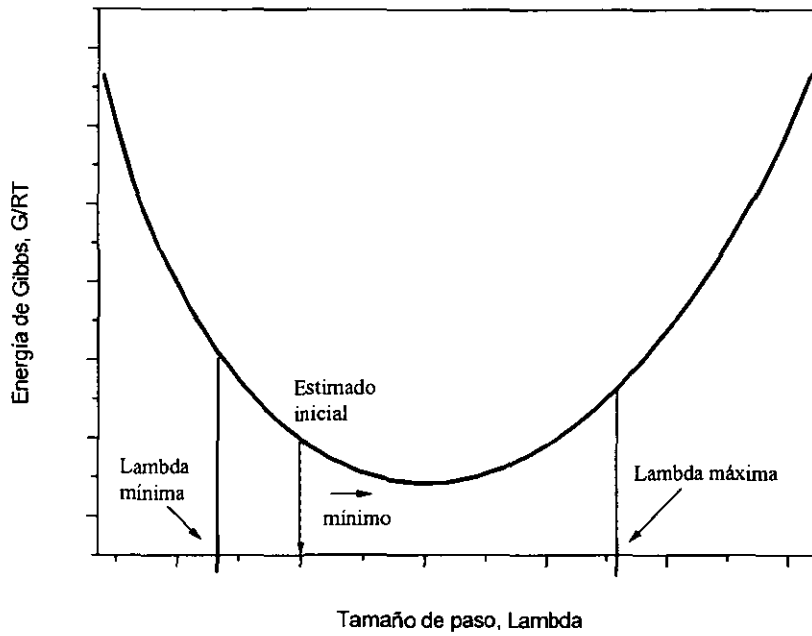


Figura 3-2. Energía de Gibbs ( $G/RT$ ) contra valores de  $\lambda$  dentro de los límites. El valor óptimo de  $\lambda$  se encuentra acotado. La dirección del mínimo es en el sentido de  $\lambda_{máx}$ .

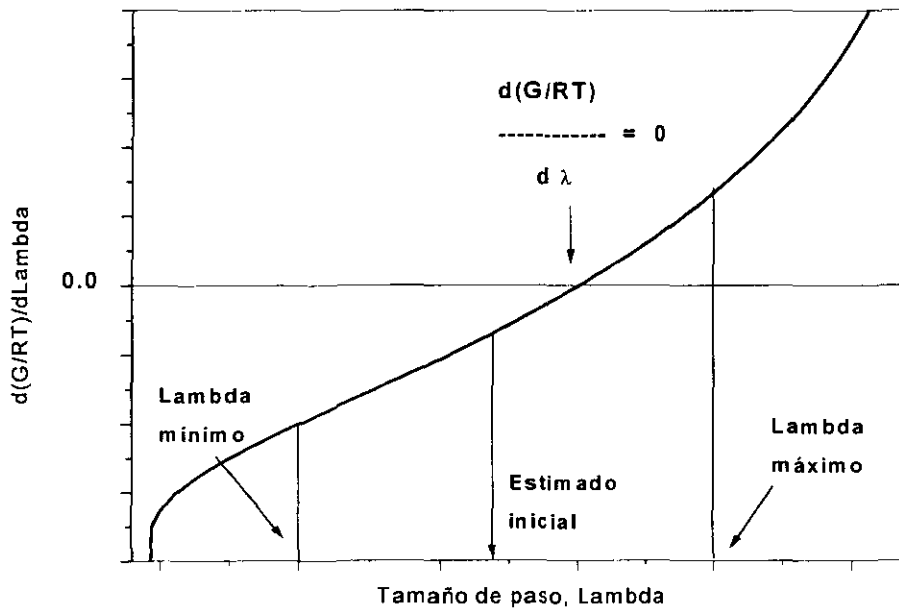


Figura 3-3. Derivada de la energía de Gibbs contra valores de  $\lambda$  dentro de los límites, para el caso presentado en la Figura 3-2.



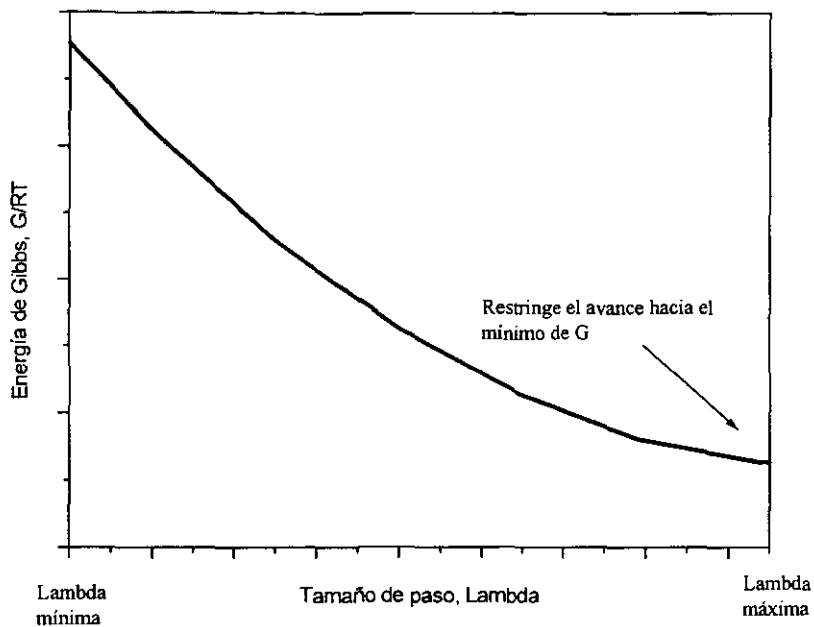


Figura 3-4. Energía de Gibbs ( $G/RT$ ) contra valores de  $\lambda$  dentro de los límites. La minimización se encuentra restringida. El valor de  $\lambda$  óptimo de esta iteración es  $0.9(\lambda_{\text{máx}})$

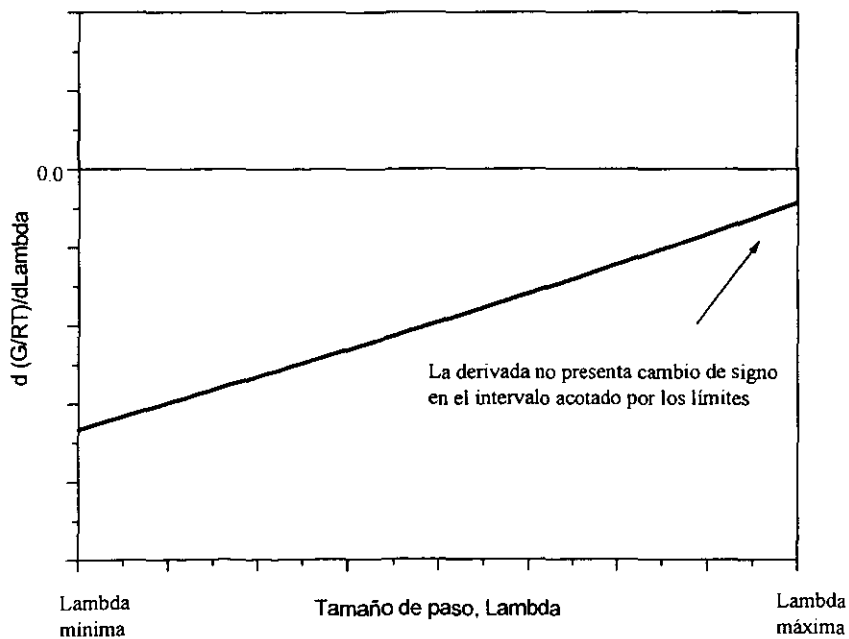


Figura 3.5 Derivada de la energía de Gibbs contra valores de  $\lambda$  dentro de los límites, para el caso presentado en la Figura 3-4.

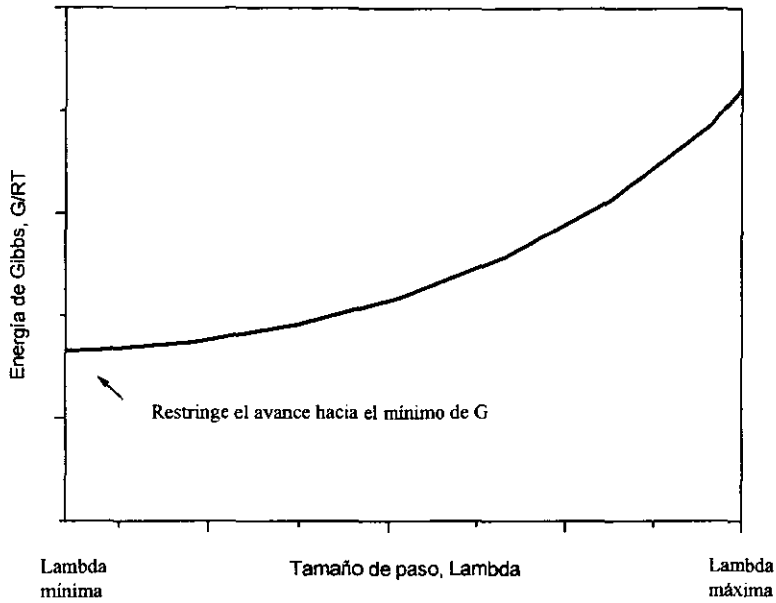


Figura 3-6. Energía de Gibbs ( $G/RT$ ) contra valores de  $\lambda$  dentro de los límites. La minimización se encuentra restringida. El valor de  $\lambda$  óptimo para esta iteración es  $0.9(\lambda_{\min})$ .

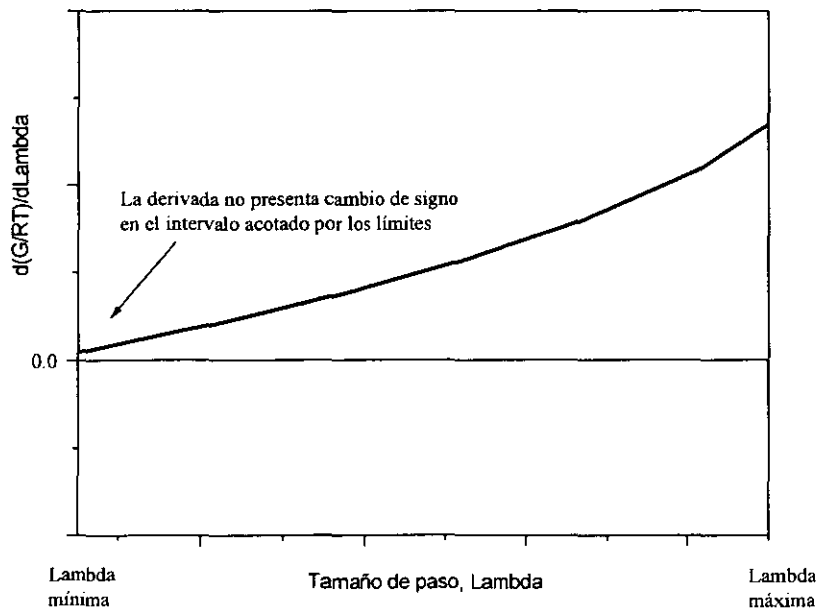
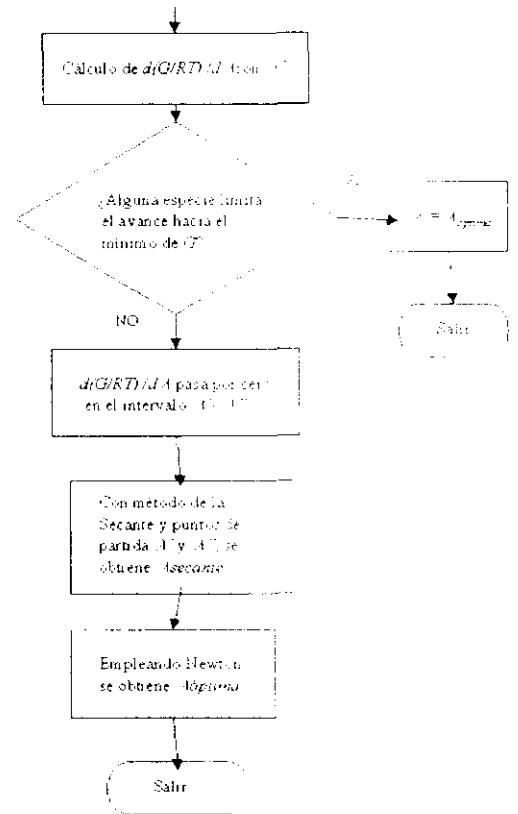
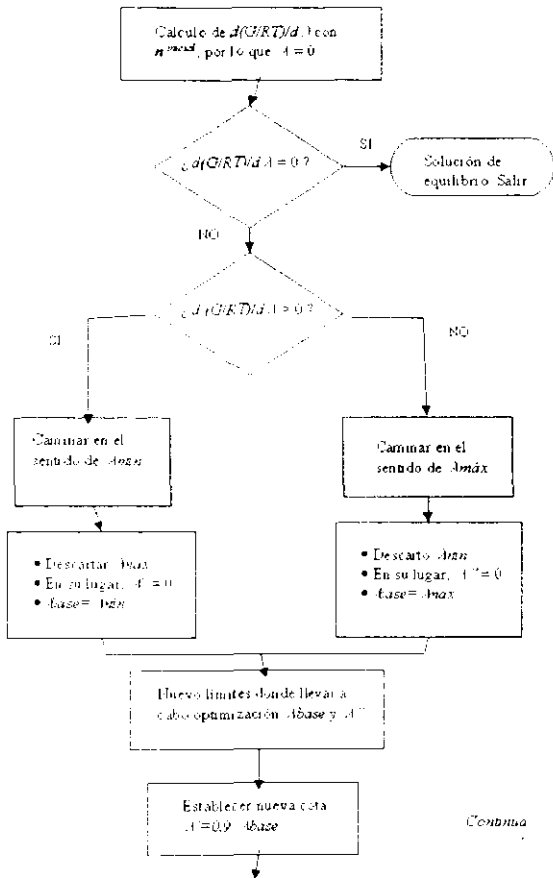


Figura 3-7. Derivada de la energía de Gibbs contra valores de  $\lambda$  dentro de los límites, para el caso presentado en la Figura 3-6.

continua del Algoritmo 3-1



Algoritmo 3-2

### 3.3 Criterios para la detección y eliminación de compuestos que limitan la convergencia al mínimo.

Cuando una especie química presenta de manera sucesiva un número de moles negativo,  $N_i^{inv}$ , como resultado de la solución de las ecuaciones para minimizar  $G^{total}$ , y una composición pequeña al aplicar el valor del tamaño de paso óptimo ocasiona que el valor  $\lambda$  se encuentre limitado en su avance o se haga cada vez más pequeño.

Si la especie en cuestión forma parte de una fase multicomponente, el valor de  $\lambda$  crecerá muy lentamente a través de las iteraciones, y al cabo de un gran número de ellas llegará a la solución de equilibrio.

Por otro lado, si la especie forma una fase sólida pura, pero ésta fase no existe al equilibrio, el valor de  $\lambda$  tenderá a cero conforme transcurran las iteraciones.

Ambos casos, aunque distintos, requieren que la especie que limita el valor de  $\lambda$  sea eliminada, ya sea porque la solución se alcanzará en un número muy grande de iteraciones o porque es imposible converger al equilibrio.

En el caso de especies en fase multicomponente, la eliminación será temporal y una vez encontrada la solución de equilibrio, se reincorporará esta especie a la mezcla con la estrategia de componente traza. Su composición será determinada con ayuda de los *Multiplicadores de Lagrange* correspondientes a cada elemento involucrado en esta especie, que por su composición pequeña se denomina “traza” [ecuación (2-36)].

Para el caso de fases puras, la eliminación es definitiva, ya que esta especie no existe al equilibrio. Se ha mencionado con anterioridad que existe una ecuación que permite verificar si la eliminación fue correcta o no [ecuación (2-35)], y de no ser correcta existe la posibilidad de incluir nuevamente a la especie eliminada dentro de la mezcla. Esto pudiera ocurrir si se está muy lejos de la solución. Sin embargo, la estrategia empleada en este trabajo para la detección de compuestos que tienden a desaparecer, ha mostrado ser muy confiable, de modo de impedir que se eliminen especies inadecuadamente. Esta estrategia se muestra en el Algoritmo 3-3.

A la eliminación de especies temporal o definitiva se les da esencialmente el mismo tratamiento, que es el siguiente:

El primer requisito que debe cumplirse es que el valor de  $\lambda$  no ha sido optimizado, pues su avance hacia el mínimo de  $G^{total}$  se encuentra restringido por alguna especie, y el valor “óptimo” que se emplea es una fracción del límite que indica la dirección hacia el mínimo. A continuación, se detecta al componente que restringe la minimización. Cuando es la primera vez que limita la minimización de  $G^{total}$ , se le coloca una “etiqueta” que indica que es un componente candidato a desaparecer. Esta calidad se renueva en cada iteración donde restringe el camino hacia la solución.

Sin embargo, para que la especie pueda ser eliminada, debe cumplir además con:

- El número de moles de esta especie debe ser menor al número de moles totales del sistema,  $N_T$ , multiplicado por un número arbitrario pequeño:  $1 \times 10^{-10}$ , es decir

$$N_{traza} < (N_T) \times 10^{-10} \quad (3-9)$$

- Tener la “etiqueta” de candidato a desaparecer al menos en la iteración previa.
- El número de iteraciones debe ser por lo menos mayor a dos. Esta condición previene la eliminación prematura de especies, en el caso que al inicio se encuentre muy lejos de la solución.

Si una especie cubre todos estos requisitos, es eliminada. Las especies en fase multicomponente tienen una eliminación temporal. Si la especie es una fase pura, la eliminación es permanente y deben eliminarse también los términos del sistema de ecuaciones del mínimo de  $G^{total}$  relativos a esta especie (es decir, a la matriz formada por estas ecuaciones se le reduce el renglón y la columna correspondientes a la especie a eliminar).

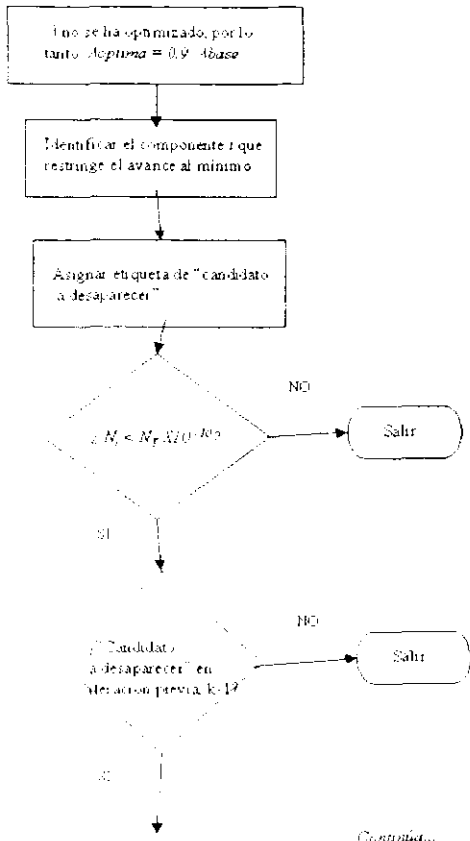
La manera de eliminar una especie de la mezcla es aplicando el valor de  $\lambda$  tal que esta especie tenga un número de moles igual a cero.

$$\lambda_i = \frac{-n_i^{inicial}}{(N_i^{inversión} - n_i^{inicial})} \quad (3-10)$$

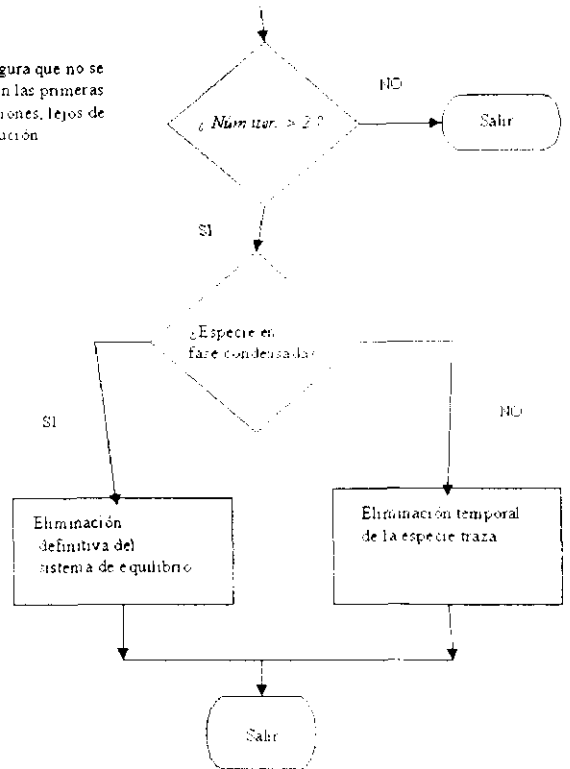
Nótese que esta ecuación es el resultado de aplicar la ecuación (2-34) con  $N_i^{nueva} = 0$  y resolver para  $\lambda_i$ . Este valor de  $\lambda_i$  se aplica en el cálculo del número de moles de las especies restantes, a fin de que los átomos presentes se repartan entre las demás especies y el balance de materia siga cumpliéndose.

Como se mencionó en el capítulo anterior, cuando alguna especie sólida se elimina de manera definitiva, durante todas las iteraciones subsecuentes se realiza una prueba para verificar si esta especie debe estar presente en el equilibrio. Si se cumple la relación (2-35), la especie pura  $m$  debe estar presente en la mezcla.

Para una iteración  $k$



• Asegura que no se esté en las primeras iteraciones, lejos de la solución



Algoritmo 3-3

## CAPÍTULO 4

# MÉTODO ESTEQUIOMÉRICO PARA PROBLEMAS DE EQUILIBRIO CON $\mathcal{F} < 2$

## MÉTODO ESTEQUIOMÉTRICO PARA PROBLEMAS DE EQUILIBRIO CON

$$\mathfrak{F} < 2$$

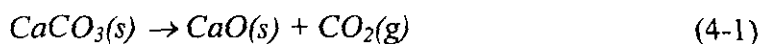
Una gran parte de los problemas de equilibrio químico se diseñan de tal manera que el estado de equilibrio cumple con el Teorema de Duhem<sup>1</sup>. La situación más común consiste en encontrar la composición de un sistema que alcanza el equilibrio, a partir de un estado inicial que contiene una cierta cantidad de reactivos, cuando la temperatura y la presión han sido especificadas.

Se conoce como número de grados de libertad del sistema,  $\mathfrak{F}$ , al número de variables intensivas que deben ser especificadas de manera arbitraria para poder fijar el estado de equilibrio de un sistema.

Cuando el problema de equilibrio a resolver presenta un número de grados de libertad menor a dos, no es posible su resolución empleando la técnica de minimización de White et al. (1958), debido a que la matriz de ecuaciones se vuelve singular. Se pueden distinguir dos tipos de problemas que presentan singularidad en la matriz de coeficientes:

- Cuando la temperatura, presión y composición son tales que dos o más elementos se combinan completamente para formar una sola especie química. En este caso dos renglones de la matriz son iguales o proporcionales entre sí. Este tipo de situación tiene lugar cuando los elementos en cuestión se encuentran en cantidades estequiométricas.
- Cuando un sólido puro está en equilibrio con un vapor.

Para ilustrar este último caso, se presenta la reacción de descomposición de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) [c.f. Balzhiser et al., (1972), pág 577].



Cuando el  $\text{CaCO}_3$  se encuentra mezclado con coque y la temperatura es elevada, se produce monóxido de carbono por medio de la reacción secundaria



Si además se tienen condiciones de alta presión y no existe un compuesto en fase gas cuya composición no se vea afectada por la presencia de reacciones (es decir, un compuesto inerte) para que garantice la existencia de la fase gas, ésta última desaparece y sólo permanecen algunas fases sólidas (ver el equilibrio en la descomposición de  $\text{CaCO}_3$ , Capítulo 5); en este caso, el número de grados de libertad es

---

<sup>1</sup> Que especifica que para cualquier sistema cerrado formado inicialmente por masas de las especies químicas previamente establecidas, el estado de equilibrio está totalmente determinado cuando cualesquiera dos variables independientes se fijan.



$$\begin{aligned}
 \mathcal{F} &= 5 \text{ especies químicas} - 1 \text{ fase multicomponente} \\
 &\quad - 3 \text{ fases sólidas puras} + 2 \\
 &\quad + 2 \text{ reacciones independientes}
 \end{aligned}
 \tag{4-3}$$

$$\mathcal{F} = 1$$

En este caso, para que coexistan todas las fases en equilibrio se puede especificar sólo una variable intensiva, por ejemplo temperatura, y el resto de las variables quedará fijo. Esto es, la coexistencia de todas las fases se dará sólo a una presión. Por lo tanto, si se especifica adicionalmente la presión, entonces por lo menos alguna de las fases no estará presente en el equilibrio.

La razón de esto es que el  $\text{CaCO}_3$  ejerce una presión de descomposición que se encuentra determinada al fijar la temperatura. Por lo tanto se tiene un sólo grado de libertad.

Es posible, sin embargo, resolver este tipo de problemas empleando un Método Estequiométrico. Por ejemplo, para el caso de Descomposición de  $\text{CaCO}_3$ , la composición del estado de equilibrio se calcula de la siguiente manera<sup>2</sup>:

El conjunto de ecuaciones con las que se trabaja en estos casos está conformado por la matriz de átomos y los átomos-mol totales de cada elemento, es decir, por el balance de materia, que es una matriz aumentada

$$b_k = \sum_{i=1}^{N_c} a_{k,i} N_i + \sum_{i=N_s+1}^{N_c+N_s} a_{k,i} N_i \quad k = 1, 2, \dots, N_e \tag{2-17}$$

donde  $N_i$  son las incógnitas a determinar, para conocer la composición de equilibrio.

La alimentación inicial al reactor es: 1 mol de  $\text{CaCO}_3$  y 0.5 mol de C, de donde es posible conocer las cantidades totales de los elementos químicos

1.5 átomos-mol de C  
3 átomos-mol de O  
1 átomo-mol de Ca

Entonces la matriz de átomos aumentada es

Números de moles Elementos	$N_{CO}$	$N_{CO_2}$	$N_{CaCO_3}$	$N_{CaO}$	$N_C$	Átomos-mol totales $b_k$
<i>C</i>	1	1	1	0	1	3/2
<i>O</i>	1	2	3	1	0	3
<i>Ca</i>	0	0	1	1	0	1

<sup>2</sup> El resultado del cálculo de equilibrio de este sistema se encuentra en el problema 5.6, Capítulo 5.

El rango de la matriz<sup>3</sup> de átomos así como el rango de la matriz de átomos aumentada es 3.

Para encontrar el valor de las incógnitas (que son los números de moles de las especies en equilibrio), el primer paso es escalonar la matriz. Esto es, hacer que los elementos de la diagonal principal tengan un valor igual a la unidad, y que todos los elementos arriba y abajo de esta diagonal tomen un valor igual a cero. Para ello se emplean las operaciones elementales que pueden aplicarse a los renglones de una matriz.

La matriz que resulta del escalonamiento es la siguiente

Números de moles Elementos	Átomos-mol totales					$b_k$
	$N_{CO}$	$N_{CO_2}$	$N_{CaCO_3}$	$N_{CaO}$	$N_C$	
$C$	1	0	0	0	2	1
$O$	0	1	0	-1	-1	-1/2
$Ca$	0	0	1	1	0	1

Como el rango de la matriz es igual a 3 (que es igual en este caso al número de elementos presentes), solo es posible escalonar tres renglones. Para conocer el valor de todas las incógnitas, que son 5, debe procederse de la siguiente forma con el resultado de la matriz escalonada.

Si el rango de la matriz de coeficientes en un conjunto de ecuaciones algebraicas lineales simultáneas es  $\mathcal{R}$  y es el mismo que el rango de la matriz aumentada y, si  $N_c+N_s$  es el número de incógnitas, entonces los valores de  $N_c+N_s-\mathcal{R}$  de las incógnitas pueden ser asignados de manera arbitraria, y las  $\mathcal{R}$  incógnitas restantes estarán determinadas de manera única, considerando que la matriz de coeficientes de las  $\mathcal{R}$  incógnitas restantes tiene rango  $\mathcal{R}$ . (ver Apéndice D)

De acuerdo con lo anterior, las variables a las que serán asignados valores arbitrarios se conocen como "parámetros", y en nuestro ejemplo corresponden a los números de moles de las especies  $CaO$  y  $C$ , que se llamarán  $\sigma$  y  $\tau$  en las ecuaciones subsecuentes, respectivamente. La composición de las demás especies es función de estos parámetros.

Para conocer la distribución al equilibrio, es necesario optimizar los parámetros de modo que se minimice la energía de Gibbs. La representación paramétrica del sistema de ecuaciones resultado del escalonamiento es:

<sup>3</sup> Se conoce como rango de la matriz al orden del determinante mayor que puede formarse con las columnas y renglones de esta matriz, y cuyo valor es distinto de cero. Amundson, N.R., *Mathematical Methods in Chemical Engineering*, Vol. 1 Matrices and their applications, 1962.

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \sigma \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \tau \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4-4)$$

donde  $\mathbf{N}$  es el vector  $(N_{CO}, N_{CO_2}, N_{CaCO_3}, N_{CaO}, N_C)^T$ .

Para mayor claridad, estas ecuaciones paramétricas se escriben en forma de balance de materia por componente de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} N_{CO} &= 1 + 0\sigma - 2\tau \\ N_{CO_2} &= -1/2 + \sigma + \tau \\ N_{CaCO_3} &= 1 - \sigma + 0\tau \\ N_{CaO} &= 0 + \sigma + 0\tau \\ N_C &= 0 - 0\sigma + \tau \end{aligned} \quad (4-5)$$

Los parámetros a optimizar son  $\sigma$ , que corresponde al número de moles de CaO, y  $\tau$ , que es el número de moles de C. Estos parámetros funcionan como una especie de “coordenadas o avances de reacción”. Es por esto que este método es parecido a los métodos estequiométricos.

Como se ha mencionado antes, en el equilibrio, la energía de Gibbs,  $G^{total}$ , es mínima y las derivadas parciales con respecto a los parámetros  $\sigma$  y  $\tau$  son iguales a cero.

El algoritmo que se implantó en este trabajo consiste en optimizar un parámetro a la vez, manteniendo constantes el resto de ellos. Una vez que se ha optimizado la función  $G$  con respecto a cada uno de los parámetros, se comprueba si no han cambiado más allá de una tolerancia con respecto a la iteración anterior. En caso contrario se procede a una nueva iteración y se efectúa la optimización con respecto a cada uno de los parámetros hasta llegar a la convergencia.

En la optimización de cada parámetro se utiliza el método de Newton para determinar los valores óptimos de los parámetros, a partir de un estimado inicial.

$$Parámetro^{nuevo} = Parámetro^{anterior} - \frac{d(G_{RT})/dParámetro}{d^2(G_{RT})/dParámetro^2} \quad (4-7)$$

Para el ejemplo que nos ocupa, se fija el valor del parámetro,  $\tau=0$ , y se acota la región de los valores permitidos para el parámetro  $\sigma$ . La restricción que debe cumplirse es que las moles de cualquier especie deben ser positivas o cero,  $N_i \geq 0 (i = 1, \dots, Nc + Ns)$ .

Los balances de materia en función de los parámetros  $\sigma$  y  $\tau$  son empleados para acotar,

tomando en cuenta la restricción antes mencionada.

De entre todas las ecuaciones de balance de materia, se consideran sólo en las que interviene  $\sigma$ . Con ellas se establecen las siguientes desigualdades

$$\begin{aligned} 0 \leq -\frac{1}{2} + \sigma + \tau, & \Rightarrow \sigma \geq \frac{1}{2} \\ 0 \leq 1 - \sigma, & \Rightarrow \sigma \leq 1 \\ 0 \leq \sigma, & \Rightarrow \sigma \geq 0 \end{aligned} \quad (4-8)$$

En consecuencia, las cotas de  $\sigma$  son  $\frac{1}{2} \leq \sigma \leq 1$ , pues son los valores que puede tomar  $\sigma$  de modo que todas las especies tengan un número de moles mayor o igual a cero.

Obsérvese que si  $\sigma$  toma exactamente el valor de una de sus cotas, alguna especie desaparecerá.

Comenzando con un valor de  $\sigma$  dentro de estos límites, se aplica el método de Newton para obtener un valor mejorado de  $\sigma$

$$\sigma^{nuevo} = \sigma^{anterior} - \frac{d(G_{RT})/d\sigma}{d^2(G_{RT})/d\sigma^2} \quad (4-9)$$

La primera y segunda derivadas se obtienen a partir de la función de Gibbs, donde se han substituido los valores de los números de moles de las especies en función de  $\sigma$  y  $\tau$ .

Una vez que se ha encontrado el mejor valor para el primer parámetro, éste queda fijo y a continuación se acota el segundo parámetro:  $\tau$

$$\begin{aligned} 0 \leq 1 - 2\tau, & \Rightarrow \tau \leq \frac{1}{2} \\ 0 \leq -\frac{1}{2} + \sigma + \tau, & \Rightarrow \tau \geq \frac{1}{2} - \sigma \\ 0 \leq \tau, & \Rightarrow \tau \geq 0 \end{aligned} \quad (4-10)$$

Por consiguiente, las cotas de  $\tau$  son  $\text{máx}(0, \frac{1}{2} - \sigma) \leq \tau \leq \frac{1}{2}$ .

El valor de  $\tau$  se optimiza de manera análoga

$$\tau^{nueva} = \tau^{anterior} - \frac{d(G_{RT})/d\tau}{d^2(G_{RT})/d\tau^2} \quad (4-11)$$

Este procedimiento se repite hasta que en iteraciones sucesivas, los valores de los parámetros  $\sigma$  y  $\tau$  no varían con respecto a una tolerancia establecida.

De acuerdo a las condiciones de  $T$ ,  $P$  y composición inicial, puede suceder que una o varias especies no estén al equilibrio. Si este es el caso, las especies deben desaparecer de la

mezcla o permanecer como componentes traza. En esta situación, los parámetros tomarán los valores de algunas de las cotas, una vez que los componentes en cuestión cumplan con los requisitos de una especie de composición pequeña mencionados en el Capítulo 3 de este trabajo.

# **CAPÍTULO 5**

## **PROBLEMAS DE EQUILIBRIO QUÍMICO**

## PROBLEMAS DE EQUILIBRIO QUÍMICO

*Detalles empleados en su resolución y análisis de los resultados obtenidos.*

Se presenta una variedad de ejemplos de equilibrio químico que han sido resueltos empleando los programas *EQUIL*, si se ha calculado la fase gas con la aproximación de gas ideal, y *EQREAL*, cuando se considera comportamiento de gas real.

El análisis de los resultados obtenidos se realizó por dos vías:

(1) Inspección y comparación de la composición de equilibrio con respecto a la reportada en la fuente de donde fue tomado cada problema.

(2) Cálculo de las constantes de equilibrio en función de los potenciales químicos de componente puro a  $T$  y  $P^0$ ,  $K=f(\mu_i^0)$ , y en función de la actividad de las especies,  $K=f(\hat{a}_i)$ .

### 5.1 REFORMACIÓN DE GAS NATURAL

El gas natural que acompaña al petróleo en los yacimientos contiene esencialmente metano y, en menor proporción, el resto de los hidrocarburos gaseosos. Al reaccionar con vapor de agua a altas temperaturas se genera hidrógeno, mismo que puede emplearse, por ejemplo, para la obtención de amoníaco por medio de la reacción de Haber.

*Problema: Calcular las composiciones de equilibrio a 1000 K y 1 bar del sistema en fase gas que contiene las siguientes especies: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. En el estado inicial, sin reaccionar, se encuentran presentes 2 moles de CH<sub>4</sub> y 3 moles de H<sub>2</sub>O. [cf. Smith et al.(1996), pág 602].*

Como se mencionó en el Capítulo 1, el algoritmo de minimización requiere que las especies esperadas en el equilibrio tengan un valor de moles iniciales distinto de cero, pues si una especie se alimenta con un número de moles igual a cero, permanecerá siempre con este valor.

De la alimentación inicial establecida por el enunciado del problema se tienen las siguientes cantidades de átomos-mol de los elementos presentes:

2 átomos-mol de C  
14 átomos-mol de H  
3 átomos-mol de O

Estas cantidades deben dividirse entre todas las especies esperadas al equilibrio. El resultado adoptado como valores iniciales de los números de moles para las especies de este problema se muestra en la tercera columna de la Tabla 5-1. En esta misma Tabla se

incluyen los valores de los potenciales químicos de las especies calculados a  $T=1000$  K y  $P^o=1$  atm.

**Tabla 5-1.**

Especies esperadas al equilibrio	Composición inicial del enunciado del problema (mol)	Composición inicial empleada en el algoritmo (mol)	Potencial Químico de la especie $i$ pura, $\mu_i^o$ , (J/mol)
CH <sub>4</sub> (g)	2.0	1.98	-17630.41
H <sub>2</sub> O (g)	3.0	2.97	-251696.3
CO (g)	0.0	0.01	-215696.6
CO <sub>2</sub> (g)	0.0	0.01	-418605.6
H <sub>2</sub> (g)	0.0	0.07	-14854.43

Por la alta temperatura y baja presión del sistema, se considera que los gases se comportan como gases ideales.

La secuencia de cálculo para este caso de equilibrio se presenta en la Tabla 5-2. Para cada iteración se muestra el valor del tamaño de paso utilizado,  $\lambda$ , los números de moles de las especies y el valor de  $G/RT$  de la mezcla.

**Tabla 5-2. Secuencia de cálculo en la reformación de gas natural**

iter.	$\lambda$	Composición (mol)					$G/RT$
		CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
inicial		1.98	2.97	0.01	0.01	0.07	-85.98013
0	15.93	0.347712	0.609067	0.913644	0.738644	5.695509	-96.25082
1	0.940	0.166917	0.864755	1.530922	0.302161	5.801412	-96.73015
2	1.013	0.175234	0.877621	1.52715	0.297613	5.77191	-96.73054
3	1.000	0.175273	0.877569	1.52702	0.297704	5.77188	-96.73054

En la iteración cero, el algoritmo adopta un valor grande para el tamaño de paso,  $\lambda=15.93$ , lo que le permite caminar rápidamente en la dirección del mínimo de la energía de Gibbs (valores grandes de  $\lambda$  aceleran la convergencia mientras que valores pequeños la “amortiguan”).

En iteraciones posteriores, el valor de  $\lambda$  oscila alrededor de la unidad, para finalmente alcanzarlo. Cuando se está cerca de la solución, el valor de  $\lambda$  tiende a 1, lo cual es una condición indispensable que garantiza que se ha convergido. Para una iteración cualquiera, la aplicación de  $\lambda$  se muestra en la ecuación (2-30)

$$N_i^{nueva} = n_i^{inicial} + \lambda (N_i^{inversión} - n_i^{inicial}) \quad (2-30)$$

donde  $N_i^{nueva}$  se refiere al número de moles de la especie  $i$  obtenido aplicando el valor óptimo de  $\lambda$ ,  $n_i^{inicial}$  es el número inicial de moles,  $N_i^{inversión}$  es el valor obtenido de la resolución del sistema de ecuaciones para converger al mínimo (resolución que se lleva a cabo invirtiendo la matriz formada por estas ecuaciones).



Ahora bien, si el valor de  $\lambda$  es igual a 1, quiere decir que  $N_i^{nueva} = N_i^{inversión}$ , y por lo tanto se ha llegado a la solución de equilibrio.

La optimización del parámetro  $\lambda$  que lleva a cabo el algoritmo *EQUIL* permite converger a la solución de equilibrio en pocas iteraciones. Si este parámetro no se optimiza, y se utilizan los números de moles obtenidos al invertir la matriz de ecuaciones ( $N_i^{inv}$ ) como alimentación en la iteración siguiente, el número de iteraciones crece, lo cual resulta inconveniente. A manera de ejemplo véase la secuencia 2 de cálculo de la Tabla 5-3.

**Tabla 5-3. Secuencia 2 de cálculo en la reformación de gas natural**

iter.	$\lambda$	Composición (mol)					G/RT
		CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
inicial		1.98	2.97	0.01	0.01	0.07	-85.98013
0	1.0	1.877527	2.821784	0.066729	0.055743	0.423161	-87.76680
1	1.0	1.475017	2.268848	0.318814	0.206169	1.781118	-91.94032
2	1.0	0.588722	1.179745	1.002300	0.408978	4.642810	-96.18487
3	1.0	0.099474	0.794300	1.595352	0.305174	6.006753	-96.70201
4	1.0	0.159842	0.864478	1.544795	0.295364	5.815839	-96.72952
5	1.0	0.174789	0.877156	1.527577	0.297634	5.773266	-96.73054
6	1.0	0.175273	0.877569	1.527024	0.297704	5.771886	-96.73054
7	1.0	0.175273	0.877569	1.527023	0.297704	5.771885	-96.73054

Debe observarse que se obtiene la misma respuesta de equilibrio.

En la Tabla 5-4 se encuentra la comparación entre los resultados obtenidos por el programa *EQUIL* y los reportados por Smith et al. (1996).

**Tabla 5-4. Comparación de resultados en la reformación de gas natural**

Especie	Estimado inicial (fracción mol)	Composición de equilibrio (fracción mol)	
		Smith et al.	<i>EQUIL</i>
CH <sub>4</sub>	0.392857	0.0196	0.0203
H <sub>2</sub> O	0.589286	0.0980	0.1015
CO	0.001984	0.1743	0.1765
CO <sub>2</sub>	0.001984	0.0371	0.0344
H <sub>2</sub>	0.013889	0.6710	0.6673

La composición al equilibrio reportada por Smith et al. y la determinada por el algoritmo *EQUIL* son muy parecidas. Las diferencias que se observan se deben a que se han empleado propiedades físicas y termodinámicas provenientes de distintas fuentes de datos.

Para corroborar que efectivamente se obtuvo la solución de equilibrio, se determinó el valor de las constantes de equilibrio para las reacciones linealmente independientes que representan al sistema



Las constantes de equilibrio se determinan con la ecuación (1-27)

$$K_j = \exp \left( - \frac{\sum_i v_{i,j} \mu_i^0}{RT} \right) \quad (1-27)$$

donde  $K_j$  es la constante de equilibrio de la reacción  $j$  a la temperatura  $T$  del sistema,  $i$  representa a las especies participantes en la reacción  $j$ ,  $v_{i,j}$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$  en la reacción  $j$ , y  $\mu_i^0$  es el potencial químico de la especie pura  $i$  a la temperatura  $T$  y presión de referencia  $P^0 = 1$  atm, cuyos valores están en la Tabla 5-1.

Los valores de las constantes de equilibrio obtenidos aplicando la ecuación (1-27) a las dos reacciones independientes son  $K_1 = 27.45$  y  $K_2 = 1.46$ .

También es posible determinar el valor de las constantes de equilibrio empleando la expresión del método tradicional o estequiométrico.

$$K_j = \prod_{i=1}^{N_c} (\hat{a}_{i,j})^{v_{i,j}} \quad (1-27)$$

donde el valor de la constante de equilibrio es función de las actividades,  $\hat{a}_{i,j}$ , de las  $N_c$  especies participantes.

Se suprimirá el subíndice  $j$ , aunque es claro que éste distingue a las cantidades que intervienen en la reacción denominada  $j$ .

La actividad de la especie  $i$  se define como  $a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$ , donde

$$\hat{f}_i = P y_i \phi_i \quad (1-31)$$

En la resolución de este ejemplo se ha considerado en la fase gas comportamiento de gas ideal, dadas las condiciones de  $T$  y  $P$ . Por lo tanto los coeficientes de fugacidad de todas las especies,  $\hat{\phi}_i$ , toman el valor de la unidad.

Para un gas ideal en el estado estándar, la fugacidad como componente puro es igual a su presión, por lo que  $f_i^0 = P^0$ , y  $P^0$  es la presión de referencia cuyo valor es igual a 1 atm. Con lo anterior la actividad de la especie  $i$  es

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{1 \text{ atm}} = P y_i \quad (5-3)$$

donde  $P$  debe darse en atm.

Entonces la expresión de la constante de equilibrio (1-27) se transforma en

$$K_j = \prod_{i=1}^{N_c} (P y_i)^{v_{i,j}} \quad (5-4)$$

En la reformación de gas natural se tienen las siguientes expresiones para las dos reacciones independientes [ecuaciones (5-1) y (5-2)]

$$K_1 = P^2 \frac{y_{CO} (y_{H_2})^3}{y_{CH_4} y_{H_2O}} \quad (5-5)$$

$$K_2 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} \quad (5-6)$$

Sustituyendo los valores de la composición de equilibrio y la presión  $P$  en atm, en estas expresiones se obtiene que  $K_1 = 27.45$  y  $K_2 = 1.46$ , lo cual concuerda perfectamente con los valores de las constantes de equilibrio obtenidos anteriormente, y garantiza que la solución encontrada es el equilibrio a  $T$  y  $P$ .

Con la finalidad de validar el desempeño del algoritmo para cálculo de equilibrio químico utilizado en este trabajo de tesis, se realizó la determinación del equilibrio para el ejemplo de reformación utilizando el Simulador de Procesos ASPEN PLUS versión 9.3, y específicamente el módulo de cálculo de equilibrio denominado Reactor *RGIBBS*, que emplea la minimización de la energía de Gibbs del sistema. Presumiblemente, *RGIBBS* utiliza el mismo algoritmo de White et al. (1958)<sup>1</sup>.

Todos los compuestos involucrados en este ejemplo, así como sus propiedades físicas, termodinámicas y composición atómica, se encuentran en los bancos de datos contenidos en el Simulador.

Para llevar a cabo el cálculo fue necesario proporcionar al Simulador las siguientes especificaciones: especies esperadas al equilibrio (primera columna, Tabla 5-1), composición inicial de las mismas (tercera columna, Tabla 5-1), condiciones de  $T$  y  $P$ , módulo de cálculo a utilizar (*RGIBBS*) y modelo para el cálculo de propiedades termodinámicas (Gas ideal).

<sup>1</sup> Gautam y Seider en su serie de cuatro artículos sobre equilibrio químico (AIChE J. Vol. 25, No. 6, 1979 y Vol. 27, No. 3, 1981) incluyen las siguientes referencias:

- (1) Evans, *Functional specifications of ASPEN*, prepared for U.S. Dept. of Energy Fossil Energy Prog. under Contract No. E(49-18)-2295 Task No. 9 (December 12, 1977).
- (2) GIBBS, *ASPEN Technical Documentation*, ASPEN Project, Dept. of Chem. Eng., M.I.T., 1979.
- (3) Evans et al., "ASPEN: An Advanced System for Process Engineering".

No es posible conocer los detalles de cálculo del Simulador de Procesos, sin embargo se puede desplegar la secuencia de composición de las especies a lo largo de las iteraciones (Tabla 5-5).

**Tabla 5-5. Secuencia de cálculo de ASPEN PLUS para la reformación de gas natural**

iter	Composición (mol)				
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
inicial	1.98	2.97	0.01	0.01	0.07
1	1.8773	2.8209	6.63X10 <sup>-2</sup>	5.63X10 <sup>-2</sup>	0.4244
2	1.4732	2.2617	0.3151	0.2115	1.7916
3	0.5843	1.1552	0.9865	0.4290	4.6760
4	0.1985	0.8486	1.4515	0.3498	5.7542
5	0.1775	0.8550	1.4999	0.3224	5.7898
6	0.1762	0.8557	1.5032	0.3204	5.7917
7	0.1761	0.8558	1.5035	0.3202	5.7919
8	0.1761	0.8558	1.5036	0.3202	5.7919

El número de iteraciones que consume ASPEN PLUS es mayor al consumido por *EQUIL*. En el historial puede verse que el cambio en el número de moles entre una iteración y otra es pequeño, lo que lleva a pensar que el tamaño de paso,  $\lambda$ , que emplea tiene un valor “conservador” cercano o igual a 1, que no se optimiza a lo largo de las iteraciones. Lo anterior suponiendo que emplea la misma estrategia de minimización.

Con toda seguridad las propiedades físicas y termodinámicas contenidas en el banco de datos del Simulador difieren ligeramente de las utilizadas por *EQUIL* y por Smith et al. (1958), por lo que la composición de equilibrio que arroja ASPEN (resultado de la iteración 8, Tabla 5-5) no es idéntica, sino parecida a los valores reportados por Smith et al. y a los obtenidos con *EQUIL*.

## 5.2 REFORMACIÓN DE GAS NATURAL EN PRESENCIA DE UN INERTE: N<sub>2</sub>

Este problema de equilibrio fue presentado y resuelto por White y Seider (1979), empleando la técnica de minimización de White et al., misma que se utiliza en este trabajo de tesis.

*El problema a resolver es la reformación de gas natural (parecida al caso anterior) incluyendo además nitrógeno que funge como inerte. El equilibrio tiene lugar a 1067 K y 1.235 MPa (12.2 atm). [White III y Seider (1981), págs. 470-471].*

En la Tabla 5-6 se encuentran las especies esperadas al equilibrio, así como la composición inicial adecuada para el algoritmo, y los valores de los potenciales químicos calculados a la temperatura  $T$  del sistema y presión de referencia  $P^\circ$ .

**Tabla 5-6. Especies involucradas en la reform. de gas natural**

<i>Especie</i>	<i>Composición inicial (mol)</i>	<i>Potencial Químico de especie i pura <math>\mu_i^\circ</math>, (J/mol)</i>
CH <sub>4</sub> (g)	15.14	-16521.99
H <sub>2</sub> O (g)	84.07	-215769.3
CO (g)	0.01	-224265.6
CO <sub>2</sub> (g)	0.01	-422627.3
H <sub>2</sub> (g)	0.2	-17302.43
N <sub>2</sub> (g)	0.59	-17634.24

Los resultados obtenidos tanto por White et al. como por *EQUIL* son prácticamente iguales (ver Tabla 5-7).

**Tabla 5-7. Comparación de resultados en la reformación de gas natural con N<sub>2</sub>**

<i>EQUIL</i>		<i>White y Seider</i>	
<i>Especie</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>	<i>Especie</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>
CH <sub>4</sub>	0.876	CH <sub>4</sub>	0.875
H <sub>2</sub> O	62.006	H <sub>2</sub> O	61.821
CO	6.474	CO	6.282
CO <sub>2</sub>	7.810	CO <sub>2</sub>	7.983
H <sub>2</sub>	50.792	H <sub>2</sub>	50.980
N <sub>2</sub>	0.590	N <sub>2</sub>	0.590

La pequeña diferencia que existe se debe a que las propiedades tanto físicas ( $C_p$  de los compuestos), como termodinámicas  $\Delta G_f^\circ$ ,  $\Delta H_f^\circ$  - provienen de distintas fuentes de datos.

Debe notarse que los átomos de N presentes en la mezcla inicial no forman parte de ningún compuesto, a excepción del N<sub>2</sub>(g), y no es posible arreglar de algún otro modo estos átomos. Por lo tanto, tal como ocurre físicamente, la misma cantidad de N<sub>2</sub> que entra al reactor ( $N_{N_2}^\circ$ ) sale con los productos ( $N_{N_2}$ ), es decir,  $N_{N_2} = N_{N_2}^\circ$ .

El algoritmo *EQUIL* resuelve el problema en un número menor de iteraciones (ver la Tabla 5-8), debido probablemente a la optimización del tamaño de paso que se ha implementado. Los autores de este ejemplo no proporcionan detalles al respecto.

**Tabla 5-8. Secuencia de cálculo de la reformación de gas natural en presencia de N<sub>2</sub>**

<i>EQUIL</i>			<i>White y Seider</i>	
<i>iter.</i>	$\lambda$	<i>G/RT</i>	<i>iter.</i>	<i>G/RT</i>
<i>inicial</i>		-1872.667	<i>inicial</i>	-1871.0760
0	52.99	-1964.981	0	-1871.0762
1	0.8486	-1965.262	1	-1876.4287
2	0.9985	-1965.263	2	-1897.3813
3	1.0000	-1965.263	3	-1936.6702
			4	-1962.7549
			5	-1963.1887
			6	-1963.1982
			7	-1963.1983
			8	-1963.1983
			9	-1963.1983

Las expresiones de las constantes de equilibrio en función de la actividad de los compuestos son idénticas al caso anterior. A  $T=1067$  K, los valores de estas constantes empleando los resultados del algoritmo *EQUIL* (Tabla 5-7) son

$$K_1 = P^2 \frac{y_{CO} (y_{H_2})^3}{y_{CH_4} y_{H_2O}} = 140.66 \quad (5-7)$$

$$K_2 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = 0.988 \quad (5-8)$$

Nuevamente existe concordancia en la respuesta de equilibrio, pues las constantes calculadas con la ecuación (1-27) [ver ejemplo anterior], utilizando los potenciales químicos de la Tabla 5-6, presentan los mismos valores:  $K_1=140.7$ ,  $K_2=0.988$

Este problema de equilibrio también fue calculado empleando el Simulador ASPEN PLUS. Se emplearon 9 iteraciones y los resultados al equilibrio se presentan en la Tabla 5-9.

**Tabla 5-9. Secuencia de cálculo de ASPEN PLUS para la reformación de gas natural en presencia de N<sub>2</sub>**

<i>iter</i>	<i>Composición (mol)</i>					
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
<i>inicial</i>	15.14	84.07	0.01	0.01	0.2	0.59
1	14.8823	83.6755	0.1308	0.1468	1.1098	0.59
2	13.5167	81.5914	0.7780	0.8652	5.9251	0.59
3	8.9824	74.7315	2.9867	3.1908	21.8536	0.59
4	1.5070	63.5167	6.7225	6.9303	48.0191	0.59
5	0.8763	61.8910	6.3582	7.9253	50.9061	0.59
6	0.8507	61.6328	6.1513	8.1579	51.2155	0.59
7	0.8481	61.6073	6.1310	8.1808	51.2463	0.59
8	0.8478	61.6047	6.1290	8.1830	51.2494	0.59
9	0.8478	61.6045	6.1288	8.1833	51.2498	0.59

La composición obtenida por ASPEN es muy parecida a las mostradas en la Tabla 5-7, por lo que corresponde al mismo estado de equilibrio.

Los dos ejemplos de reformación de gas natural presentados anteriormente son problemas relativamente sencillos de resolver, pues no contienen ninguna especie que presente una composición pequeña al equilibrio o que no se encuentre en la mezcla final.

Se presentan a continuación otros ejemplos que tienen mayor grado de dificultad en su resolución.

### 3) DESCOMPOSICIÓN DE ETANO

*Se lleva a cabo la reacción de descomposición de etano con vapor para producir hidrógeno, el cual será recuperado en una etapa posterior del proceso. El etano y el vapor de agua se mezclan sobre un catalizador a 1000 K y 1 atm. La alimentación contiene 4 moles de agua por mol de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Considerando que no se deposita nada de carbón, determine la composición de equilibrio de la mezcla efluente. Sólo los siguientes componentes están presentes en la corriente de salida CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. [Balzhiser et al. (1972), pág. 513].*

La composición inicial (donde todas las especies tienen un número de moles mayor que cero) y los valores de los potenciales químicos utilizados en este ejemplo se presentan en la Tabla 5-10.

**Tabla 5-10.**

Especies	Composición inicial (mol)	Potencial Químico de especie <i>i</i> pura $\mu_i^\circ$ , (J/mol)
CH <sub>4</sub> (g)	0.001	-17630.41
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	0.001	74494.16
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	0.001	141054.20
CO <sub>2</sub> (g)	0.993	-418605.20
CO(g)	1.000	-215696.60
H <sub>2</sub> (g)	5.992	-14854.43
H <sub>2</sub> O(g)	1.000	-215696.30
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	0.001	50775.86
O <sub>2</sub> (g)	0.007	-15761.41

Este problema de equilibrio en fase gas por a sus condiciones de *T* y *P* también puede considerarse con comportamiento de gas ideal.

Balzhiser et al. presentan este ejemplo, al cual el algoritmo *EQUIL* da solución en menor número de iteraciones (Balzhiser 17 iteraciones, *EQUIL* 15 iteraciones), llegando

prácticamente al mismo resultado (ver Tabla 5-11).

**Tabla 5-11. Comparación de resultados en la descomposición de etano**

Especie	Estimado inicial (mol)	Composición de equilibrio (mol)	
		Balzhiser et al..	EQUIL
CH <sub>4</sub>	0.001	0.664564 X10 <sup>-1</sup>	0.684027 X10 <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.001	0.941102 X10 <sup>-7</sup>	0.965478 X10 <sup>-7</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.001	0.315152 X10 <sup>-9</sup>	0.320613 X10 <sup>-9</sup>
CO <sub>2</sub>	0.993	0.544917	0.524033
CO	1.000	1.388860	1.407560
H <sub>2</sub>	5.992	5.345546	5.318820
H <sub>2</sub> O	1.000	1.52154	1.544370
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.001	0.157207 X10 <sup>-6</sup>	0.168227 X10 <sup>-6</sup>
O <sub>2</sub>	0.007	3.7041 X10 <sup>-21</sup>	5.12 X10 <sup>-21</sup>

En este ejemplo se tienen cuatro especies: eteno, acetileno, etano y oxígeno, cuya composición al equilibrio es pequeña, inclusive, el de menor composición, O<sub>2</sub>, podría muy bien descartarse de la mezcla de reacción ( $y_{O_2} \approx 10^{-22}$ ). Esta característica provoca que el cálculo se vuelva lento, debido a que existen especies que restringen los límites de  $\lambda$ , y por lo tanto al valor óptimo de  $\lambda$ . Véase la secuencia de cálculo de la Tabla 5-12.

**Tabla 5-12. Secuencia de cálculo de equilibrio en la descomposición de etano**

iter.	$\lambda$	G/RT	Especie que limita
0	0.0219	-121.9547	O <sub>2</sub>
1	0.0228	-122.0012	O <sub>2</sub>
2	0.0242	-122.0244	O <sub>2</sub>
3	0.0258	-122.0449	O <sub>2</sub>
4	0.0277	-122.0647	O <sub>2</sub>
5	0.0298	-122.0844	O <sub>2</sub>
6	0.0322	-122.1041	O <sub>2</sub>
7	0.0777	-122.1488	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
8	0.0967	-122.1930	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
9	0.1283	-122.2408	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
10	0.1901	-122.2948	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
11	0.3427	-122.3576	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
12	1.138	-122.4215	
13	1.232	-122.4309	
14	1.000	-122.4310	

*se elimina temporalmente*

A lo largo del cálculo, tres especies limitan en el siguiente orden: oxígeno, acetileno, eteno; y los valores de  $\lambda$  y G/RT, sobre todo cuando limita el oxígeno, son prácticamente constantes a lo largo de las iteraciones.

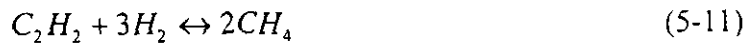
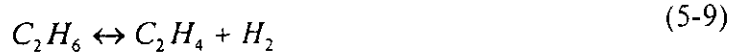
Balzhiser et al. deciden mantener al O<sub>2</sub> dentro de la mezcla de reacción durante todas las iteraciones, mientras que este trabajo opta por darle tratamiento de componente traza y



eliminarlo temporalmente (a partir de la iteración 6), cuando su composición alcanza un valor arbitrario pequeño (menor a  $N_T \times 10^{-10}$ , donde  $N_T$  son las moles totales del sistema); y una vez que se ha convergido, se calcula su composición empleando para ello la ecuación (2-33), que permite determinar la composición de especies traza (ver Capítulo 3).

$$N_{\text{traza}} = N_T \exp\left(\pi_k a_{k,\text{traza}} - \frac{\mu_{\text{traza}}^0}{RT}\right) \quad (2-33)$$

Las reacciones linealmente independientes que representan a este sistema son:



y las expresiones de las constantes de equilibrio en función de las actividades de las especies son

$$K_1 = P \frac{y_{C_2H_4} y_{H_2}}{y_{C_2H_6}} \quad (5-13)$$

$$K_2 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} \quad (5-14)$$

$$K_3 = \frac{1}{P} \frac{(y_{CH_4})^2}{y_{C_2H_2} (y_{H_2})^3} \quad (5-15)$$

$$K_4 = \frac{1}{(P)^{\frac{1}{2}}} \frac{y_{H_2O}}{y_{H_2} (y_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (5-16)$$

En la Tabla 5-13 se muestran los valores de las constantes de equilibrio  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$ , calculados con las expresiones anteriores y la composición arrojada por *EQUIL*, así como las constantes de equilibrio determinadas con la ecuación (1-27) y los valores de los potenciales químicos correspondientes (Tabla 5-10), las cuales se comparan contra las constantes de equilibrio calculadas con los datos que proporcionan Balzhiser et al.

**Tabla 5-13. Valor de las constantes de equilibrio a 1000 K**

Constante de equilibrio	<i>EQUIL</i>	<i>Balzhiser y col.</i>
	<i>Constantes en función de los potenciales químicos</i>	
$K_1$	0.361	0.344
$K_2$	1.37	1.38
$K_3$	$7.2 \times 10^6$	$7.1 \times 10^6$
$K_4$	$1.2 \times 10^{10}$	$1.0 \times 10^{10}$
	<i>Constantes en función de la actividad de las especies</i>	
$K_1$	0.361	0.361
$K_2$	1.37	1.37
$K_3$	$7.2 \times 10^6$	$7.2 \times 10^6$
$K_4$	$1.2 \times 10^{10}$	$1.4 \times 10^{10}$

Para este caso, la respuesta de equilibrio dada por el Simulador ASPEN PLUS se presenta en la Tabla 5-14A, la cual se alcanza en 13 iteraciones a diferencia del algoritmo *EQUIL* que emplea 15 iteraciones.

**Tabla 5-14A. Resultados de ASPEN**

Especie	Composición (mol)
CH <sub>4</sub> (g)	$6.85 \times 10^{-2}$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	$9.60 \times 10^{-8}$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	$2.99 \times 10^{-10}$
CO <sub>2</sub> (g)	0.5583
CO(g)	1.3731
H <sub>2</sub> (g)	5.3528
H <sub>2</sub> O(g)	1.5101
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	$1.58 \times 10^{-7}$
O <sub>2</sub> (g)	$5.26 \times 10^{-21}$

La respuesta de equilibrio de ASPEN es prácticamente la misma que reportan Balzhiser et al. y que calcula *EQUIL*, sólo que en ésta ocasión la velocidad de convergencia del Simulador es mejor que los anteriores.

ASPEN mantiene al oxígeno dentro del sistema a lo largo de todas las iteraciones, y emplea un tamaño de paso muy cercano al límite determinado por la especie que restringe la convergencia. Véase en la Tabla 5-14B la variación de la composición de oxígeno en cada iteración.

**Tabla 5-14B. Fragmento de la secuencia de cálculo con ASPEN para el O<sub>2</sub>**

iteración	Moles de O <sub>2</sub>
inicial	0.007
1	7.0 X10 <sup>-7</sup>
2	7.0 X10 <sup>-11</sup>
3	7.0 X10 <sup>-15</sup>
4	7.0 X10 <sup>-19</sup>
5	3.7 X10 <sup>-19</sup>
6	1.1 X10 <sup>-19</sup>
7	1.1 X10 <sup>-23</sup>
8	7.7 X10 <sup>-23</sup>
9	4.0 X10 <sup>-22</sup>
10	1.4 X10 <sup>-21</sup>
11	3.3 X10 <sup>-21</sup>
12	4.9 X10 <sup>-21</sup>
13	5.3 X10 <sup>-21</sup>

Se realizó una prueba con el programa *EQUIL* empleando como valor óptimo del parámetro  $\lambda$  (cuando limita una especie)

$$\lambda_{\text{óptimo}} = 0.9999 (\lambda_{\text{máx}}) \quad \text{ó} \quad \lambda_{\text{óptimo}} = 0.9999 (\lambda_{\text{mín}}) \quad (5-17)$$

según sea el caso, pues los valores de composición de oxígeno de la Tabla 5-14B demuestran que durante las primeras iteraciones, existe un descenso en cada ocasión de cuatro órdenes de magnitud.

La secuencia de cálculo de *EQUIL* con esta modificación se muestra en la Tabla 5-14C y se incluye, además, el valor del parámetro  $\lambda$  empleando en cada iteración.

**Tabla 5-14C. Fragmento de la secuencia de cálculo con *EQUIL*, empleando  $\lambda_{\text{óptimo}} = 0.9999$  ( $\lambda_{\text{límite}}$ )**

iteración	$\lambda_{\text{óptimo}}$	Mol de O <sub>2</sub>
inicial		0.007
0	2.4 X10 <sup>-2</sup>	7.0 X10 <sup>-7</sup>
1	3.1 X10 <sup>-2</sup>	8.5 X10 <sup>-11</sup>
2	4.2 X10 <sup>-2</sup>	9.3 X10 <sup>-15</sup>
3	6.9 X10 <sup>-2</sup>	10.2 X10 <sup>-19</sup>
4	9.4 X10 <sup>-2</sup>	5.2 X10 <sup>-19</sup>
5	0.164	1.1 X10 <sup>-19</sup>
6	0.312	1.4 X10 <sup>-23</sup>
7	1.073	1.0 X10 <sup>-22</sup>
8	1.513	7.0 X10 <sup>-22</sup>
9	0.998	2.1 X10 <sup>-21</sup>
10	1.000	4.0 X10 <sup>-21</sup>

El comportamiento de la composición de O<sub>2</sub> es muy parecido al presentado por ASPEN; pero se emplea un menor número de iteraciones, debido con toda seguridad a la aplicación de una estrategia de optimización del tamaño de paso, una vez que ninguna especie limita el camino hacia el mínimo.

A pesar del buen resultado obtenido en este ejemplo con la modificación, se prefiere conservar la estrategia de optimización tal y como se ha establecido en el capítulo 3, pues es una técnica de resolución más general y rápida para un gran número de cálculos de equilibrio.

#### 5.4 REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE FIERRO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PARA FORMAR Fe

*La reacción de reducción de óxido de hierro se lleva a cabo en presencia de coque, a 1 atm. y 700 K, condiciones a las cuales el óxido estable es el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. [Quesada, (1989), pág. 24].*

Este ejemplo de equilibrio químico combina especies en fase gas (cuyo comportamiento será considerado como gas ideal) y compuestos en fase sólida pura, los cuales no se distribuyen en ninguna otra fase. No se trata de un caso de especies inertes, ya que los átomos que forman a los compuestos puros también se encuentran en las especies en fase gas.

En la Tabla 5-15 se presentan las especies que se esperan en el estado de equilibrio, junto con su composición inicial y valor de potencial químico.

**Tabla 5-15. Composición inicial y potencial químico**

<i>Especies</i>	<i>Composición inicial (mol)</i>	<i>Potencial Químico de especie i pura <math>\mu_i^0</math>, (J/mol)</i>
CO (g)	1.50	-179293.7
CO <sub>2</sub> (g)	0.01	-403797.1
H <sub>2</sub> (g)	1.50	-5696.050
H <sub>2</sub> O (g)	0.01	-217781.3
C (s)	4.00	-2573.055
Fe (s)	4.00	-5384.655
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	4.00	-908212.2

Quesada (1989) resuelve este problema también con el método de la minimización de la energía de Gibbs y emplea un número mayor de iteraciones que el algoritmo *EQUIL* (Quesada 15 iteraciones, *EQUIL* 8 iteraciones), debido a la estrategia empleada para obtener el valor óptimo del tamaño de paso. La composición de equilibrio obtenida por Quesada y por este trabajo son similares (ver Tabla 5-16).

**Tabla 5-16. Composición de equilibrio en la reducción de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Especie	Composición inicial (mol)	Composición de equilibrio (mol)	
		Quesada (1989)	EQUIL
CO	1.5	0.523550 X10 <sup>-3</sup>	0.530731 X10 <sup>-3</sup>
CO <sub>2</sub>	0.01	0.705442 X10 <sup>-3</sup>	0.685438 X10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub>	1.5	1.311822	1.30972
H <sub>2</sub> O	0.01	0.198178	0.200277
C	4.0	5.508771	5.50878
Fe	4.0	3.002585	3.00413
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.0	4.332472	4.33196

En la Tabla 5-17A se presenta la secuencia de cálculo del algoritmo *EQUIL*, donde puede verse que en un principio la especie química que limita el valor del tamaño de paso es el CO (debido a que este compuesto junto con el CO<sub>2</sub> tienen una composición pequeña en el equilibrio); sin embargo, después de algunas iteraciones, y conforme el valor de  $\lambda$  crece, se camina en la dirección correcta al mínimo y se converge sin necesidad de eliminar ninguna especie.

**Tabla 5-17A. Secuencia de cálculo del algoritmo *EQUIL* en la reducción de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

iter	$\lambda$	Composición de CO (mol)	Composición de CO <sub>2</sub> (mol)	Especie que limita
inicial		1.5	0.01	
0	0.0622	0.15	4.27 X10 <sup>-3</sup>	CO
1	0.1474	1.50 X10 <sup>-2</sup>	2.83 X10 <sup>-3</sup>	CO
2	0.2673	1.50 X10 <sup>-3</sup>	1.74 X10 <sup>-3</sup>	CO
3	0.8654	1.50 X10 <sup>-4</sup>	3.37 X10 <sup>-4</sup>	CO
4	1.588	4.51 X10 <sup>-4</sup>	7.17 X10 <sup>-4</sup>	
5	1.072	5.30 X10 <sup>-4</sup>	6.82 X10 <sup>-4</sup>	
6	1.002	5.31 X10 <sup>-4</sup>	6.85 X10 <sup>-4</sup>	
7	1.000	5.31 X10 <sup>-4</sup>	6.85 X10 <sup>-4</sup>	

Del cálculo realizado por Quesada, se presenta a continuación el valor del tamaño de paso para cada iteración, así como la composición de CO y CO<sub>2</sub>.

Tabla 5-17B. Secuencia de cálculo del algoritmo de Quesada en la reducción de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

iter	$\lambda$	Composición de CO (mol)	Composición de CO <sub>2</sub> (mol)
inicial		1.5000	0.01
1	0.03448	0.7500	6.83 X10 <sup>-3</sup>
2	0.04865	0.3750	5.07 X10 <sup>-3</sup>
3	0.06302	0.1875	4.01 X10 <sup>-3</sup>
4	0.07714	0.0937	3.29 X10 <sup>-3</sup>
5	0.09178	0.0468	2.74 X10 <sup>-3</sup>
6	0.10860	0.0234	2.31 X10 <sup>-3</sup>
7	0.13001	0.0117	1.94 X10 <sup>-3</sup>
8	0.15997	5.86 X10 <sup>-3</sup>	1.62 X10 <sup>-3</sup>
9	0.20650	2.93 X10 <sup>-3</sup>	1.34 X10 <sup>-3</sup>
10	0.29004	1.46 X10 <sup>-3</sup>	1.09 X10 <sup>-3</sup>
11	0.48576	7.32 X10 <sup>-4</sup>	8.59 X10 <sup>-3</sup>
12	1.27416	4.19 X10 <sup>-4</sup>	6.43 X10 <sup>-4</sup>
13	1.10231	5.22 X10 <sup>-4</sup>	7.09 X10 <sup>-4</sup>
14	0.98226	5.23 X10 <sup>-4</sup>	7.05 X10 <sup>-4</sup>
15	no reportado	5.23 X10 <sup>-4</sup>	7.05 X10 <sup>-4</sup>

Debe mencionarse que el programa de Quesada fue diseñado con fines académicos e ilustrativos para permitir al usuario tomar algunas decisiones durante el cálculo de equilibrio, tales como el valor del tamaño de paso,  $\lambda$  (dentro de los límites) y el momento en que se considera a una especie como traza y procede su eliminación.

Con respecto al tamaño de paso,  $\lambda$ , cuando una especie se encuentra limitando el avance, Quesada permite fijar la fracción de uno de los límites de  $\lambda$  que se adoptará como valor óptimo dentro de una iteración. Se sugiere una fracción de 0.5, con lo que  $\lambda=0.5(\lambda_{LÍMITE})$ . Como resultado de esta aplicación se tiene un número muy grande de iteraciones.

Por otra parte, existen dos reacciones linealmente independientes que representan al sistema



La primera de ellas combina compuestos en fase gas y en fase sólida pura. Para un sólido puro la actividad es  $\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \frac{f_i}{f_i^o} = 1$ , por lo que la constante de equilibrio  $K_1$  sólo es función de la actividad de la especie CO en fase gas.

$$K_1 = (P_{yCO})^4 \quad (5-20)$$

$$K_2 = \frac{y_{CO2} y_{H2}}{y_{CO} y_{H2O}} \quad (5-21)$$

Los valores de las constantes de equilibrio calculadas con los potenciales químicos de la Tabla 5-15, así como las calculadas con la composición de equilibrio obtenida por el algoritmo *EQUIL* (cuarta columna, Tabla 5-16), concuerdan perfectamente y se presentan en la Tabla 5-18.

**Tabla 5-18. Valor de las constantes de equilibrio a 700 K**

<i>Constantes en función de los potenciales químicos</i>	
$K_1$	$1.52 \times 10^{-14}$
$K_2$	8.45
<i>Constantes en función de la actividad de las especies</i>	
$K_1$	$1.52 \times 10^{-14}$
$K_2$	8.45

La comparación del desempeño en el cálculo de equilibrio entre *EQUIL* y ASPEN es la siguiente: ASPEN consume 17 iteraciones para darle solución a este problema, mientras que *EQUIL* consume sólo 7 iteraciones. Los resultados arrojados por ASPEN representan convenientemente la composición de equilibrio, la cual se muestra en la Tabla 5-19.

**Tabla 5-19. Resultados de ASPEN para la reducción de  $Fe_3O_4$**

<i>Especie</i>	<i>Composición (mol)</i>
CO	$4.49 \times 10^{-4}$
CO <sub>2</sub>	$5.55 \times 10^{-4}$
H <sub>2</sub>	1.3357
H <sub>2</sub> O	0.1742
C	5.5090
Fe	2.9843
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.3385

Se ha observado que cuando un sistema presenta especies sólidas puras, ASPEN opta por eliminarlas desde un principio, y verificar más adelante si éstas deben ser incluidas. Esto es un arma de doble filo: si la especie efectivamente no está en el equilibrio, la convergencia es muy rápida, pues se ha ahorrado un gran número de iteraciones. Pero si la especie debe permanecer en el equilibrio, como ocurre en este ejemplo, el número de iteraciones crece.

## 5.5 REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE FIERRO, FeO, PARA FORMA Fe

*Al igual que en el caso anterior, la reducción de óxido de hierro para obtener Fe se lleva a cabo en presencia de coque. Las condiciones de reacción son presión de 1 atm. y temperatura 1100 K, pero ahora la especie estable de hierro es el FeO [Quesada (1989), pág. 24].*

La composición inicial de las especies esperadas al equilibrio y el valor de los potenciales químicos para este caso de reducción de FeO se muestran en la Tabla 5-20.

**Tabla 5-20.**

<i>Especie</i>	<i>Composición inicial (mol)</i>	<i>Potencial Químico de especie i pura <math>\mu_i^0</math>, (J/mol)</i>
CO (g)	1.50	-228538.30
CO <sub>2</sub> (g)	0.01	-424694.20
H <sub>2</sub> (g)	1.50	-18555.91
H <sub>2</sub> O (g)	0.01	-215870.60
C (s)	4.00	-9411.20
Fe (s)	4.00	-19065.10
FeO(s)	4.00	-212257.35

Nuevamente la baja presión y alta temperatura, permiten suponer comportamiento de gas ideal para la fase multicomponente, mientras que las especies C, Fe y FeO constituyen fases sólidas puras.

La composición de equilibrio calculada por el algoritmo *EQUIL* es muy similar a los valores obtenidos por Quesada (Tabla 5-21).

**Tabla 5-21. Composición de equilibrio para la reducción de FeO**

<i>Especie</i>	<i>Composición inicial (mol)</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>	
		<i>Quesada</i>	<i>EQUIL</i>
CO	1.5	4.82816	4.85932
CO <sub>2</sub>	0.01	0.30331	0.28778
H <sub>2</sub>	1.5	1.41478	1.41489
H <sub>2</sub> O	0.01	0.09522	0.09511
C	4.0	0.37853	0.36289
Fe	4.0	8.00000	8.00000
FeO	4.0	0.0	0.0

Aunque este problema de equilibrio heterogéneo es esencialmente igual al anterior, la reacción química de la reducción de FeO, ecuación (5-22), está muy desplazada en el sentido de los productos



provocando que la composición de FeO sea cero, es decir, que esta especie no se encuentre en el equilibrio (ver composición en la Tabla 5-21). Debe notarse que los átomos totales del elemento Fe que se alimentaron inicialmente (y que se conservan siempre), se reúnen en la



fase sólida Fe, pues al desaparecer el óxido FeO, el Fe es la única especie donde se pueden encontrar este tipo de átomos.

Si una especie sólida pura tiende a desaparecer a lo largo de las iteraciones, es necesario removerla definitivamente, pues de otro modo no se podrá llegar a la solución de equilibrio. Obsérvese en la secuencia de cálculo de la Tabla 5-22 que el valor de  $\lambda$  se va haciendo cada vez más pequeño, lo que impide continuar con la minimización de  $G^{total}/RT$ .

**Tabla 5-22. Secuencia de cálculo de la reducción de FeO**

<i>iter</i>	$\lambda$	$G/RT$	<i>Especie que limita</i>
inicial		-148.7262	
0	0.3284	-160.5386	FeO
1	$0.51 \times 10^{-2}$	-161.6641	FeO
2	$0.46 \times 10^{-3}$	-161.7764	FeO
3	$0.45 \times 10^{-4}$	-161.7876	FeO
4	$0.45 \times 10^{-5}$	-161.7887	FeO
5	$0.45 \times 10^{-6}$	-161.7888	FeO
6	$0.45 \times 10^{-7}$	-161.7888	FeO
7	$0.45 \times 10^{-8}$	-161.7888	FeO
8	$0.45 \times 10^{-9}$	-161.7888	FeO
9	$0.45 \times 10^{-10}$	-161.7888	FeO (se elimina)
10	2.242	-161.9823	
11	0.9563	-161.9837	
12	1.001	-161.9837	

Al igual que para especies en fase gas, una especie sólida que restrinja la minimización será eliminada de la mezcla de reacción cuando su composición molar alcance un valor menor a  $N_T \times 10^{-10}$  (donde  $N_T$  son las moles totales presentes en el sistema).

Si una fase pura se elimina, el conjunto de ecuaciones para encontrar el mínimo en  $G^{total}/RT$  presentará una columna y un renglón (correspondientes a la especie sólida que se eliminó) con ceros, lo cual ocasionará problemas de singularidad. Es por lo tanto necesario remover ese renglón y esa columna; es decir, se deben modificar las dimensiones del sistema de ecuaciones a resolver.

La expresión que permite verificar si fue correcta la eliminación de una especie sólida pura es (ver Capítulo 2):

$$\frac{\mu_m^0}{RT} - \sum_{k=1}^{N_e} \pi_k a_{k,m} < 0 \quad (2-32)$$

donde  $m$  es la especie sólida que se ha eliminado. Si la Ecn. (2-32) se cumple, debe reintroducirse la especie sólida. Esta prueba se aplica sucesivamente en cada iteración posterior a la eliminación de la especie. En la Tabla 5-23 se muestran los valores de la expresión (2-32) para este ejemplo.

**Tabla 5-23. Valores de la Ecn. (2-32)**

<i>iter.</i>	$\frac{\mu_m^0}{RT} - \sum_{k=1}^{Ne} \pi_k a_{k,m}$	<i>¿Se introduce FeO (s)?</i>
10	3.11445	no
11	3.15038	no
12	3.15049	no
13	3.15049	no

Con el fin de corroborar que la respuesta obtenida es correcta, se presentan en la Tabla 5-24 los valores de las constantes de equilibrio tanto en función de la actividad de las especies [ver Ecn. (5-24) y (5-25)], como los determinados con el uso de los potenciales químicos de componente puro de la Tabla 5-20.

**Tabla 5-24. Valor de las constantes de equilibrio a 1100 K**

<i>Constantes en función de los potenciales químicos</i>	
$K_1$	17.04
$K_2$	0.881
<i>Constantes en función de la actividad de las especies</i>	
$K_1$	0.730
$K_2$	0.893

Las constantes de equilibrio para las dos reacciones independientes, de acuerdo al método estequiométrico son

$$K_1 = P y_{CO} \quad (5-24)$$

$$K_2 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} \quad (5-25)$$

La expresión de la constante de equilibrio para la reacción de reducc. de FeO [ Ecn. (5-24)], sólo es función de la presión y la composición fraccional de CO. El valor de  $K_1$  obtenido empleando los potenciales químicos es 17.04. Pero este valor nunca podrá ser alcanzado ya que no se puede tener una fracción mol de CO mayor a 1. El valor de  $K_1$  no se modificará aún cuando se tenga una mayor cantidad inicial de FeO, pues siempre se consumirá totalmente. Por lo anterior, en esta reacción no se puede alcanzar el equilibrio, y esa es la razón por la que los valores de  $K_1=f(\mu_i^0)$  y  $K_1=f(\hat{a}_i)$  en la Tabla 5-24 no coinciden.

Finalmente se presenta la composición de equilibrio en la reducción de FeO que arroja ASPEN PLUS despues de 17 iteraciones (*EQUIL* emplea 12). El mayor número de iteraciones empleadas por ASPEN se debe a que en un principio eliminó más especies sólidas de las que realmente están en equilibrio.

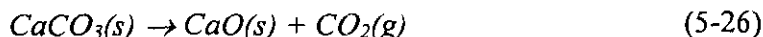
Tabla 5-25. Resultados del cálculo de equilibrio para la reducción de FeO obtenidos con ASPEN

<i>Especie</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>
CO	4.7539
CO <sub>2</sub>	0.3375
H <sub>2</sub>	1.4089
H <sub>2</sub> O	0.1010
C	0.4185
Fe	8.0000
FeO	0.0000

Hay gran similitud en los números de moles de las especies para los cálculos realizados por *EQUIL*, Quesada y ASPEN.

## 5.6 DESCOMPOSICIÓN DE CARBONATO DE CALCIO, CaCO<sub>3</sub>, EN PRESENCIA DE UN INERTE: N<sub>2</sub>

*En esta reacción se descompone el carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono de acuerdo a la ecuación*



*Si el carbonato se encuentra mezclado con coque, a temperaturas elevadas se produce monóxido de carbono por medio de la reacción secundaria*



*El cálculo de equilibrio se realiza a 1000°C y a varias presiones a partir de 1 atm. y hasta 100 atm. La alimentación al reactor es: 1 mol de CaCO<sub>3</sub>, 1 mol de N<sub>2</sub> y 0.5 mol de C. Se modifica la cantidad inicial de coque con el fin de analizar el efecto de la composición en 4 casos: a-1, b-1, c-1, y d-1. [Ejemplo basado en el Problema 12-24, capítulo 12, Balzhiser et al. (1972), pág. 577].*

La alimentación descrita en el enunciado del problema se ha arreglado, de modo que todas las especies tengan un número de moles mayor a cero en el estado inicial (ver Tabla 5-26). Se ha adicionado a la mezcla un compuesto inerte: nitrógeno, con la finalidad de que siempre exista una fase gaseosa multicomponente.

En la Tabla 5-26 aparece la composición inicial de carbón correspondiente a cada uno de los casos a-1, b-1, c-1 y d-1. Todas las demás especies permanecen sin modificación en el número de moles.

**Tabla 5-26**

Especies esperadas al equilibrio	Composición inicial (mol)				Potencial Químico de la especie i pura $\mu_i^0$ , (J/mol)
	Caso <u>a-1</u>	Caso <u>b-1</u>	Caso <u>c-1</u>	Caso <u>d-1</u>	
CO (g)	0.2	0.2	0.2	0.2	-251257.5
CO <sub>2</sub> (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	-436233.5
N <sub>2</sub> (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	-26238.23
CaCO <sub>3</sub> (s)	0.4	0.4	0.4	0.4	-964084.1
CaO (s)	0.6	0.6	0.6	0.6	-543619.2
C (s)	0.4	0.643422	0.8	1.4	-13317.4

Para la fase gas se empleará el modelo de gas ideal, y los sólidos serán considerados como fases puras.

Se presentan en la Tabla 5-27 los resultados de equilibrio que calculó *EQUIL* para el Caso a-1, para diferentes valores de presión.

**Tabla 5-27. Composición de equilibrio a distintas presiones. Resultados arrojados por *EQUIL*. Caso a-1.**

Presión (atm)	Composición (mol)						Observaciones
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	C	
1	1.0	0.5	1.0	0.0	1.0	0.0	Presente fase gas y CaO (s)
10	1.0	0.5	1.0	0.0	1.0	0.0	
22.18	1.0	0.499927	1.0	0.000073	0.999927	0.0	Presentes las fases gas, CaO(s), CaCO <sub>3</sub> (s)
55.848	0.999642	0.172514	1.0	0.327665	0.672335	0.000179	Presentes todas las especies
75	0.572894	0.098867	1.0	0.614686	0.385314	0.213553	Presentes todas las especies
100	0.367887	0.063488	1.0	0.752568	0.247432	0.316056	

A presiones bajas las especies presentes son CaO(s) y N<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> formando una fase gas, por lo que no hay equilibrio en ninguna de las dos reacciones independientes aplicables a este sistema [ver reacciones (5-26) y (5-27) en el enunciado del problema]. Esto quiere decir que las dos reacciones se llevan a cabo en su totalidad, consumiendo completamente a los reactivos.

Posteriormente, conforme la presión del sistema aumenta, la mezcla al equilibrio conserva a la especie CaCO<sub>3</sub>(s), con lo que la reacción (5-26) está en equilibrio. A 55.45 atm, también se conserva al C(s) y ahora las dos reacciones están en equilibrio.

A presiones mayores se encuentran presentes todas las especies: fase gas + CaO(s) + CaCO<sub>3</sub>(s) + C(s).

Con el fin de corroborar la respuesta de equilibrio proporcionada por el algoritmo *EQUIL* para el Caso a-1, se realizaron algunos cálculos a mano, empleando los valores de las constantes de equilibrio calculados con los potenciales químicos que aparecen en la Tabla 5-26 y la Ecn. (1-27).

$$K_j = \exp \left( - \frac{\sum_i \nu_{i,j} \mu_i^0}{RT} \right) \quad (1-27)$$

Los valores de las constantes de equilibrio a 1273.15 K son  $K_1 = 4.411$  y  $K_2 = 148.855$

En primer lugar se determinó el valor de la presión a la cual se conservan trazas del CaCO<sub>3</sub> en la mezcla en el equilibrio [con lo que la reacción (5-26) está en equilibrio].

Al principio se encuentran presentes 0.5 mol de C, cantidad que se denominará "b"  
 1 mol CaCO<sub>3</sub>  
 1 mol N<sub>2</sub>, cantidad que se denominará "a"

Para las dos reacciones presentes, el método tradicional de las constantes de equilibrio establece las coordenadas de reacción  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$ . Incluyendo estas coordenadas en el balance de materia (base mol)

$$\begin{aligned} N_{CO} &= 2\varepsilon_2 \\ N_{CO_2} &= \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \\ N_{N_2} &= a \\ N_{CaCO_3} &= 1 - \varepsilon_1 \\ N_{CaO} &= \varepsilon_1 \\ N_C &= b - \varepsilon_2 \end{aligned} \quad (5-28)$$

El número de moles totales de la fase gas es

$$N_T = a + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (5-29)$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio para las dos reacciones son (la fase gas tiene comportamiento de gas ideal):

$$K_1 = P y_{CO_2} \quad (5-30)$$

$$K_2 = P \frac{(y_{CO})^2}{y_{CO_2}} \quad (5-31)$$

En las expresiones anteriores se ha considerado que la actividad de las especies sólidas es igual a la unidad, esto es

$$a_{CaCO_3} = a_{CaO} = a_C = 1$$

Como se requieren las fracciones mol de las especies en fase gas que participan en las reacciones

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{a + \varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (5-32)$$

$$y_{CO} = \frac{2\varepsilon_2}{a + \varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (5-33)$$

Para conocer el valor de la presión a la que se conservarán trazas del  $CaCO_3$ , la reacción (5-26) estará en equilibrio, aún cuando la cantidad de ésta especie sea muy pequeña. Entonces  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=b$  [que es el valor máximo que puede tomar cuando la reacción (5-27) no está en equilibrio y no se ha consumido completamente el carbón].

Sustituyendo todo lo anterior en la expresión de la constante de equilibrio (5-30) y resolviendo para  $P$

$$K_1 = P \left( \frac{\varepsilon_1 - b}{a + \varepsilon_1 + b} \right) \quad (5-34)$$

$$P = \frac{K_1}{\left( \frac{1-b}{2+b} \right)} \quad (5-35)$$

Por lo que la presión a la que se conservarán trazas de  $CaCO_3$  es  $P=22.055$  atm. En consecuencia, la presencia de cantidades pequeñas de  $CaCO_3(s)$  a  $P=22.18$  atm reportado por *EQUIL* (ver Tabla 5-27) es un resultado correcto.

Con el algoritmo *EQUIL* también se realizó el cálculo de equilibrio para otros casos con distinta composición inicial de carbón (casos **b-1**, **c-1** y **d-1**). Los resultados obtenidos se presentan de manera gráfica en las Figuras 5-1 a 5-4, donde se realizó el trazo del número de moles de  $CaO$  que se encuentra presente a diferentes presiones. En cada Figura están señaladas las especies presentes los puntos donde alguna fase sólida se encuentra como traza.

En la Figura 5-1 se muestra el caso en que la composición inicial de carbón es pequeña. Al aumentar la presión, aparte del  $CaO(s)$  formado, la primera especie sólida de los reactivos

que se conserva es el  $\text{CaCO}_3$ , y a presión más elevada también el C. Si la composición inicial de carbón aumenta, puede presentarse el caso en que se conserven a un mismo valor de presión las especies  $\text{CaCO}_3$  y C (Figura 5-2). Por otra parte, si al inicio se tiene un exceso de carbón, esta especie se conservará a menor presión que el  $\text{CaCO}_3$  (Figura 5-3). Finalmente, en la Figura 5-4 se muestra el caso donde la cantidad inicial de carbón es aún mayor, por lo que permanece dentro del sistema a lo largo de todo el intervalo de presión.

En los gráficos puede observarse que aún a presiones altas, se encuentra presente la fase gas. Esto se debe a la presencia de nitrógeno, que permite que las especies CO y  $\text{CO}_2$  estén en el equilibrio con una composición pequeña.

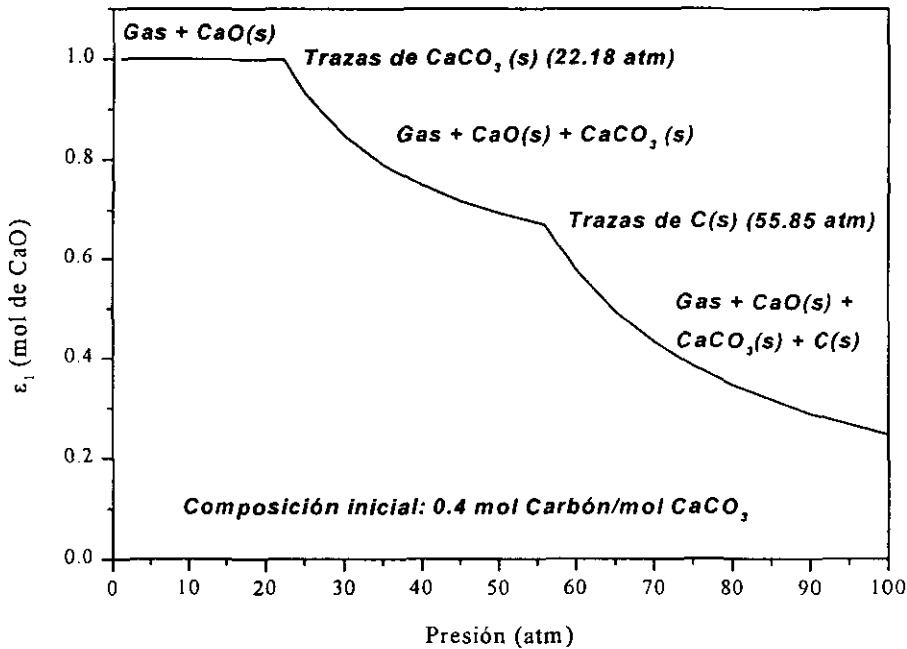


Figura 5-1. Descomposición de  $\text{CaCO}_3$  en presencia de  $\text{N}_2$  a 1273.15 K. Caso a-1.

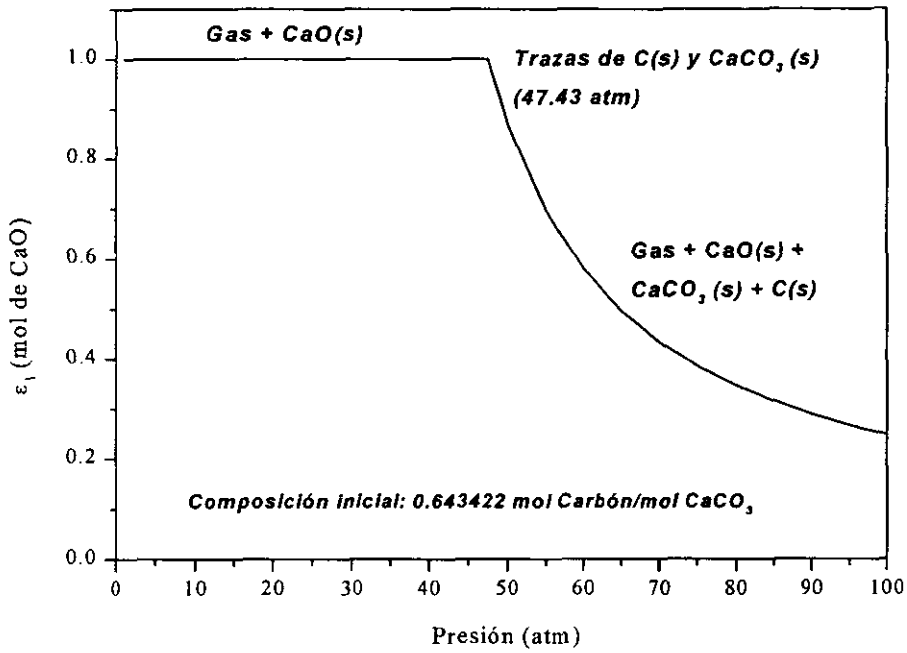


Figura 5-2. Descomposición de CaCO<sub>3</sub> en presencia de N<sub>2</sub> a 1273.15 K. Caso **b-1**.

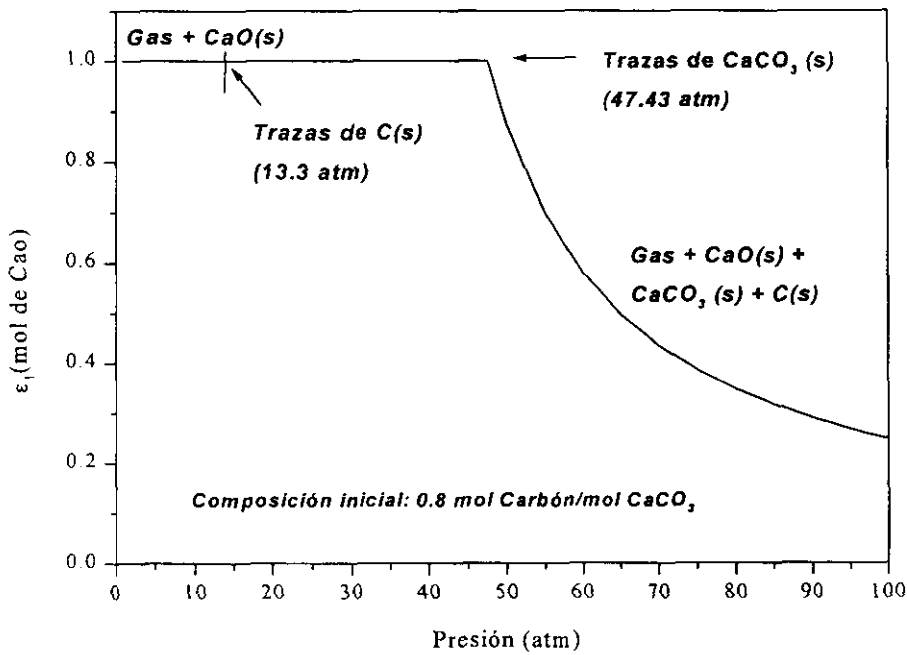


Figura 5-3. Descomposición de CaCO<sub>3</sub> en presencia de N<sub>2</sub> a 1273.15 K. Caso **c-1**.



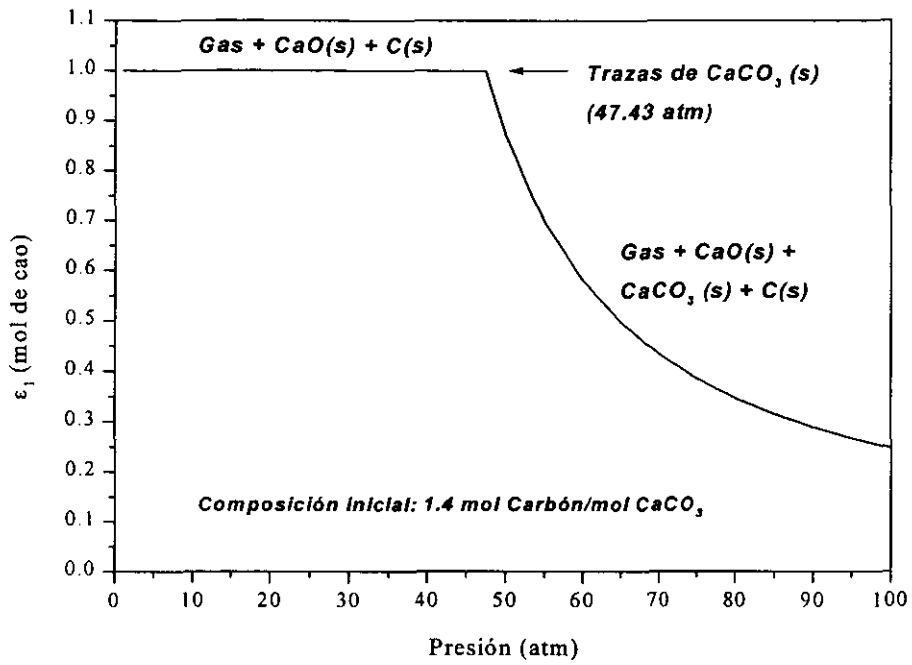


Figura 5-4. Descomposición de  $\text{CaCO}_3$  en presencia de  $\text{N}_2$  a  $1273.15 \text{ K}$ . Caso **d-1**.

Para corroborar el desempeño en el cálculo y la respuesta al equilibrio que arrojó el algoritmo *EQUIL* (Tablas 5-31, 5-32 y 5-33), el cálculo de este sistema también fue realizado con el simulador ASPEN PLUS (ver Tablas 5-28, 5-29 y 5-30).

**Tabla 5-28. Secuencia de la composición arrojado por ASPEN. Presión=20 atm. Caso a-1**

Núm iter.	Composición (mol)						Observaciones
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	C	
inicial	0.2	0.5	1.0	0.4	0.6	0.4	
1	0.5599	5.00 X10 <sup>-2</sup>	1.0	0.4499	0.0	0.0	En esta iteración no se cumple el balance de materia
2	1.0	0.5	1.0	1.0 X10 <sup>-16</sup>	1.0	0.0	
3	1.0	0.5	1.0	1.0 X10 <sup>-20</sup>	1.0	0.0	
4	1.0	0.5	1.0	1.0 X10 <sup>-24</sup>	1.0	0.0	
5	1.0	0.5	1.0	0.0	1.0	0.0	
6	1.0	0.5	1.0	0.0	1.0	0.0	Convergió

**Tabla 5-29. Secuencia de la composición arrojado por ASPEN. Presión=23.8 atm. Caso a-1**

Núm iter.	Composición (mol)						Observaciones
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	C	
inicial	0.2	0.5	1.0	0.4	0.6	0.4	
1	0.5599	5.00 X10 <sup>-2</sup>	1.0	0.4499	0.0	0.0	En esta iteración no se cumple el balance de materia
2	1.0	0.4937	1.0	6.27 X10 <sup>-3</sup>	0.9937	0.0	
3	1.0	0.4936	1.0	6.33 X10 <sup>-3</sup>	0.9936	0.0	
4	1.0	0.4936	1.0	6.33 X10 <sup>-3</sup>	0.9936	0.0	Convergió

**Tabla 5-30. Secuencia de la composición arrojado por ASPEN. Presión=56 atm. Caso a-1**

Núm iter.	Composición (mol)						Observaciones
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	C	
inicial	0.2	0.5	1.0	0.4	0.6	0.4	
1	0.5599	5.004E-2	1.0	0.4499	0.0	0.0	En esta iteración no se cumple el balance de materia
2	1.0	0.1846	1.0	0.3153	0.6846	0.0	
3	1.0	0.1838	1.0	0.3161	0.6848	0.0	
4	1.0	0.1837	1.0	0.3162	0.6837	0.0	
5	1.0	0.1837	1.0	0.3162	0.6837	1.5 X10 <sup>-8</sup>	
6	1.0	0.1837	1.0	0.3162	0.6837	1.5 X10 <sup>-8</sup>	
7	0.8574	0.1706	1.0	0.4006	0.5993	0.071257	
8	0.8442	0.1694	1.0	0.4084	0.5915	0.077882	
9	0.8430	0.1693	1.0	0.4091	0.5908	0.078463	
10	0.8429	0.1693	1.0	0.4092	0.5907	0.078527	
11	0.8429	0.1693	1.0	0.4092	0.5907	0.078527	Convergió

**Tabla 5-31. Secuencia de la composición arrojado por EQUIL. Presión=20.0 atm. Caso a-1**

Núm iter.	Composición (mol)					
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	C
inicial	0.2	0.5	1.0	0.4	0.6	0.4
0	0.854386	0.532803	1.0	0.040004	0.959996	0.072807
1	0.900241	0.548879	1.0	0.004000	0.995999	0.049876
2	0.904826	0.547187	1.0	0.000400	0.999600	0.047587
3	0.905285	0.547318	1.0	0.000040	0.999960	0.047358
4	0.905331	0.547331	1.0	0.000004	0.999996	0.047335
5	0.905335	0.547332	1.0	4.0 X10 <sup>-7</sup>	0.999999	0.047332
6	0.905336	0.547332	1.0	4.0 X10 <sup>-8</sup>	1.0	0.047332
7	0.905336	0.547332	1.0	4.0 X10 <sup>-9</sup>	1.0	0.047332
8	0.905336	0.547332	1.0	0.0	1.0	0.047332
9	0.990533	0.504734	1.0	0.0	1.0	0.047332
10	0.999053	0.500473	1.0	0.0	1.0	0.000473
11	0.999905	0.500047	1.0	0.0	1.0	0.000047
12	0.999991	0.500005	1.0	0.0	1.0	0.000005
13	0.999999	0.500001	1.0	0.0	1.0	5.0 X10 <sup>-7</sup>
14	1.0	0.5	1.0	0.0	1.0	5.0 X10 <sup>-8</sup>
15	1.0	0.5	1.0	0.0	1.0	5.0 X10 <sup>-9</sup>
16	1.0	0.5	1.0	0.0	1.0	0.0

**Tabla 5-32. Secuencia de la composición arrojado por EQUIL. Presión=22.18 atm. Caso a-1**

Núm iter.	Composición (mol)					
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	C
inicial	0.2	0.5	1.0	0.4	0.6	0.4
0	0.919993	0.414529	1.0	0.125475	0.874525	0.004000
1	0.991999	0.432286	1.0	0.071714	0.928286	0.000400
2	0.991998	0.434056	1.0	0.063446	0.933655	0.000040
3	0.999920	0.434232	1.0	0.065807	0.934192	0.000004
4	0.999992	0.434250	1.0	0.065754	0.934246	4.0 X10 <sup>-6</sup>
5	0.999999	0.434252	1.0	0.065748	0.934251	4.0 X10 <sup>-7</sup>
6	1.0	0.434252	1.0	0.065748	0.934252	4.0 X10 <sup>-8</sup>
7	1.0	0.434252	1.0	0.065748	0.934252	4.0 X10 <sup>-9</sup>
8	1.0	0.434252	1.0	0.065748	0.934252	0.0
9	1.0	0.493426	1.0	0.006575	0.993425	0.0
10	1.0	0.499342	1.0	0.000658	0.999342	0.0
11	1.0	0.499927	1.0	0.000726	0.999927	0.0

**Tabla 5-33. Secuencia de la composición arrojado por EQUIL. Presión=55.848 atm. Caso a-1**

Núm iter.	Composición (mol)					
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	C
Inicial	0.2	0.5	1.0	0.4	0.6	0.4
0	0.294777	0.092048	1.0	0.760563	0.239437	0.352611
1	0.929471	0.174640	1.0	0.360623	0.639376	0.035264
2	0.992946	0.172347	1.0	0.331178	0.668821	0.003527
3	0.999294	0.172504	1.0	0.327848	0.672151	0.000353
4	0.999642	0.172514	1.0	0.327665	0.672335	0.000179

Del análisis de estas Tablas, se observan las siguientes características interesantes

- El comportamiento de la Composición del sistema con respecto a la Presión reportado por ASPEN, sigue la misma tendencia que la respuesta de *EQUIL*.
- En general, a presiones bajas, ASPEN consume un número de iteraciones por debajo del número empleado por *EQUIL*.

De lo que ha sido posible observar de la estrategia de ASPEN, es que si en el sistema se encuentra presente más de un sólido, descarta uno o varios de ellos de la mezcla de equilibrio a partir de la primer iteración y calcula la composición de las especies restantes, probando a lo largo del cálculo si esa especie sólida debe reintroducirse al sistema. El hecho de descartar a una o más especies sólidas provoca que en la primera iteración no se cumpla con el balance de materia, según reporta el simulador.

Esto le resulta muy ventajoso a presiones bajas, donde no hay presencia de C ni de  $\text{CaCO}_3$ .

- El algoritmo *EQUIL* tiene una secuencia de cálculo mayor a presiones bajas, pues las especies que no existen al equilibrio sólo pueden eliminarse cuando han cumplido con los requisitos señalados en el Capítulo 3. A presiones altas, como existen todas las especies en el equilibrio, el número de iteraciones se reduce.

A presiones altas, la ventaja que presentaba ASPEN se torna desventaja, pues al eliminar en la primera iteración a dos sólidos ( $\text{CaO}$  y C) debe hacer una serie de pruebas a lo largo de las iteraciones para introducirlas de nuevo al sistema (pues a presiones altas existen todas las especies). El resultado de esto es un mayor consumo de iteraciones.

## 5.7 DESCOMPOSICIÓN DE CARBONATO DE CALCIO, $\text{CaCO}_3$

Este ejemplo de equilibrio, muy similar al anterior, también ha sido estudiado a diversas condiciones de presión y alimentación de átomos de C. Las reacciones linealmente independientes que representan al sistema son las mismas. La diferencia estriba en que en este caso no se tiene un compuesto inerte en fase gas, que al no consumirse asegure siempre la existencia de una fase gaseosa (ver Tabla 5-34); por lo cual al aumentar la presión del sistema no se conservará esta fase multicomponente, y sólo se tendrá la presencia de fases sólidas puras.

Tabla 5-34. Composición inicial y potenciales químicos

<i>Especies esperadas al equilibrio</i>	<i>Composición inicial (mol)</i>			<i>Potencial Químico de la especie i pura <math>\mu_i^\circ</math>, (J/mol)</i>
	<i>Caso a-2</i>	<i>Caso b-2</i>	<i>Caso c-2</i>	
CO (g)	0.2	0.2	0.2	-251257.5
CO <sub>2</sub> (g)	0.5	0.5	0.5	-436233.5
CaCO <sub>3</sub> (s)	0.4	0.4	0.4	-964084.1
CaO (s)	0.6	0.6	0.6	-543619.2
C (s)	0.4	0.643422	0.8	-13317.4

Dada esta situación, existe un manejo de especies de composición pequeña de diversa índole: especies en fase gas y especies sólidas puras, de acuerdo al valor de la presión del sistema.

Es importante mencionar que todos los problemas de equilibrio presentados hasta ahora, así como los problemas que aparecen más adelante en este capítulo, presentan un número de grados de libertad  $\mathfrak{F}=2$ , razón por la cual es posible su resolución con el algoritmo de minimización que se ha explicado a detalle en el Capítulo 3. Sin embargo, el presente problema tiene un número de grados de libertad

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} = & 5 \text{ especies químicas} - 1 \text{ fase multicomponente} \\ & - 3 \text{ fases sólidas puras} + 2 \\ & + 2 \text{ reacciones independientes} \end{aligned} \quad (4-3)$$

$$\mathfrak{F} = 1$$

es decir, no cumple con el Teorema de Duhem, razón por la cual no es posible resolverlo con el método de White et al., debido a que la matriz de ecuaciones a resolver presenta problemas de singularidad.

En problemas que presentan número de grados de libertad  $\mathfrak{F} \leq 1$  se emplea un método alternativo de cálculo de equilibrio, conocido como Método Estequiométrico, el cual se explicó con detalle en el Capítulo 4.

A grandes rasgos, el método estequiométrico se auxilia de la matriz de átomos y la cantidad total de cada elemento (balance de materia), para obtener un sistema de ecuaciones paramétricas por medio de escalonamiento de la matriz, cuyos parámetros deben ser optimizados con respecto a la energía de Gibbs del sistema, para dar como resultado el número de moles de cada especie al equilibrio.

Aplicando este método estequiométrico fue posible el cálculo de la composición al equilibrio donde, como se esperaba, a presiones bajas se tiene presencia de la fase gas el CaO(s), posteriormente a presiones moderadas comienzan a aparecer las fases sólidas, hasta que finalmente a presiones altas sólo se tiene presencia de éstas últimas (ver Tabla 5-35).

**Tabla 5-35. Composición de equilibrio a distintas presiones. Resultados obtenidos por EQUIL. Caso a-2.**

Presión (atm)	Composición (mol)					Observaciones
	CO	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	C	
5	1.0	0.5	0.0	1.0	0.0	Presente fase gas y CaO(s)
13.31	1.0	0.4998	0.0002	0.9998	0.0	Trazas de CaCO <sub>3</sub> (s)
30.02	0.9948	0.1711	0.3315	0.6685	0.0026	Trazas de C (s)
32	2.02 X10 <sup>-5</sup>	3.64 X10 <sup>-6</sup>	0.99998	1.37 X10 <sup>-5</sup>	0.49999	Existe poca cantidad de la fase gas
50	1.27 X10 <sup>-5</sup>	3.42 X10 <sup>-6</sup>	0.99999	9.75 X10 <sup>-6</sup>	0.49999	Presentes todas las especies, mayoritariamente CaCO <sub>3</sub> y C

Nuevamente se verificó que el algoritmo *EQUIL* calculara apropiadamente.

Por ejemplo, la presión a la que se conservan trazas del carbonato de calcio puede calcularse con la ecuación (5-34)

$$K_1 = P \left( \frac{\varepsilon_1 - b}{a + \varepsilon_1 + b} \right) \quad (5-34)$$

"a" = número de moles iniciales de N<sub>2</sub> = 0

"b" = 0.5 mol de C, para el Caso a-2

y  $\varepsilon_1 = 1$ , pues hay una pequeña cantidad de CaCO<sub>3</sub>

por lo que

$$P = \frac{K_1}{\left( \frac{1-b}{1+b} \right)} = 13.233 \text{ atm} \quad (5-36)$$

valor que concuerda con el cálculo de equilibrio a 13.31 atm (ver Tabla 5-35).

Los resultados de los casos a-2, b-2 y c-2 se muestran gráficamente en las Figuras 5-5 a 5-7, donde se ha trazado el número de moles de CaO contra la presión (atm).

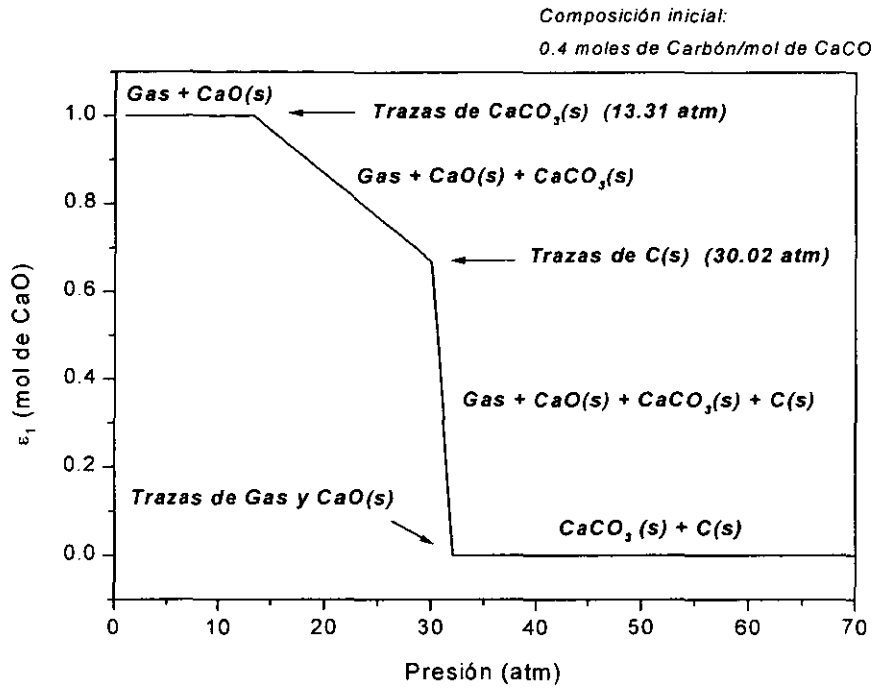


Figura 5-5. Descomposición de  $\text{CaCO}_3$  a 1273.15 K. Caso **a-2**. Figura

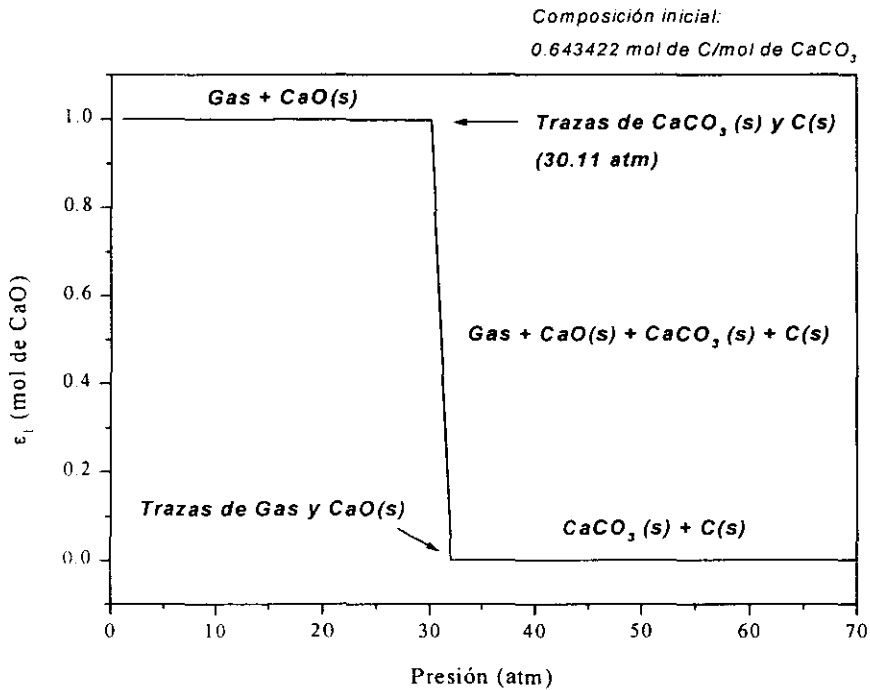


Figura 5-6. Descomposición de  $\text{CaCO}_3$  a 1273.15 K. Caso **b-2**.

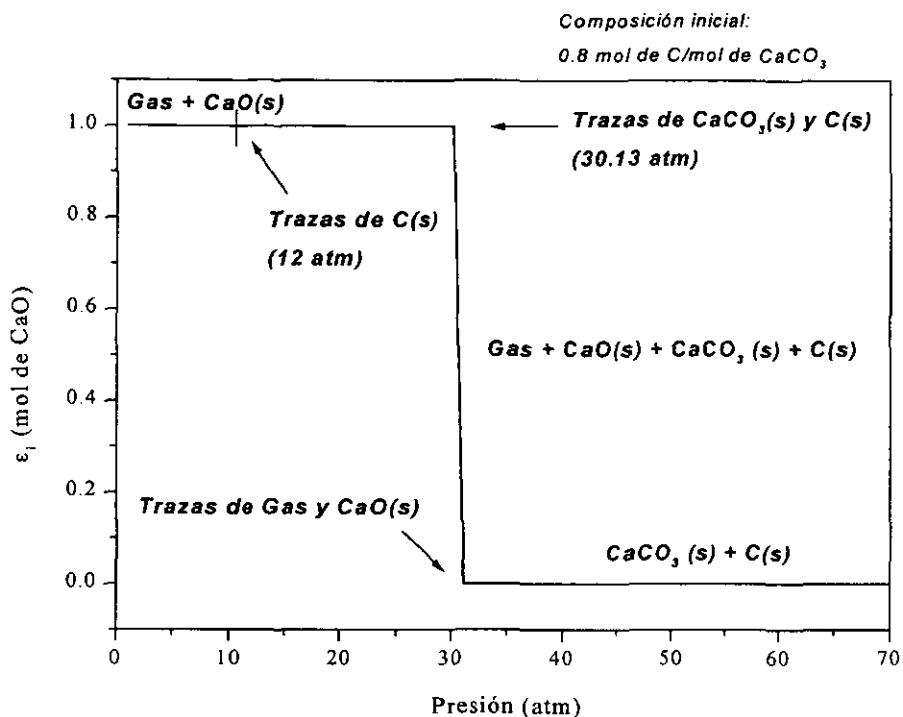


Figura 5-7. Descomposición de CaCO<sub>3</sub> a 1273.15 K. Caso **c-2**.

La comparación contra el simulador ASPEN se muestra a continuación para el Caso **a-2**. Se presentan resultados que aunque no corresponden exactamente al mismo valor de presión, presentan una composición de equilibrio parecida.

Tabla 5-36. Comparación de desempeño. Caso **a-2**

EQUIL						
		Composición				
Presión (atm)	Num. iter	CO	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	C
5	3	1.0	0.5	0.0	1.0	0.0
13.31	4	1.0	0.4998	0.0002	0.9998	0.0
32	42	2.02 X 10 <sup>-5</sup>	3.64 X 10 <sup>-6</sup>	0.9999	1.37 X 10 <sup>-5</sup>	0.4999
50	26	1.27 X 10 <sup>-5</sup>	3.42 X 10 <sup>-6</sup>	0.9999	9.75 X 10 <sup>-6</sup>	0.4999

ASPEN						
		Composición				
Presión (atm)	Num. iter	CO	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	C
5	6	1.0	0.5	0.0	1.0	0.0
14.5	5	1.0	0.4813	0.0186	0.9813	0.0
28.2	7	0.0	0.0	1.0	1.8 X 10 <sup>-16</sup>	0.5
50	7	0.0	0.0	1.0	1.8 X 10 <sup>-16</sup>	0.5



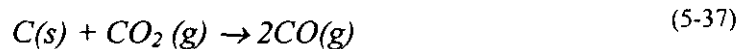
Es notorio que en los casos de cálculo a presión alta, donde desaparece la fase gas, el algoritmo *EQUIL* emplea un número de iteraciones mucho mayor al empleado por ASPEN.

Las especies en fase gas con composición pequeña no alcanzan el valor límite fijado con el cual podría eliminarse del sistema de equilibrio:  $N_{traza} < (N_T) \times 10^{-10}$ , razón por la cual se invierte un gran número de iteraciones para llegar a la composición de equilibrio.

Debe mencionarse que el método estequiométrico empleado para la resolución de este caso requiere de más pruebas para poder hacerlo tan óptimo como el método de minimización aplicado en los demás casos de equilibrio. De cualquier manera, éste muestra ser muy efectivo en los cálculos a bajas presiones, donde consume un número de iteraciones menor al reportado por ASPEN.

## 5.8 FORMACIÓN DE CARBÓN

*Se tiene la reacción secundaria de formación de carbón*



*que puede presentarse en la producción de hidrógeno por medio de la reacción de "gas de agua"*



*La presión del sistema es de 1 atm. y la temperatura se mueve en el intervalo de 700 a 2000 K. [cf. Smith et al. (1996), pág. 610].*

En este ejemplo se lleva a cabo el equilibrio de una fase multicomponente formada por CO y CO<sub>2</sub> (con comportamiento de gas ideal) y una fase sólida pura de carbón. La composición inicial empleada en el algoritmo *EQUIL* se presenta a continuación

**Tabla 5-37. Composición inicial**

<i>Especie</i>	<i>Composición inicial (mol)</i>
CO (g)	0.4
CO <sub>2</sub> (g)	0.3
C (s)	0.3

Con este caso se estudia el efecto de la temperatura en el valor de la constante de equilibrio y en la composición de un sistema con una sola reacción química:



El cálculo de equilibrio se realizó para los siguientes valores de temperatura: 700, 900, 1200, 1500 y 2000 K. Con los valores de composición que se obtuvieron con el algoritmo *EQUIL*, se calculó la constante de equilibrio en función de la actividad de las especies

$$K = P \frac{(y_{CO})^2}{y_{CO_2}} \quad (5-39)$$

donde

$$a_c = 1$$

y se compararon los valores obtenidos contra las constantes de la Figura 15.2 *Constantes de equilibrio en función de la temperatura*, que aparece en la referencia citada, pág 569 (ver la Tabla 5-38 y la Figura 5-8).

**Tabla 5-38. Constantes de equilibrio en función de temperatura**

Temperatura (K)	Ln $K_{equilibrio}$	
	<i>EQUIL</i>	<i>Smith et al.</i>
700	-8.5	-8.2
900	-1.6	-1.6
1200	4.0	4.0
1500	7.4	7.4
2000	10.5	10.5

Este tipo de cálculo no presenta mayor problema y se obtienen números similares a los reportados en la literatura.

A bajas temperaturas, el equilibrio se encuentra desplazado en el sentido donde se encuentran presentes C y CO<sub>2</sub>, pues el valor de la constante de equilibrio es pequeño ( $K_{700 K} \cong 2.0 \times 10^{-4}$ ), mientras que conforme la temperatura aumenta, hay mayor producción de CO. Lo anterior se debe a que esta reacción es endotérmica ( $\Delta H_{reac, 298 K}^{\circ} = 172.6 \text{ kJ/mol}$ ); es decir, se ve favorecida al suministrar energía. Al disminuir la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido donde la reacción es exotérmica, que es el sentido contrario de cómo se ha planteado la reacción (5-37).

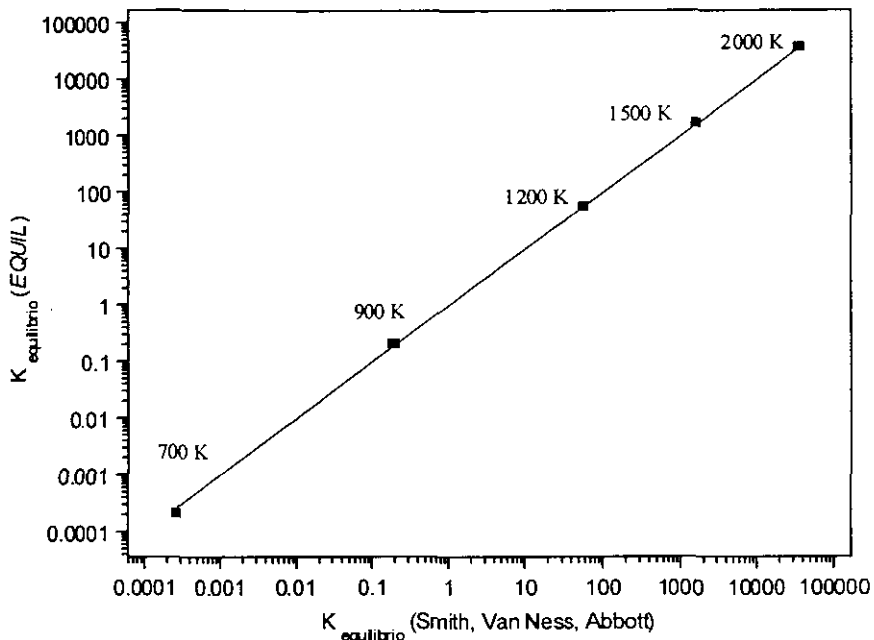


Figura 5-8. Comparación de los valores de  $K_{equilibrio}$  reportados por Smith et al. (1996) [línea recta] contra los calculados con *EQUIL* [cuadros oscuros], para diferentes temperaturas.

En la Tabla 5-39 se presentan dos casos extremos: uno a alta temperatura donde predomina la especie  $CO(g)$  y otro donde la reacción favorecida a baja temperatura provoca que predominen  $C(s)$  y  $CO_2(g)$ . Se comparan los casos donde: 1) se alimentan cantidades estequiométricas de las especies  $C$  y  $CO_2$  y 2) alguno de ellos funge como reactivo limitante.

Tabla 5-39. Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio para la reacción  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

		Composición (mol)					
		A		B		C	
Especie		inicial	de equilibrio	inicial	de equilibrio	inicial	de equilibrio
CO		0.4	0.999946	0.4	1.0	0.4	0.999946
CO <sub>2</sub>		0.3	$2.7 \times 10^{-5}$	0.35	0.05	0.3	$2.7 \times 10^{-5}$
C		0.3	$2.7 \times 10^{-5}$	0.3	0.0	0.35	0.05

Temp. = 700 K						
Especie	Composición (mol)					
	A		B		C	
	inicial	de equilibrio	inicial	de equilibrio	inicial	de equilibrio
CO	0.4	$8.2 \times 10^{-3}$	0.4	$9.1 \times 10^{-3}$	0.4	$8.2 \times 10^{-3}$
CO <sub>2</sub>	0.3	0.495878	0.35	0.545465	0.3	0.495878
C	0.3	0.495878	0.3	0.495465	0.35	0.545878

El primer caso a una temperatura de 2000 K, muestra que cuando el CO<sub>2</sub> es limitante (caso C), no desaparece por completo de la fase gas, sino que permanece como componente traza; pero si limita el C, éste si desaparece por completo de la mezcla de equilibrio (caso B). A 700 K donde el CO tiene una composición pequeña, permanece siempre en la fase gas.

Empleando el simulador ASPEN, también se resolvió el equilibrio de este sistema a 700 y 2000 K, para el caso donde ninguna especie actúa como reactivo limitante (caso A). En la Tabla 5-40 se presenta la composición de equilibrio, así como el número de iteraciones requeridas para el cálculo.

**Tabla 5-40. Comparación de la composición de equilibrio y número de iteraciones utilizado por ASPEN y EQUIL**

Temp. = 700 K		
Especie	Composición de equilibrio (mol)	
	ASPEN	EQUIL
CO	$7.7571 \times 10^{-3}$	$8.2448 \times 10^{-3}$
CO <sub>2</sub>	0.4961	0.4958
C	0.4961	0.4958
# iteraciones	6	2
Temp. 2000 K		
Especie	Composición de equilibrio (mol)	
	ASPEN	EQUIL
CO	0.9999	0.9999
CO <sub>2</sub>	$4.8275 \times 10^{-5}$	$2.7085 \times 10^{-5}$
C	$4.8275 \times 10^{-5}$	$2.7085 \times 10^{-5}$
# iteraciones	8	5

A 700 K el número de iteraciones consumidas por ASPEN es mayor al empleado por EQUIL; aunque a 2000 K esto también ocurre, la diferencia no es tan marcada, debido a que EQUIL emplea algunas iteraciones en verificar si el C es una especie sólida que debe desaparecer.

Los dos últimos ejemplos de equilibrio químico han sido resueltos bajo la consideración de que la fase multicomponente tiene comportamiento de gas REAL.

Se ha empleado la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson-Stryjeck-Vera (ver Apéndice VI) para el cálculo de los coeficientes de fugacidad de la mezcla,  $\hat{\phi}_i$ . El cálculo de esta propiedad termodinámica se hace empleando la rutina de calculo de equilibrio físico EQFPLUS<sup>1</sup>, la cual ha sido acoplada a las rutinas de cálculo de equilibrio químico de este trabajo dando como resultado el programa EQREAL, para el cálculo de sistemas con gas real.

## 5.9 REACTOR DE SÍNTESIS DE METANOL

La alimentación a un reactor de síntesis de metanol esta compuesta, en base molar, por 75% de H<sub>2</sub>, 15% de CO, 5% de CO<sub>2</sub> y 5% de N<sub>2</sub>. El sistema alcanza el equilibrio a 550 K y 100 bar (98.69 atm). [cf. Smith et al. (1996), pág. 610].

Los átomos-mol totales de los elementos H, C y N que integran la composición dada por el enunciado del problema, se reparten entre todas las especies esperadas al equilibrio, dando como resultado la composición inicial que se muestra en la columna intermedia de la Tabla 5-41. También en esta Tabla se incluyen los valores de los potenciales químicos de las especies calculados a P<sup>0</sup> de 1 bar y T=550 K.

**Tabla 5-41. Composición inicial y potenciales químicos**

Especies	Composición inicial (mol)	Potencial Químico de la especie i pura, $\mu_i^0$ , (J/mol)
H <sub>2</sub> (g)	0.425	-2467.936
CO (g)	0.025	-162530.0
CO <sub>2</sub> (g)	0.025	-398688.9
N <sub>2</sub> (g)	0.050	-2484.485
CH <sub>3</sub> OH(g)	0.150	-134113.4
H <sub>2</sub> O(g)	0.025	-220559.7

Smith et al. (1996) presentan este ejemplo y proponen su resolución considerando que todos los componentes presentes en la fase gas tiene comportamiento de gas ideal. En este trabajo de tesis se realizó, además, el cálculo empleando el modelo de gas real, pues la presión del sistema es moderada (98.69 atm).

Como el metanol y el agua son especies polares

momento dipolar CH<sub>3</sub>OH=1.7

momento dipolar H<sub>2</sub>O=1.8,

en el modelo de gas real (ecuación de estado de Peng-Robinson) se empleó la modificación

<sup>1</sup> EQFPLUS. Desarrollado por Dr. Enrique Bazúa Rueda y M. en Ing. Fernando Barragán Aroche. UNAM, Facultad de Química. Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Termodinámica Aplicada. Derechos Reservados, 1997.

de Stryjek y Vera para compuestos polares (ver Apéndice G).

El empleo de los modelos ideal y real permitió la comparación de los resultados obtenidos por los programas *EQREAL* y *EQUIL*, mismos que se encuentran en la Tabla 5-42.

**Tabla 5-42. Reacción de síntesis de metanol.  
Cálculo con *EQREAL*: Modelo de gas real.**

<i>Especie</i>	<i>Composición inicial (mol)</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>	<i>Coefficiente de fugacidad <math>\hat{\phi}_i</math></i>
H <sub>2</sub>	0.425	0.485043	1.046318
CO	0.025	0.034799	1.052485
CO <sub>2</sub>	0.025	0.038482	0.979503
N <sub>2</sub>	0.05	0.050000	1.051704
CH <sub>3</sub> OH	0.15	0.126719	0.884569
H <sub>2</sub> O	0.025	0.0115195	0.872305

**Cálculo con *EQUIL*: Modelo de gas ideal**

<i>Especie</i>	<i>Composición inicial (mol)</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>
H <sub>2</sub>	0.425	0.503537
CO	0.025	0.041079
CO <sub>2</sub>	0.025	0.040459
N <sub>2</sub>	0.05	0.050000
CH <sub>3</sub> OH	0.15	0.118461
H <sub>2</sub> O	0.025	0.009541

Se observa en la Tabla 5-42 que los valores de los coeficientes de fugacidad,  $\hat{\phi}_i$ , de CH<sub>3</sub>OH y del H<sub>2</sub>O se encuentran alejados de la unidad.

Los resultados de la composición al equilibrio son muy similares con los dos modelos, pero cabe resaltar que la conversión hacia metanol se reduce si se considera comportamiento de gas ideal. Bajo la consideración de gas real, el valor de su coeficiente de fugacidad es menor a la unidad y debe por lo tanto aumentar la composición.

Aun cuando los autores de este problema no presentan resultados de equilibrio contra los cuales poder hacer una comparación, en este trabajo se han calculado los valores de las constantes de equilibrio  $K=f(\mu_i^\circ)$  y  $K=f(\hat{a}_i)$ , para conocer la bondad del cálculo (cf. Tabla 5-43).

Las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones (5-40) y (5-41), en términos de la actividad de los compuestos considerando modelo de gas real se muestran a continuación (para gas ideal,  $\hat{\phi}_i=1$ ).



$$K_1 = \frac{1}{P^2} \frac{y_{CH_3OH} \phi_{CH_3OH}}{(y_{H_2} \phi_{H_2})^2 y_{CO} \phi_{CO}} \quad (5-42)$$

$$K_2 = \frac{y_{CO} \phi_{CO} y_{H_2O} \phi_{H_2O}}{y_{H_2} \phi_{H_2} y_{CO_2} \phi_{CO_2}} \quad (5-43)$$

**Tabla 5-43. Valor de las constantes de equilibrio a 550 K**

<i>Constantes en función de los potenciales químicos</i>	
$K_1$	$6.8 \times 10^{-4}$
$K_2$	$1.92 \times 10^{-2}$
<i>Constantes en función de la actividad de las especies (Modelo gas real)</i>	
$K_1$	$6.8 \times 10^{-4}$
$K_2$	$1.92 \times 10^{-2}$
<i>Constantes en función de la actividad de las especies (Modelo gas ideal)</i>	
$K_1$	$6.8 \times 10^{-4}$
$K_2$	$1.92 \times 10^{-2}$

En la Tabla 5-44 se muestra la composición así como las iteraciones requeridas para el equilibrio del Reactor de Síntesis de Metanol, cuando se utiliza el simulador de procesos ASPEN, con los modelos de Gas Ideal y de Gas Real.

**Tabla 5-44. Resultados del cálculo de equilibrio de ASPEN para el Reactor de síntesis de Metanol.**

<b>Modelo de Gas Real</b>		<b>Modelo de Gas Ideal</b>	
<i>Especie</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>	<i>Especie</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>
H <sub>2</sub>	0.4840	H <sub>2</sub>	0.5022
CO	$3.3427 \times 10^{-2}$	CO	$3.9597 \times 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	$3.9073 \times 10^{-2}$	CO <sub>2</sub>	$4.1017 \times 10^{-2}$
N <sub>2</sub>	$5.00 \times 10^{-2}$	N <sub>2</sub>	$5.00 \times 10^{-2}$
CH <sub>3</sub> OH	0.1275	CH <sub>3</sub> OH	0.1193
H <sub>2</sub> O	$1.0927 \times 10^{-2}$	H <sub>2</sub> O	$8.9833 \times 10^{-3}$
# iteraciones	8	# iteraciones	5

El cálculo de equilibrio utilizando el programa *EQUIL* emplea un menor número de iteraciones que el simulador ASPEN, pues sólo requiere 2 iteraciones para el cálculo con gas real y 2 iteraciones empleando el modelo de gas ideal.

## 5.10 PRODUCCIÓN DE METANOL

Se produce metanol a partir de una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno en proporciones estequiométricas. Se proponen como especies presentes en el equilibrio a  $\text{CO}$  (g),  $\text{CO}_2$  (g),  $\text{H}_2$  (g),  $\text{H}_2\text{O}$ (g),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (g) y  $\text{O}_2$  (g). La temperatura y presión de equilibrio son respectivamente 600 K y 330 atmósferas. [Quesada (1989), pág. 23].

La Tabla 5-45 presenta los valores de los números de moles adoptados como composición inicial para el cálculo de equilibrio.

**Tabla 5-45. Composición inicial y potenciales químicos**

Especies	Composición inicial (mol)	Potencial Químico de la especie i pura, $\mu_i^\circ$ , (J/mol)
$\text{CO}$ (g)	1.8	-167993.7
$\text{CO}_2$ (g)	0.1	-400197.6
$\text{CH}_3\text{OH}$ (g)	0.1	-129397.8
$\text{O}_2$ (g)	0.1	-3547.359
$\text{H}_2$ (g)	3.7	-3424.487
$\text{H}_2\text{O}$ (g)	0.1	-219484.9

Se trata de la misma reacción de producción de metanol, pero en esta ocasión a una presión mayor, lo que ocasiona que la desviación del comportamiento ideal sea mucho más notoria.

Con fines comparativos se ha realizado el cálculo suponiendo comportamiento ideal y comportamiento real. En este último se emplea nuevamente como modelo la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson-Stryjek-Vera para el cálculo de los coeficientes de fugacidad de las especies.

Los resultados que se obtienen con las rutinas EQREAL y EQUIL presentan diferencias con respecto de los cálculos de Quesada, quién también realizó el modelamiento con gas ideal y real. Véase la Tabla 5-46.

Esta discrepancia en la composición de equilibrio se debe a que Quesada resuelve el problema eliminando de antemano al  $\text{O}_2$  de la corriente de alimentación; pues este compuesto de composición pequeña al equilibrio, provoca que la convergencia sea lenta. Así, las moles iniciales que utiliza son distintas a las de la Tabla 5-45:  $\text{CO}$ , 1.8;  $\text{CO}_2$ , 0.1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 0.1;  $\text{H}_2$ , 3.7;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1.

Por lo anterior, los valores de las constantes de equilibrio de la Tabla 5-47 difieren, ya que Quesada emplea una composición aproximada para el  $\text{O}_2$ , calculada con los multiplicadores de Lagrange.

Los algoritmos EQREAL y EQUIL internamente descartan de manera temporal al  $\text{O}_2$ , pero toman en cuenta los átomos que constituyen a este compuesto. Una vez que se llega a la solución de equilibrio, calculan su composición.



**Tabla 5-46. Composición de equilibrio en la reacción de síntesis de metanol.**

**Modelo de gas real**

<i>Especie</i>	<i>Composición inicial (mol)</i>	<i>EQREAL</i>		<i>Quesada</i>	
		<i>Composición de equilibrio (mol)</i>	<i>Coefficiente de fugacidad, <math>\hat{\phi}_i</math></i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>	<i>Coefficiente de fugacidad, <math>\hat{\phi}_i</math></i>
CO	1.8	0.264802	1.380702	0.315919	1.353980
CO <sub>2</sub>	0.1	0.316494	1.004430	0.168138	0.980900
CH <sub>4</sub> O	0.1	1.41870	0.637937	1.515943	0.603825
O <sub>2</sub>	0.1	1.24 X10 <sup>-41</sup>	1.239444	2.0 X10 <sup>-41</sup>	----
H <sub>2</sub>	3.7	1.07909	1.328722	0.931625	1.320164
H <sub>2</sub> O	0.1	0.083506	0.586995	0.031862	0.557760

**Modelo de gas ideal**

<i>Especie</i>	<i>Composición inicial (mol)</i>	<i>EQUIL</i>		<i>Quesada</i>	
		<i>Composición de equilibrio (mol)</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>
CO	1.8	0.487703	0.566479	0.566479	0.566479
CO <sub>2</sub>	0.1	0.353399	0.182248	0.182248	0.182248
CH <sub>4</sub> O	0.1	1.15890	1.251273	1.251273	1.251273
O <sub>2</sub>	0.1	2.23E-42	2.0 X10 <sup>-41</sup>	2.0 X10 <sup>-41</sup>	2.0 X10 <sup>-41</sup>
H <sub>2</sub>	3.7	1.63560	1.479701	1.479701	1.479701
H <sub>2</sub> O	0.1	0.046601	0.017752	0.017752	0.017752

Tal y como se esperaba, en este caso los resultados arrojados por los modelos ideal y real difieren aún más que en ejemplo anterior, pues la no idealidad debido a la alta presión es mayor.

Nuevamente el empleo del modelo de gas real reporta una mayor composición de metanol al equilibrio, pues el coeficiente de fugacidad del metanol es menor a la unidad, mientras que los coeficientes de fugacidad de CO y H<sub>2</sub> son mayores a la unidad, lo que provoca que la fracción mol de metanol aumente y la de CO e H<sub>2</sub> disminuya (obsérvese la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción, [Ecn. (5-48)]

Este sistema reaccionante puede representarse por las reacciones linealmente independientes:



Las expresiones de las constantes de equilibrio para este sistema son

$$K_1 = \frac{1}{P^{1/2}} \frac{y_{CO_2} \phi_{CO_2}}{(y_{O_2} \phi_{O_2})^{1/2} y_{CO} \phi_{CO}} \quad (5-47)$$

$$K_2 = \frac{1}{P^2} \frac{y_{CH_3OH} \phi_{CH_3OH}}{(y_{H_2} \phi_{H_2})^2 y_{CO} \phi_{CO}} \quad (5-48)$$

$$K_1 = \frac{1}{P^{1/2}} \frac{y_{H_2O} \phi_{H_2O}}{(y_{O_2} \phi_{O_2})^{1/2} y_{H_2} \phi_{H_2}} \quad (5-49)$$

Los valores de las constantes de equilibrio determinadas, por un lado, con los valores de los potenciales químicos (Tabla 5-45), y por otro, con la composición de equilibrio y los valores de los coeficientes de fugacidad (cuando aplica), coinciden aceptablemente (Tabla 5-47), por lo que puede considerarse que se ha llegado a la respuesta de equilibrio.

Debe notarse, sin embargo, que en las reacciones donde participa el oxígeno, no se obtienen valores idénticos de las constantes de equilibrio, debido con toda seguridad a la composición tan pequeña que presenta esta especie y, por lo tanto, al tratamiento de componente traza que se le dió.

**Tabla 5-47. Valor de las constantes de equilibrio a 600 K**

Constantes en función de los potenciales químicos *	EQUIL, EQREAL	
$K_1$	1.15 X10 <sup>20</sup>	
$K_2$	1.11 X10 <sup>-4</sup>	
$K_3$	4.53 X10 <sup>18</sup>	
Constantes en función de la actividad de las especies.	EQREAL: Modelo gas real	Quesada: Modelo gas real
$K_1$	2.17 X10 <sup>20</sup>	8.16 X10 <sup>18</sup>
$K_2$	1.11 X10 <sup>-4</sup>	1.13 X10 <sup>-4</sup>
$K_3$	8.53 X10 <sup>18</sup>	3.04 X10 <sup>17</sup>
Constantes en función de la actividad de las especies	EQUIL: Modelo gas ideal	Quesada: Modelo gas ideal
$K_1$	1.60 X10 <sup>20</sup>	7.41 X10 <sup>18</sup>
$K_2$	1.11 X10 <sup>-4</sup>	1.13 X10 <sup>-4</sup>
$K_3$	6.30 X10 <sup>18</sup>	2.76 X10 <sup>17</sup>

\*No es posible conocer los valores de los potenciales químicos empleados por Quesada (1989).

En la secuencia de cálculo que se muestra en la Tabla 5-48, se observa que se emplearon un gran número de iteraciones.

**Tabla 5-48. Secuencia de cálculo de equilibrio en la producción de metanol. Modelo de gas real**

<i>iter.</i>	$\lambda$	$G/RT$	<i>Especie que limita</i>
inicial		-48.8828	O <sub>2</sub>
0	0.0283	-57.5796	O <sub>2</sub>
1	0.0107	-58.4448	O <sub>2</sub>
2	0.0099	-58.5521	O <sub>2</sub>
3	0.0101	-58.5865	O <sub>2</sub>
4	0.0104	-58.6146	O <sub>2</sub>
5	0.0107	-58.6431	O <sub>2</sub>
6	0.0101	-58.6725	O <sub>2</sub>
7	0.0113	-58.7030	O <sub>2</sub> (se elimina)
8	0.8499	-60.3217	H <sub>2</sub> O
9	0.8922	-61.2436	
10	0.9998	-61.4397	
11	1.026	-61.4544	
12	0.9942	-61.4555	
13	0.9975	-61.4556	
14	0.9991	-61.4556	

Lo anterior obedece principalmente a que

1. En el cálculo de las derivadas de la función objetivo,  $\Theta$ , con respecto al número de moles de las especies en la fase gas

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial N_i} \right|_{\hat{\phi}_i = cte} = 0 \quad i = 1, \dots, N_c \quad (5-50)$$

se consideró a los coeficientes de fugacidad como constantes dentro de una iteración; es decir, se despreció su dependencia con la composición. Debido a esto, las últimas iteraciones en el cálculo del equilibrio se consumen en la estabilización de los valores de  $\hat{\phi}_i$ .

2. Este problema tiene presente a un componente traza: O<sub>2</sub>. Para su resolución se eliminó temporalmente de la mezcla de equilibrio a esta especie y posteriormente, una vez alcanzada la convergencia, se calculó su composición.

Al igual que en otros casos presentados, con fines comparativos se realizó el cálculo de equilibrio en la producción de metanol empleando el simulador ASPEN PLUS. La ecuación de estado que se utilizó en este caso fue la denominada Peng-Robinson-Boston-Mathias (ver apéndice VI). Todas las demás especificaciones fueron idénticas a las del cálculo con *EQREAL*.

Se consumieron 18 iteraciones y el resultado al equilibrio obtenido es similar al del programa *EQREAL*, ya que emplea la misma alimentación al proceso (ver Tabla 5-49).

**Tabla 5-49. Resultados del calculo de equilibrio de ASPEN**

<i>Especie</i>	<i>Composición de equilibrio (mol)</i>
CO	0.2574
CO <sub>2</sub>	0.3221
CH <sub>4</sub> O	1.4204
O <sub>2</sub>	0.0000
H <sub>2</sub>	1.0812
H <sub>2</sub> O	0.0779

# **CAPÍTULO 6**

## **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

Tomando como punto de partida el algoritmo de cálculo de equilibrio químico propuesto por White et al. (1958), se elaboró un programa en FORTRAN, donde a la propuesta original se le han hecho una serie de mejoras que permiten que en la gran mayoría de los casos de equilibrio estudiados, el cálculo se lleve a cabo en un número reducido de iteraciones, llegando siempre a la respuesta correcta de equilibrio termodinámico.

Además, se inició el desarrollo de una rutina alterna que permite llevar a cabo el cálculo de equilibrio en problemas que se postularon de modo que no cumplen con un número de grados de libertad  $\mathfrak{F} \geq 2$ . Esta rutina, sin embargo, requiere todavía de un estudio más amplio para optimizar su funcionamiento de manera generalizada.

El programa realizado permite llevar a cabo el cálculo con dos modelos: gas ideal y gas real, de acuerdo a las condiciones de reacción que se tengan presentes. En la opción de gas real se cuenta con dos ecuaciones de estado cúbicas<sup>1</sup> ampliamente utilizadas, pues ha demostrado ser modelos sencillos y muy versátiles en el cálculo de propiedades termodinámicas.

Se procede ahora a comentar y concluir de manera breve sobre los casos de equilibrio químico que aparecen en el capítulo 5.

Los algoritmos EQUIL y EQREAL se han probado en una variedad de sistemas a condiciones de temperatura y presión diversas. En todos los casos se llegó a la solución de equilibrio, hecho que se comprobó a través del cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones químicas que representan a cada sistema.

Un alto porcentaje de los casos estudiados fue resuelto con los algoritmos empleando un número menor de iteraciones en comparación con la resolución dada por la fuente de donde fue tomado el problema, y también en comparación con el Simulador de Procesos ASPEN PLUS.

Lo anterior demuestra que la estrategia de convergencia implementada resulta muy eficiente y que el hecho de optimizar el "tamaño de paso",  $\lambda$ , reporta un buen desempeño en cuanto a convergencia.

Existen sin embargo casos donde el Simulador de Procesos presenta mayor rapidez de convergencia. Estos casos incluyen especies sólidas y ASPEN opta por eliminar de antemano el mayor número posible de ellas, y repartir los átomos-mol totales entre las especies restantes (aún cuando indica que en la primera iteración no cumple con el balance de materia).

---

<sup>1</sup> El programa EQFPLUS (1997, Derechos Reservados) utilizado para el cálculo con gas real, incluye las ecuaciones cúbicas de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera y de Redlich-Kwong-Soave-Mmathias.

Pudo comprobarse que este método de eliminación de especies sólidas no siempre resulta conveniente, pues a ciertas condiciones las especies sólidas si están presentes en el equilibrio, y deben hacerse pruebas a lo largo de las iteraciones para introducirlas nuevamente. Esta situación da como resultado un mayor número de iteraciones.

Debe mencionarse que los algoritmos EQUIL y EQREAL permiten aún llevar a cabo mejoras. Por ejemplo, en la forma en que se manejan los compuestos de composición pequeña; pues aún cuando su funcionamiento es bueno, probablemente la condición para eliminar un compuesto (temporal o permanentemente) es muy estricta ya que el compuesto en cuestión debe alcanzar una composición muy pequeña (de un orden de magnitud de  $10^{-10}$ ) para poder ser eliminado. Si esta cantidad se reduce, por ejemplo a  $10^{-5}$ , el número de iteraciones decrece considerablemente.

Obsérvense los siguientes ejemplos:

**Tabla 6-1. Resultados del calculo de equilibrio en la Reducción de FeO, empleando para especies de composición pequeña los criterios de  $N_{traza} < N_T \times 10^{-10}$  y  $N_{traza} < N_T \times 10^{-5}$**

Especie	Composición de equilibrio (mol)	
	$N_{traza} < N_T \times 10^{-10}$	$N_{traza} < N_T \times 10^{-5}$
CO	4.85932	4.85932
CO <sub>2</sub>	0.28778	0.28778
H <sub>2</sub>	1.41489	0.41489
H <sub>2</sub> O	0.09511	0.09511
C	0.36289	0.36289
Fe	8.00000	8.00000
FeO	0.0	0.0
# iteraciones	12	8

**Tabla 6-2. Resultados del calculo de equilibrio en la Descomposición de CaCO<sub>3</sub>, empleando para especies de composición pequeña los criterios de  $N_{traza} < N_T \times 10^{-10}$  y  $N_{traza} < N_T \times 10^{-5}$ . La presión es de 20 atm.**

Especie	Composición de equilibrio (mol)	
	$N_{traza} < N_T \times 10^{-10}$	$N_{traza} < N_T \times 10^{-5}$
CO	1.0	1.0
CO <sub>2</sub>	0.5	0.5
N <sub>2</sub>	1.0	1.0
CaCO <sub>3</sub>	0.0	0.0
CaO	1.0	1.0
C	0.0	0.0
# iteraciones	17	7

**Tabla 6-3. Resultados del calculo de equilibrio en la Descomposición de etano, empleando para especies de composición pequeña los criterios de  $N_{traza} < N_T \times 10^{-10}$  y  $N_{traza} < N_T \times 10^{-5}$**

Especie	Composición de equilibrio (mol)	
	$N_{traza} < N_T \times 10^{-10}$	$N_{traza} < N_T \times 10^{-5}$
CH <sub>4</sub>	0.684027 X10 <sup>-1</sup>	0.684145 X10 <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.965478 X10 <sup>-7</sup>	0.115511 X10 <sup>-6</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.320613 X10 <sup>-9</sup>	0.409472 X10 <sup>-9</sup>
CO <sub>2</sub>	0.524033	0.524048
CO	1.40756	1.40754
H <sub>2</sub>	5.31882	5.31880
H <sub>2</sub> O	1.54437	1.54437
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.168227 X10 <sup>-6</sup>	0.168402 X10 <sup>-6</sup>
O <sub>2</sub>	5.12 X10 <sup>-21</sup>	2.00 X10 <sup>-21</sup>
# iteraciones	14	11

En todos los ejemplos estudiados se llega prácticamente a la misma respuesta de equilibrio. Sin embargo es conveniente realizar más pruebas al respecto con otros sistemas.



# APÉNDICES

- A**      **CÁLCULO DEL POTENCIAL QUÍMICO DE COMPONENTE PURO.**
- B**      **INVERSIÓN DE UNA MATRIZ.**
- C**      **SERIES DE TAYLOR.**
- D**      **RANGO DE UNA MATRIZ.**
- E**      **MÉTODOS DE LA SECANTE Y DE NEWTON.**
- F**      **DATOS DE PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS.**
- G**      **ECUACIÓN CÚBICA DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.**

## APÉNDICE A

### CÁLCULO DEL POTENCIAL QUÍMICO DE COMPONENTE PURO

La contribución de una especie química a la energía total de Gibbs del sistema ( $G^{total}/RT$ ), está dada por el producto del potencial químico del componente,  $\hat{\mu}_i$ , y el número de moles de este componente,  $N_i$ . Para una mezcla de  $N_c$  especies, la energía de Gibbs total es

$$F = \frac{G^{total}}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} N_i (\hat{\mu}_i) \quad (\text{A-1})$$

Si además se incluyen especies sólidas puras, la contribución de todas las especies da por resultado la siguiente expresión

$$F(\mathbf{N}) = \sum_{i=1}^{N_c} f_i^G + \sum_{i=N_c+1}^{N_c+N_s} f_i^S \quad (\text{2-2})$$

donde

$$f_i^G = N_i \left( \frac{\hat{\mu}_i}{RT} \right); \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{2-3})$$

es para especies en solución, y

$$f_i^S = N_i \left( \frac{\mu_i}{RT} \right); \quad i = N_c + 1, N_c + 2, \dots, N_c + N_s \quad (\text{2-4})$$

es para especies puras.

Para las especies en fase multicomponente, se emplea el potencial químico del componente en la mezcla,  $\hat{\mu}_i$ , que se calcula como

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (\text{2-5})$$

y para fases sólidas, se emplea directamente el potencial químico de componente puro en el estado estándar,  $\mu_i^0$ . Es por lo tanto necesario calcular potenciales químicos de componente puro a la temperatura del sistema  $T$ , y la presión de referencia que se haya fijado en el estado estándar.

Para el cálculo del potencial químico  $\mu_i^0$  en función de la temperatura, se emplea la siguiente expresión

$$\mu_i^0 = \Delta G_{fi}^0 \left( \frac{T}{T_0} \right) + \Delta H_{fi}^0 \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right) + (\Delta H + T\Delta S) \quad (\text{A-2})$$

donde  $\Delta G_{fi}^0$  es la energía de Gibbs de formación estándar de la especie pura  $i$ ,  $\Delta H_{fi}^0$  es la entalpía de formación estándar de la especie pura  $i$ , que representa un cambio isotérmico,  $T_0$  es la temperatura del estado estándar cuyo valor es 298.15 K y  $\mu_i^0$  en unidades de energía por mol.

El potencial químico de componente puro a la temperatura  $T$ , se denomina también la energía de formación del componente y puro a la temperatura  $T$ , y se le denota como  $\Delta G_{fi}$ .

El segundo término de la derecha en la Ecn. (A-2), proporciona la variación de la energía de Gibbs con la temperatura cuando se considera que  $\Delta H_{fi}^0$  permanece constante. El último término de la derecha da la corrección debida a la capacidad calorífica.

Tanto  $\Delta G_{fi}^0$  como  $\Delta H_{fi}^0$ , son datos tabulados en textos como Reid et al. (1987) o Walas (1985), y se encuentran listados a la temperatura de referencia  $T_0 = 298.15$  K.

Las propiedades termodinámicas de componente puro que se empleen deben estar acordes con la fase que presenten los compuestos en el equilibrio; es decir, las propiedades deben ser para gas, líquido o sólido, según sea el caso.

$\Delta H$  y  $\Delta S$  están dados en términos de la capacidad calorífica a presión constante,  $C_p$ , por lo tanto, se debe integrar la trayectoria que va desde la temperatura de referencia a la cual se encuentran las propiedades termodinámicas y físicas,  $T_0 = 298.15$  K, hasta la temperatura del sistema  $T$ . Así,

$$\Delta H = \int_{T_0}^T C_p dT \quad (\text{A-3})$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} \quad (\text{A-4})$$

La expresión del  $C_p$  y los valores de las constantes también deben corresponder a la fase que presentan las especies en el equilibrio.

Las ecuaciones del  $C_p$  utilizadas en los algoritmos EQUIL y EQREAL son

EQUIL:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \frac{e}{T^2} \quad (\text{A-5})$$

EQREAL:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5 + \frac{g}{T^2} \quad (\text{A-6})$$

donde la primera expresión tiene 5 constantes, y la segunda expresión tiene 7 constantes.

La razón de emplear diferentes ecuaciones para el cálculo del  $C_p$  es por el hecho de que el programa EQREAL hace uso de la rutina de cálculo EQFPLUS<sup>#</sup> para obtener los valores de los coeficientes de fugacidad de los componentes,  $\bar{\phi}_i$ , y esta última rutina emplea una forma más completa del  $C_p$ .

En cualquiera de los dos casos, cuando no es posible obtener de la literatura valores para todas las constantes ( $a, b, c, \dots$ ), se les da un valor igual a cero, lo cual no afecta a los demás términos. El caso anterior se presenta con frecuencia en el  $C_p$  de especies sólidas donde intervienen muy pocas constantes (ver Apéndice F). De cualquier modo, se debe tener cuidado en emplear el valor que corresponde a cada constante de acuerdo a las expresiones (A-5) y (A-6) y que el  $C_p$  se emplee dentro de su intervalo de aplicación.

El resultado de la integración de las expresiones de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  [Ecs. (A-3) y (A-4)] dentro de los límites  $T$  y  $T_0$ , para las expresiones de  $C_p$  empleadas por las rutinas EQUIL y EQREAL se presentan a continuación,

EQUIL:

$$\Delta H = \int_{T_0}^T C_p dT = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4) - e\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (\text{A-7})$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT = a \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3) - e\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (\text{A-8})$$

<sup>#</sup> EQFPLUS. Rutina para el cálculo de equilibrio de fases desarrollado por Dr. Enrique Bazúa Rueda y M en Ing. Fernando Barragán Aroche. UNAM, Facultad de Química. Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Termodinámica Aplicada. Derechos Reservados, 1997.

EQREAL:

$$\Delta H = \int_{T_0}^T Cp dT = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4) + \frac{e}{5}(T^5 - T_0^5) + \frac{f}{6}(T^6 - T_0^6) - g\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

(A-9)

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{Cp}{T} dT = a \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{e}{4}(T^4 - T_0^4) + \frac{f}{5}(T^5 - T_0^5) - \frac{g}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right)$$

(A-10)

## APÉNDICE B.

### INVERSIÓN DE UNA MATRIZ

Si se tiene un sistema de  $n$  ecuaciones lineales simultáneas con  $n$  incógnitas

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$$

de la forma

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ \vdots & \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n &= b_n \end{aligned} \quad (\text{B-1})$$

o de manera simplificada

$$\mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{B}$$

donde  $\mathbf{A}$  es la matriz de coeficientes,  $\mathbf{B}$  es el vector de términos independientes y  $\mathbf{x}$  es el vector que contiene los valores de las incógnitas; entonces, pueden conocerse los valores de las incógnitas empleando métodos directos como Eliminación Gaussiana o Eliminación de Gauss-Jordan.

En este trabajo, se empleó el método de Eliminación de Gauss-Jordan en conjunto con la estrategia del *pivote máximo* [cf. Carnahan et al., 1969] para resolver el sistema de ecuaciones que permite converger al mínimo de la energía de Gibbs [ecuaciones (2-31)-(2-33)].

El método de Gauss -Jordan con la estrategia de *pivote máximo* aplicado a la resolución de un conjunto de  $n$  ecuaciones simultáneas tal como (B-1), consiste en lo siguiente:

1) Se elige de entre todas las "entradas" o elementos de la matriz de coeficientes, al de valor absoluto más grande (y que no haya fungido como pivote anteriormente). Se excluye de esta búsqueda al vector de términos independientes:  $b_1, b_2, \dots, b_n$ .

Si se elige como pivote al elemento de la matriz de coeficientes que presente el valor absoluto más grande, se evitan resultados inexactos por errores de redondeo e inclusive divisiones sobre cero, las cuales puede presentarse si el pivote se escoge siempre en una posición fija, tal como el primer elemento del renglón o un elemento de la diagonal principal.

2) Se normaliza el renglón donde se encuentra dicho pivote; es decir, todos los elementos de dicho renglón de la matriz aumentada se dividen entre el valor del pivote con lo que el nuevo valor del pivote será la unidad.

3) Se reducen; es decir, se hacen cero los elementos que se encuentran arriba y abajo de la posición del pivote: en la misma columna pero distinto renglón. Para obtener ceros en estas posiciones se aplican dos operaciones elementales a los renglones de la matriz aumentada:

- multiplicar todos los elementos de un renglón por un escalar
- sumar los elementos de un renglón que ha sido multiplicado por un escalar a los elementos correspondientes de otro renglón.

4) Los pasos anteriores se llevan a cabo hasta completar todos los renglones de la matriz; es decir, hasta que en cada renglón algún elemento haya fungido como pivote.

5) Posteriormente se procede a reorganizar los renglones de la matriz ya que los pivotes fueron encontrados a lo largo de toda la matriz de coeficientes.

*Por ejemplo, si se tiene un sistema de ecuaciones con 4 incógnitas y se encontró un pivote en cada renglón (los pivotes están colocados en distintas columnas), el sistema será*

$$\left| \begin{array}{cccc|c} 0 & 0 & 1 & 0 & b'_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & b'_4 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & b'_1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & b'_2 \end{array} \right| \quad (\text{B-2})$$

*Después de reordenar los renglones (lo que equivale a reordenar ecuaciones), se tiene*

$$\begin{array}{ccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & b'_1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & b'_2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & b'_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & b'_4 \end{array} \quad (\text{B-3})$$

*Entonces, es posible conocer de manera directa el valor de las incógnitas  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ .*

Debe resaltarse que

$$\begin{array}{l} b'_1 \neq b_1 \\ \vdots \\ b'_4 \neq b_4 \end{array} \quad (\text{B-4})$$

ya que las operaciones de normalización y reducción se han realizado para todos los renglones de la matriz aumentada.

## APÉNDICE C.

### SERIES DE TAYLOR

La función de la energía de Gibbs es una función no lineal con respecto a las variables: los números de moles de la especie,  $\mathbf{n}=(n_1, n_2, \dots, n_{N_c})$ .

$$F(\mathbf{n}) = \frac{G^{total}}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \left[ C_i^G + \ln \frac{n_i}{n_T} \right] + \sum_{i=N_c+1}^{N_c+N_s} n_i [C_i^S] \quad (2-18)$$

donde

$$n_T = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \quad (2-19)$$

Para que esta función sea lineal, se emplea una expansión en Series de Taylor alrededor de un punto base; es decir, se evalúa la función de Gibbs con el vector que contiene el estimado inicial de los números de moles. La expansión en series se trunca en el tercer término que es el denominado cuadrático. Así por ejemplo, para una función  $g(x)$ , la expansión en Series de Taylor alrededor del punto base  $x_0$  es de la forma [cf. Marsden y Tromba, (1981)]

$$g(x) = g(x_0) + (x - x_0)g'(x_0) + \frac{1}{2!}(x - x_0)^2 g''(x_0) + \frac{1}{3!}(x - x_0)^3 g'''(x_0) + \dots + \frac{1}{n!}(x - x_0)^n g^{(n)}(x_0) + Rn(x) \quad (C-1)$$

donde  $Rn(x)$  es el residuo que representa el error de truncamiento, pues la Serie de Taylor en una serie infinita de potencias que permite dar aproximaciones de orden superior a una función.

Si la función de Gibbs se expande en una Serie de Taylor cuadrática alrededor del punto base  $\mathbf{n}$ , se obtiene

$$Q(\mathbf{N}) = F(\mathbf{n}) + \sum_{i=1}^{N_c+N_s} \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{N=\mathbf{n}} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_c+N_s} \sum_{j=1}^{N_c+N_s} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{N=\mathbf{n}} \Delta_i \Delta_j \quad (2-21)$$

donde  $\Delta_i = N_i - n_i$  y  $\Delta_T = N_T - n_T$ , son los incrementos o correcciones a las incógnitas. Entonces, el problema se ha transformado de encontrar los valores de  $N_i$  en una función no-lineal a encontrar los valores de los incrementos de las variables,  $\Delta_i$ , para corregir los números de moles  $N_i$ , que conduzcan al mínimo de la función.



## APENDICE D.

### RANGO DE UNA MATRIZ

Para una matriz dada, se pueden formar con sus elementos (también llamados “entradas”) un gran número de determinantes eliminando renglones y/o columnas, de modo que se tengan arreglos cuadrados. Por ejemplo, la matriz que se presenta a continuación

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \end{bmatrix} \quad (D-1)$$

no es una matriz cuadrada, ya que tiene cuatro renglones y cinco columnas. Si se elimina una columna a la vez, pueden formarse cinco determinantes de cuarto orden (4 renglones por 4 columnas).

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{45} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{44} & a_{45} \end{bmatrix}$$
  

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \end{bmatrix} \quad (D-2)$$

Por supuesto, es posible formar un gran número de determinantes de orden menor, ya sea de orden 3, 2, e inclusive 1, eliminando varios renglones y columnas.

En general, para calcular el valor del determinante de una matriz cuadrada se emplea el teorema de expansión de Laplace [cf. Constantinides (1987)]. Por ejemplo, para una matriz cuadrada  $A$ , si se elimina el renglón o la columna que contiene al elemento  $a_{ij}$  de la matriz  $A$ , el determinante que queda recibe el nombre de *el menor de  $a_{ij}$* , y se denota por  $M_{ij}$ . El *cofactor de  $a_{ij}$* , denotado por  $A_{ij}$  será

$$A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij} \quad (D-3)$$

El teorema de expansión de Laplace establece que el determinante de la matriz cuadrada  $A$ ,  $|A|$ , es igual a la suma de los productos de los elementos de cualquier renglón o columna y sus respectivos cofactores; es decir,

$$|A| = \sum_{k=1}^n a_{ik} A_{ik} \quad (\text{D-4})$$

para cualquier renglón  $i$ , o

$$|A| = \sum_{k=1}^n a_{kj} A_{kj} \quad (\text{D-5})$$

para cualquier columna  $j$ .

El valor de muchos de los determinantes obtenidos a partir de (D-1) puede ser cero, pero de entre todos es posible encontrar al menos un determinante de orden  $\mathcal{R}$  cuyo valor sea distinto de cero. Entonces, se dice que la matriz es de rango  $\mathcal{R}$ .

Ahora bien, para conocer si el sistema de ecuaciones que se quiere resolver tiene solución, se hace uso de los siguientes teoremas aplicables a ecuaciones algebraicas lineales simultáneas

*Teorema 1: "La condición necesaria y suficiente para que un conjunto de ecuaciones lineales simultáneas tenga solución, es que el rango de la matriz de coeficientes sea del mismo rango que la matriz aumentada de coeficientes".*

*Teorema 2: "Si el rango de la matriz de coeficientes en un conjunto de ecuaciones algebraicas lineales simultáneas es  $\mathcal{R}$ , y es el mismo que el rango de la matriz aumentada y si  $N$  es el número de incógnitas, los valores de  $(N-\mathcal{R})$  de las incógnitas pueden ser asignados de manera arbitraria y las  $\mathcal{R}$  incógnitas restantes estarán determinadas de manera única, considerando que la matriz de coeficientes de las  $\mathcal{R}$  incógnitas restantes tiene rango  $\mathcal{R}$ ".*

*Ejemplo de aplicación: Los compuestos presentes en la reformación de gas natural son  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . En estos cinco compuestos intervienen tres elementos o átomos distintos: C, H, O, por lo que la matriz de átomos para este sistema es*

Especies→ Elementos ↓	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
C	1	0	1	1	0
H	4	2	0	0	2
O	0	1	1	2	0

(D-6)

El rango de esta matriz no podrá ser mayor a 3, que es el número total de renglones.

Tomando los elementos contenidos en las tres primeras columnas para formar un determinante de 3 por 3 (es posible formar otros determinantes con estas dimensiones seleccionando otros conjuntos de columnas)

Especies→ Elementos ↓	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO
C	1	0	1
H	4	2	0
O	0	1	1

(D-7)

El valor de este determinante es 6.

Por lo tanto, el determinante de esta matriz es de orden 3 y su rango,  $\mathcal{R}$ , es 3, pues existe al menos un determinante de tercer orden cuyo valor es distinto de cero. Debe observarse que en este caso, el rango de la matriz es igual al número de elementos presentes, tal y como lo requiere el método de minimización.

Cuando un problema de equilibrio presenta características tales que la matriz de coeficientes se torna singular debido a las condiciones de temperatura, presión, composición y tipo de especies presentes, provoca que se tenga un par de renglones iguales o proporcionales y, por lo tanto, el rango de la matriz de coeficientes será menor al rango de la matriz aumentada, por lo que el sistema no tendrá solución.

Es en estos casos donde se emplea el Método Estequiométrico, presentado en el Capítulo 4, en lugar de la Estrategia de Minimización del Capítulo 2, para encontrar la solución de equilibrio.

## APÉNDICE E.

### MÉTODOS DE LA SECANTE Y DE NEWTON

En este trabajo se aplican los métodos de la *Secante* y *Newton* para encontrar el mínimo de la energía de Gibbs a través de la optimización del valor del parámetro  $\lambda$

$$\frac{d(G/RT)}{d\lambda} \rightarrow 0 \quad (\text{E-2})$$

Como se mencionó en el Capítulo 3, la derivada de la función de Gibbs con respecto al parámetro  $\lambda$ , se calcula como

$$\frac{\partial(G/RT)}{\partial\lambda} = \frac{\partial(F(\mathbf{N}))}{\partial\lambda} = \sum_{i=1}^{N_c} \Delta_i \left[ C_i^G + \ln \frac{(n_i + \lambda \Delta_i)}{(n_T + \lambda \Delta_T)} \right] + \sum_{i=N_c+1}^{N_c+N_s} \Delta_i C_i^S \quad (\text{3-8})$$

Se considera bajo este esquema que la función objetivo (3-8) es unimodal en el intervalo de búsqueda (es decir, que presenta un solo extremo).

Se parte de un punto inicial y se encuentra una mejor aproximación al mínimo asegurándose que

$$\frac{d(G/RT)^{m+1}}{d\lambda} < \frac{d(G/RT)^m}{d\lambda} \quad (\text{E-2})$$

donde  $m+1$  y  $m$  son dos iteraciones sucesivas, de modo que se camine en la dirección del mínimo.

La estrategia de optimización del valor de  $\lambda$  propuesta en el presente trabajo, aplica en los casos en que no existe especie alguna que restrinja el avance hacia el mínimo. De este modo, el mínimo de  $G^{\text{total}}$  se encuentra acotado entre los valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  y  $\lambda_{\text{mín}}$ .

Para encontrar el valor óptimo del parámetro  $\lambda$ ,  $\lambda_{\text{óptimo}}$ , el primer paso consiste en la obtención de un par de cotas cercanas al valor buscado. Esto se lleva a cabo empleando el método de la secante, que consiste en lo siguiente

#### MÉTODO DE LA SECANTE

La condición necesaria para que la función tenga un mínimo, es que su primera derivada sea igual a cero, por lo tanto

$$\frac{d(G/RT)}{d\lambda} = 0 \quad (\text{E-3})$$

El método de la secante propone el siguiente modelo

$$f'(x^k) + m(x - x^k) = 0 \quad (\text{E-4})$$

donde  $m$  es la pendiente que conecta un par de puntos  $x^p$  y  $x^q$

$$m = \frac{f'(x^q) - f'(x^p)}{x^q - x^p} \quad (\text{E-5})$$

con  $x^p$  como límite o cota superior y  $x^q$  como límite inferior. Así, el método de la secante aproxima el valor de la derivada con una línea recta.

Lo anterior traducido a la función objetivo que nos ocupa da como resultado

$$\frac{d(G/RT)}{d\lambda} \Big|_{\lambda^k} + m(\lambda - \lambda^k) = 0 \quad (\text{E-6})$$

con

$$m = \frac{\frac{d(G/RT)}{d\lambda} \Big|_{\lambda'} - \frac{d(G/RT)}{d\lambda} \Big|_{\lambda''}}{\lambda' - \lambda''} \quad (\text{E-7})$$

donde  $\lambda'$  y  $\lambda''$  corresponden al límite superior e inferior, respectivamente.

De acuerdo al método de la Secante, para una iteración  $k$ , se encuentra una nueva aproximación al valor buscado  $x^*$  aplicando la ecuación

$$\tilde{x}^* = x^q - \frac{f'(x^q)}{\left[ \frac{f'(x^q) - f'(x^p)}{x^q - x^p} \right]} \quad (\text{E-8})$$

Aplicado a la función de Gibbs se obtiene

$$\tilde{\lambda}_{opt} = \lambda' - \frac{\frac{d(G/RT)}{d\lambda} \Big|_{\lambda'}}{\left[ \frac{d(G/RT)}{d\lambda} \Big|_{\lambda'} - \frac{d(G/RT)}{d\lambda} \Big|_{\lambda''} \right]} / (\lambda' - \lambda'') \quad (\text{E-9})$$

donde  $\tilde{x}^*$  y  $\tilde{\lambda}_{opt}$ , son aproximaciones a los valores buscados  $x^*$  y  $\lambda_{optimal}$  respectivamente.

El punto de partida de este método son las cotas  $\lambda'$  y  $\lambda''$  colocadas en el intervalo de búsqueda de  $\lambda$ . El cálculo de la primera derivada empleando estas cotas da como resultado valores con signo

opuesto. Con lo anterior se asegura que el mínimo se encuentra dentro del intervalo de búsqueda (ver Figura 3-3).

Se va delimitando cada vez más la región donde se encuentra la solución, al calcular la derivada de la función con el nuevo valor obtenido de  $\lambda_{opt}$ . Los puntos que se retendrán para la siguiente iteración son  $\lambda_{opt}$  y alguno de  $\lambda'$  y  $\lambda''$ . La elección se realiza de modo que

$$\left. \frac{d(G/RT)}{d\lambda} \right|_{\lambda_{opt}} \quad (E-10)$$

y cualquiera de

$$\left. \frac{d(G/RT)}{d\lambda} \right|_{\lambda'} \quad \text{ó} \quad \left. \frac{d(G/RT)}{d\lambda} \right|_{\lambda''} \quad (E-11)$$

sean de signo opuesto y mantengan el acotamiento al valor buscado. La cota con la que la derivada presente un mayor valor será descartada (a esta delimitación de la región de búsqueda se le conoce como "regula falsi" o método de la posición falsa).

El algoritmo de convergencia aplica dos veces consecutivas la estrategia de la secante para asegurarse de tener bien acotado el mínimo de la función. Posteriormente aplica el método de Newton para encontrar el valor óptimo de  $\lambda$ ,  $\lambda_{\text{óptimo}}$ , tomando como base el valor de  $\lambda_{opt}$ .

## MÉTODO DE NEWTON

Este método es un método indirecto que calcula un extremo de la función, empleando derivadas analíticas, así como valores de la función objetivo. La condición necesaria para que una función  $f(x)$  tenga un mínimo local es que  $f'(x) = 0$ .

El método de Newton aproxima la función  $f(x)$  por medio de una función cuadrática.

$$f(x) = f(x^k) + f'(x^k)(x - x^k) + \frac{1}{2} f''(x^k)(x - x^k)^2 \quad (E-12)$$

La expresión anterior se diferencia y se iguala a cero.

$$f'(x^k) + \frac{1}{2} (2) f''(x^k)(x - x^k) = 0 \quad (E-13)$$

Entonces se puede resolver la ecuación  $f'(x) = 0$  para obtener una mejor aproximación

$$x^{k+1} = x^k - \frac{f'(x)}{f''(x)} \quad (E-14)$$

Se debe asegurar que para un mínimo, en cada etapa (o iteración)  $k$

$$(E-15)$$

$$f(x^{k+1}) < f(x^k)$$

El método de Newton presenta tres desventajas:

- 1) Si la segunda derivada de la función  $f''(x) \rightarrow 0$ , la convergencia es lenta.
- 2) Si existe más de un extremo, la estrategia puede no converger al extremo deseado (el mínimo global de la función) y por lo tanto oscilar.
- 3) Si la inicialización es lejana a la solución, puede no haber convergencia.

Sin embargo, la aplicación conjunta de los métodos de la Secante y de Newton ha mostrado ser una estrategia eficaz en todos los casos estudiados de equilibrio, tal como lo demuestran los resultados obtenidos en cada caso (cf. Capítulo 5).

A continuación se presenta un ejemplo de equilibrio, donde se muestra de manera detallada la forma en que converge al mínimo. En un principio el valor del parámetro  $\lambda$  se encuentra restringido, pero posteriormente es posible optimizarlo a través del empleo de los métodos expuestos en este Apéndice. Obsérvese la Tabla AE-1.

**Tabla AE-1. Convergencia hacia el mínimo de G, en el caso de Reducción de  $Fe_3O_4$**

Núm. iter.	$\lambda$ máx	$\lambda$ mín	$\lambda_{SECANTE}$	Derivada SECANTE	$\lambda_{NEWTON}$	1ª Derivada NEWTON	2ª Derivada NEWTON	$\lambda$ óptima
0	$6.90 \times 10^{-2}$	$-1.83 \times 10^{-1}$	-	-	-	-	-	$6.22 \times 10^{-2}$
1	$1.64 \times 10^{-1}$	$-3.41 \times 10^{-1}$	-	-	-	-	-	$1.47 \times 10^{-1}$
2	$2.97 \times 10^{-1}$	$-3.90 \times 10^{-1}$	-	-	-	-	-	$2.67 \times 10^{-1}$
3	$9.62 \times 10^{-1}$	$-4.94 \times 10^{-1}$	-	-	-	-	-	$8.65 \times 10^{-1}$
4	18.76	$-7.92 \times 10^{-1}$	3.338	$4.73 \times 10^{-2}$	1.553	$1.52 \times 10^{-2}$	$2.92 \times 10^{-2}$	1.58805
			2.076	$1.52 \times 10^{-2}$	1.588	$-1.18 \times 10^{-3}$	$3.40 \times 10^{-2}$	
					1.588	$-6.67 \times 10^{-6}$	$3.36 \times 10^{-2}$	
					1.588	$-2.14 \times 10^{-10}$	$3.36 \times 10^{-2}$	
5	22.38	-6.146	1.492	$4.80 \times 10^{-6}$	1.072	$3.10 \times 10^{-7}$	$1.17 \times 10^{-5}$	1.07199
			1.098	$3.10 \times 10^{-7}$	1.072	$-4.73 \times 10^{-10}$	$1.17 \times 10^{-5}$	
6	$3.96 \times 10^5$	-226.88	135.814	$1.64 \times 10^{-6}$	1.00190	$3.82 \times 10^{-9}$	$1.52 \times 10^{-8}$	1.002030
			1.253	$3.82 \times 10^{-9}$	1.00203	$-1.95 \times 10^{-12}$	$1.52 \times 10^{-8}$	
					1.00203	$-4.34 \times 10^{-19}$	$1.52 \times 10^{-8}$	

En este caso de equilibrio, de las iteraciones 0 a la 3, el valor de  $\lambda$  óptima es el 90% del valor del límite  $\lambda$  máx. Posteriormente el mínimo queda dentro de las cotas, por lo que es posible la optimización. En la iteración 4 se tienen dos pasos del método de la Secante y cuatro pasos del método de Newton (obsérvese como el valor de la primera derivada en

ambos casos disminuye conforme se encuentra un mejor valor del parámetro). En la sexta iteración se obtiene el valor óptimo de  $\lambda$ .

En la última iteración, el valor de las cotas  $\lambda_{máx}$  y  $\lambda_{mín}$  es muy grande, debido a que las moles de las especies ya no cambian y  $\phi_i$  se vuelve pequeño [Ecn. (3-5)]. Aún así, la estrategia de convergencia permite encontrar el valor óptimo de  $\lambda$ , que es cercano a la unidad. Las Figuras AE-1 y AE-2 muestran el comportamiento de la función de Gibbs y su primera derivada con respecto a  $\lambda$ , cuando se está muy cerca de la convergencia (iteración 5).

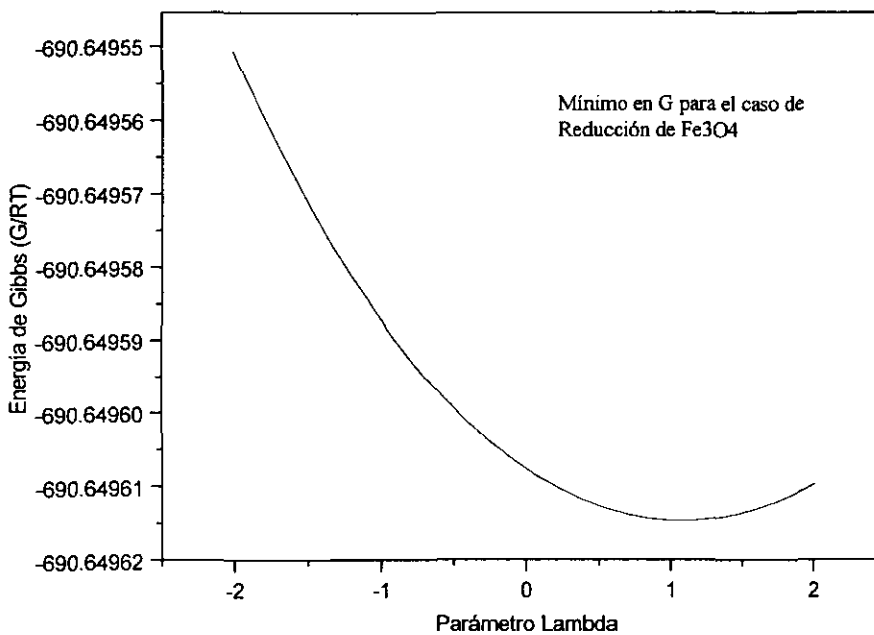


Figura AE-1. Ejemplo del comportamiento de la energía de Gibbs con respecto al parámetro  $\lambda$ , cuando se está muy cerca de converger. Caso de Reducción de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



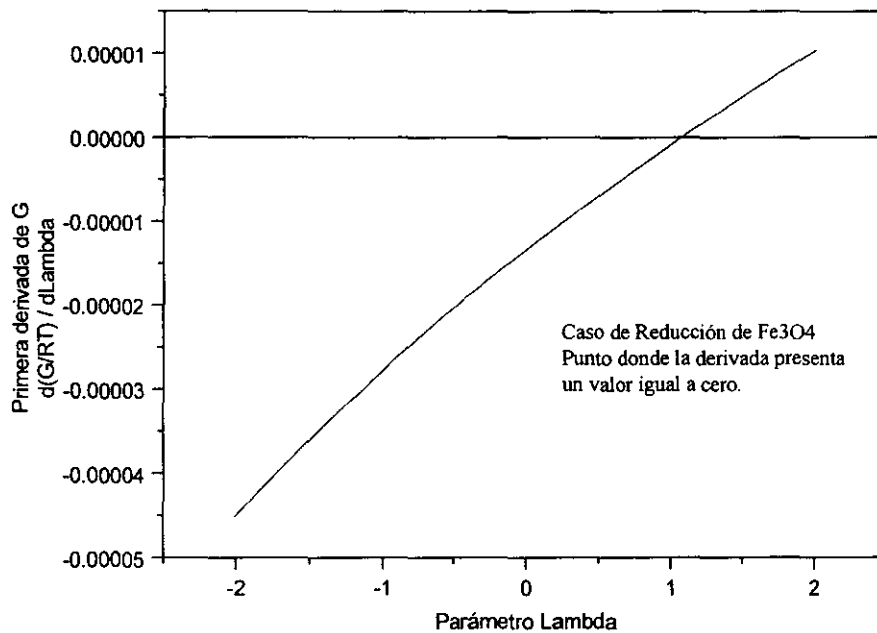


Figura AE-2. Ejemplo del comportamiento de la primera derivada de la energía de Gibbs con respecto al parámetro  $\lambda$ , cuando se está muy cerca de converger. Caso de Reducción de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Se debe observar que tanto el mínimo de  $G$  como el paso de la derivada de  $G$  por cero, se presentan exactamente cuando  $\lambda=1$ .

## APÉNDICE F

### DATOS DE PROPIEDADES FÍSICAS\* Y TERMODINÁMICAS\*

A continuación se presentan los datos de propiedades físicas y termodinámicas de las especies empleadas en los cálculos de equilibrio químico de esta tesis.

Tabla AF-1.

ESPECIE	$\Delta G^\circ_f$	$\Delta H^\circ_f$	Constantes del Cp						
			a	b	c	d	e	f	g
CO	$-1.37 \times 10^5$	$-1.11 \times 10^5$	$3.09 \times 10^1$	$-1.29 \times 10^{-2}$	$2.79 \times 10^{-5}$	$-1.27 \times 10^{-8}$	0	0	0
CO <sub>2</sub>	$-3.95 \times 10^5$	$-3.94 \times 10^5$	$1.98 \times 10^1$	$7.34 \times 10^{-2}$	$-5.60 \times 10^{-5}$	$1.72 \times 10^{-8}$	0	0	0
H <sub>2</sub>	0	0	$2.71 \times 10^1$	$9.27 \times 10^{-3}$	$-1.38 \times 10^{-5}$	$7.65 \times 10^{-9}$	0	0	0
H <sub>2</sub> O	$-2.29 \times 10^5$	$-2.42 \times 10^5$	$3.22 \times 10^1$	$1.92 \times 10^{-3}$	$1.06 \times 10^{-5}$	$-3.60 \times 10^{-9}$	0	0	0
CH <sub>4</sub>	$-5.09 \times 10^4$	$-7.49 \times 10^4$	$1.93 \times 10^1$	$5.21 \times 10^{-2}$	$1.20 \times 10^{-5}$	$-1.13 \times 10^{-8}$	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$2.09 \times 10^5$	$2.27 \times 10^5$	$2.68 \times 10^1$	$7.58 \times 10^{-2}$	$-5.01 \times 10^{-5}$	$1.41 \times 10^{-8}$	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$6.82 \times 10^4$	$5.23 \times 10^4$	$3.81 \times 10^0$	$1.57 \times 10^{-1}$	$-8.35 \times 10^{-5}$	$1.76 \times 10^{-8}$	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$-3.30 \times 10^4$	$-8.47 \times 10^4$	$5.41 \times 10^0$	$1.78 \times 10^{-1}$	$-6.94 \times 10^{-5}$	$8.71 \times 10^{-9}$	0	0	0
Fe	0	0	$1.41 \times 10^1$	$2.97 \times 10^{-2}$	0	0	$1.80 \times 10^5$	0	0
FeO	-244112	-268774	$5.17 \times 10^1$	$6.77 \times 10^{-3}$	0	0	$-1.59 \times 10^5$	0	0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1013232	-1116060	$1.67 \times 10^2$	$7.88 \times 10^{-2}$	0	0	$-4.18 \times 10^6$	0	0
CH <sub>3</sub> OH	$-1.63 \times 10^5$	$-2.01 \times 10^5$	$2.12 \times 10^1$	$7.09 \times 10^{-2}$	$2.59 \times 10^{-5}$	$-2.85 \times 10^{-8}$	0	0	0
O <sub>2</sub>	0	0	$2.81 \times 10^1$	$-3.68 \times 10^{-6}$	$1.75 \times 10^{-5}$	$-1.07 \times 10^{-8}$	0	0	0
CaCO <sub>3</sub>	-1128786.6	-1206903.8	104.52	$2.19 \times 10^{-2}$	0	0	$-2.60 \times 10^6$	0	0
CaO	-604184.1	-635564.9	48.83	$4.52 \times 10^{-3}$	0	0	$-6.50 \times 10^5$	0	0
C	0	0	17.16	$4.27 \times 10^{-3}$	0	0	$-8.80 \times 10^5$	0	0
N <sub>2</sub>	0	0	$3.12 \times 10^1$	$-1.36 \times 10^{-2}$	$2.68 \times 10^{-5}$	$-1.17 \times 10^{-8}$	0	0	0

Tabla AF-2. Propiedades de las especies para la ecuación de estado PRSV

Especie	Tc (K)	Pc (bar)	Factor acéntrico de Pitzer, $\omega$	Parámetro $\kappa_1$ **
CO	132.95	34.53	0.093	0.0
CO <sub>2</sub>	302.4	72.85	0.231	-0.04285
CH <sub>3</sub> OH	512.6	80.9	0.565	0.16816
O <sub>2</sub>	154.58	50.1	0.019	-0.01512
H <sub>2</sub>	33.27	12.79	-0.220	0.0
H <sub>2</sub> O	647.35	218.29	0.348	0.06635

\*Estos valores fueron obtenidos de Reid et. al (1987) y de Smith et al. (1996).

\*\*Stryjek y Vera, 1986, *PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Components and Mixtures*, Can J. Chem. Eng, 64: 323-333.

## APÉNDICE G

### ECUACIÓN CÚBICA DE ESTADO DE PENG-ROBINSON

En los cálculos de equilibrio, donde la fase gas se modeló con Gas Real, la determinación de los coeficientes de fugacidad de los compuestos se hizo a través de la Ecuación de Estado Cúbica (EEC) de Peng-Robinson-Stryjek-Vera [Stryjek y Vera, 1986], que es ampliamente usada en cálculos de equilibrio líquido-vapor. La expresión de la EEC para un componente puro es

$$P = \frac{RT}{v_i - b_i} - \frac{a_i}{v_i^2 + 2b_i v_i - b^2} \quad (\text{G-1})$$

donde  $v_i$  es el volumen molar de componente  $i$ ,  $a_i$  y  $b_i$  son parámetros característicos de la ecuación de estado cúbica: el parámetro  $a_i$  esta relacionado con las fuerzas intermoleculares, y  $b_i$  es una medida aproximada del tamaño de las moléculas. Sus valores para un componente puro se obtienen empleando las Ecns. (G-2) y (G-3), que se determinaron en el punto crítico.

$$a_i = \Omega_a \frac{\alpha (RTc_i)^2}{Pc_i} \quad (\text{G-2})$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RTc_i}{Pc_i} \quad (\text{G-3})$$

donde  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  son constantes específicas de la ecuación (ver Tabla AG-1),  $Tc_i$  y  $Pc_i$  son las propiedades críticas del componente puro. El valor de  $\alpha$  es función del factor acéntrico, la temperatura reducida y el parámetro polar  $\kappa_1$  [cf. Stryjek y Vera (1986), 323-333].

Tabla AG-1. Valores de  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  para la Ecn. de PRSV

$\Omega_a$	0.45723553
$\Omega_b$	0.077796074

En el caso de mezclas de componentes,  $a$  y  $b$  de la mezcla se obtienen relacionando  $a_i$  y  $b_i$  con la composición a través de reglas de mezclado.

Cuando se utilizó el simulador de procesos ASPEN PLUS para modelar problemas de equilibrio químico de esta tesis, se seleccionó la EEC denominada Peng-Robinson-Boston-Mathias, que es la misma expresión que aparece en la Ecn (G-1). Para los cálculos de equilibrio tanto con EQREAL como con ASPEN PLUS, la EEC incluye la modificación de Boston y Mathias al parámetro  $\alpha$ , original de Soave, para cálculos con gases ligeros a temperaturas supercríticas<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> ASPEN PLUS Release 9. Physical Property Methods and Models. Aspen Technology Incorporation (1988).

## BIBLIOGRAFÍA

- Amundson, N. R., 1969. *Mathematical Methods in Chemical Engineering. Matrices and their Applications*, Vol. 1, Prentice Hall, Inc. N.Y.
- Baker, L. E., Pierce, A. C., Luks, K. D., 1982. *Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria*, *Soc. Pet. Eng. J.*, **21**: 731-742.
- Balzhiser, R. E., Samuels, M. R., Eliassen, J. D., 1972. *Chemical Engineering Thermodynamics. The Study of Energy, Entropy and Equilibrium*, Prentice Hall, Inc., N.J.
- Bazúa Rueda, E., 1997. *Notas del Curso Equilibrio Físico*. Facultad de Química, UNAM.
- Boynton, F. P., 1960. *Chemical Equilibrium in Multicomponent Polyphase Systems*, *J. Chem. Phys.*, **32**: 1880-1881.
- Brinkley, S. R. Jr., 1947. *Calculation of the Equilibrium Composition of Systems of Many Constituents*, *J. Chem. Phys.*, **15**: 107-110.
- Carnahan, B., Luther, H.A., Wilkes, J. O., 1969. *Applied Numerical Methods*, John Wiley and Sons.
- Cruise, D.R., 1964. *Notes on the Rapid Computation of Chemical Equilibria*. *J. Phys. Chem.*, **68**: 3797-3802.
- Constantinides, A., 1987. *Applied Numerical Methods with Personal Computers*, McGraw-Hill International Editions. Chemical Engineering Series, Singapur.
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M., 1988. *Optimization of Chemical Processes*, McGraw-Hill International Editions. Chemical Engineering Series, Singapur.
- Kandiner, H. J., Brinkley, S. R. Jr., 1950. *Calculations of Complex Equilibrium Relations*, *Ind. Eng. Chem.*, **42**: 850.
- Oliver, R.C, Stephanou, S. E., Baier, R. W., 1962. *Calculating Free Energy Minimization*, *Chem. Eng.*, **69**: 121-128.
- Prigogine, I., Defay, R., 1947. *On the Number of Independent Constituents and the Phase Rule*, *J. Chem. Phys.*, **15**: 614-615.
- Quesada, I. M., 1989. *Calculo del Equilibrio en Sistemas de Varias Reacciones usando Ecuaciones de Estado*, Tesis Facultad de Química, UNAM.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1987. *The properties of gases and liquids*, 4<sup>th</sup> Edition, Mc-Graw Hill, N. Y.

Sanderson, R. V., Chien H. H., 1973. *Simultaneous Chemical and Phase Equilibrium Calculation*, *Ind Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **12**: 81-85.

Schott, G. L., 1964. *Computation of Restricted Equilibria by General Methods*. *J. Chem. Phys.*, **40**: 2065-2066.

Seider, W. D., Gautam, R., *Computation of Phase and Chemical Equilibrium*.

Part I: *Local and Constrained Minima in Gibbs Free Energy*, *AiChE J.* **25**: 991-999 (1979).

Part II: *Phase splitting*, *AiChE J.* **25**: 999-1006 (1979).

Part III: *Electrolytic Solutions*, *AiChE J.* **25**: 1006-1015 (1979).

Part IV: *Approach to Chemical Equilibrium*, *AiChE J.* **25**: 466-471 (1981).

Seider, W. D., Gautam, R., White III, C. W., 1980. *Computation of Phase and Chemical Equilibrium: a Review*, *Amer. Chem. Soc.*, 115-134.

Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M., 1996. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5<sup>a</sup> Edición, McGraw-Hill International Editions. Chemical Engineering Series, Singapur.

Walas, S. M., 1985. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth-Heinemann, EE. UU.

White, W. B, Johnson, S. M., Dantzig, G. B., 1958. *Chemical Equilibrium in Complex Mixtures*, *J. Chem. Phys.*, 751-755, American Institute of Physics.

Wilie, C. R., Barret C. L., 1995. *Advanced Engineering Mathematics*, 6<sup>a</sup> edición. McGraw-Hil Inc.