

DCNE
\$500 =

21 FEB. 1985

FECHA DE DEVOLUCION

El último sello marca la fecha tope para ser devuelto este libro.

El lector pagará \$5.00 pesos por cada día que pase una semana después del vencimiento.

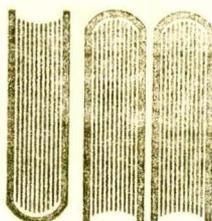
--	--	--

VoBo ~~_____~~
J. S. S.
27/XI/84

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Clasif.
040.5466
G216m
1984
c.1



UNIVERSIDAD
DE MONTERREY

Título:
METODOLOGIA PARA EL CALCULO DE LA
COMPOSICION AL EQUILIBRIO DE UN
SISTEMA DE REACCIONES
COMPETITIVAS

REPORTE DEL PROGRAMA DE EVALUACION FINAL

Autor: QUE PRESENTA
GABRIELA GARCIA ZERECERO

folio: 900353

EN OPCION AL TITULO DE
LICENCIADO EN QUIMICA
CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA INDUSTRIAL

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1984

INDICE

INTRODUCCION	1
METODOLOGIA	12
RESULTADOS	22
CONCLUSIONES	24
DIAGRAMAS DE FLUJO	25
LISTADO DEL PROGRAMA	35

NOTACION.

A.	Energía libre de Helmholtz
A _i	Especie química
a _i	Actividad del componente i
a _{ij}	Coefficiente estequiométrico
a, b, c, d	Constantes empíricas
C	Componente
C _p	Capacidad calorífica a presión constante
f _i	Fugacidad del componente i
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
i, j	Subíndices
I _H , I _K	Constantes de integración
K	Constante de equilibrio
n	Número de moles
P	Presión
Q	Calor
R	Constante universal de los gases
S	Entropía
T	Temperatura
U	Energía interna
V	Volúmen
W	Trabajo
X	Fracción mol
α	Grado de conversión

μ	Potencial químico
Σ	Sumatoria
Π	Producto
\ln	Logaritmo natural
\int	Integral
∂	Parcial
d	Cambio infinitesimal o total
Δ	Cambio finito en una propiedad de estado

Notación del Programa.

A	Matriz de coeficientes	(Real)
ALFA	Constantes empíricas que corresponden a las letras a,b,c y d	
BETA	del cálculo de Cp	(Reales)
GAMA		
DELTA		
C	Matriz copia de la original.	(Real)
CMAX	Valor máximo del grado de conversión	(Real)
CMIN	Valor mínimo del grado de conversión	(Real)
CNUEVA	Nuevo valor para el grado de conversión	(Real)
CONV	Grado de conversión	(Real)
CONVV	Valor viejo del grado de conversión	(Real)
CTE1	Constante de integración	(Real)
CTE2	Constante de integración	(Real)
D	Jacobiano	(Real)
DG	Cambio en la energía libre de Gibbs	(Real)
DH	Cambio de la entalpía	(Real)

F	Bandera	(Lógica)
F0	Número de moles iniciales	(Real)
F1	Número de moles finales	(Real)
FT	Número de moles totales	(Real)
FOR	Fórmula	(Caracter)
I		
II		
J	Subíndices	(Entera)
K		
L		
KE	Constante de equilibrio	(Real)
KEC	Constante de equilibrio asumiendo el grado de conversión	(Real)
LI	Número del archivo de datos	(Entera)
M	Bandera	(Lógica)
NOM	Nombre	(Caracter)
NC	Número de compuestos	(Entera)
ND	Número de reacciones dependientes	(Entera)
NI	Número de reacciones independientes	(Entera)
NR	Número de reacciones	(Entera)
P	Presión	(Real)
R	Constante universal de los gases	(Real)
SUM	Sumatoria auxiliar	(Real)
T	Temperatura	(Real)
Y	Suma de coeficientes	(Real)

I N T R O D U C C I O N .

Cuando la base de la industria química era el carbón, se realizaban síntesis orgánicas a partir de compuestos individuales relativamente puros, por ejemplo: acetileno, etileno, etc., y los sistemas reaccionantes generalmente podían describirse a partir de una reacción química simple.

Con la conversión de la industria química a la utilización del petróleo y procesos petroquímicos, ha aumentado la importancia de la utilización de mezclas de multicomponentes como materias primas. La separación de los componentes del petróleo o sus fracciones es difícil y cara, además de que la tecnología contemporánea, utilizando técnicas analíticas modernas, es capaz de estudiar sistemas reaccionantes

altamente complejos. En ésta situación es esencial el cálculo del equilibrio químico de sistemas en los cuales tienen lugar numerosas reacciones.

El equilibrio químico puede definirse como una condición de máxima estabilidad que puede alcanzar un sistema, sin embargo no debe considerarse como un estado en el cuál cesa todo movimiento.

Es conveniente considerar el punto de equilibrio como el estado en el que la velocidad con la que desaparecen los reactivos para formar productos, es exactamente igual a la velocidad con la que los productos interaccionan para regenerar las sustancias reaccionantes. Bajo estas condiciones no se puede detectar ninguna transformación perceptible en el sistema, y el efecto es un estado aparente de reposo completo. Tal equilibrio se denomina dinámico, en contraposición al equilibrio estático en el que no hay movimiento alguno. Todos los equilibrios químicos y físicos entre estados se consideran de naturaleza dinámica.

Los equilibrios químicos pueden dividirse en dos clases: homogéneos y heterogéneos. Un equilibrio homogéneo es en el que se presenta una sola fase, como sucede en aquel que sólo contiene gases. Un equilibrio heterogéneo es el establecido en un sistema en el que aparece más de una fase, como es el caso del equilibrio entre sólido y gas, líquido y gas, líquido y líquido, etc.

Las características generales del equilibrio son:

- Invariabilidad: esto es, sus propiedades cuantificables no presentan ningún cambio con el tiempo.
- El sistema es uniforme, o está compuesto por numerosos subsistemas cada uno de los cuales es uniforme.
- Todo tipo de flujo (masa, calor o trabajo) dentro del sistema, o entre el sistema y sus alrededores es cero. (Se da por supuesto que el sistema no interacciona con los alrededores, lo cual excluye sistemas abiertos, en estado estacionario, los cuales aunque presentan la condición d invariabilidad, exhiben un intercambio de masa, calor o trabajo con los alrededores).
- Reproducibilidad: Al repetirse las condiciones bajo las que actúa el sistema, deben obtenerse los mismos resultados.

Criterio de Equilibrio.

La desigualdad de Clausius sirve como punto de partida para el desarrollo termodinámico del criterio de equilibrio. Esta ecuación que incluye a la primera y segunda leyes es válida para cualquier proceso que ocurre en un sistema cerrado en el cuál no hay ningún intercambio de calor con los alrededores a una temperatura constante.

Puede escribirse:

$$\Delta U - T \Delta S - W \leq 0 \quad (1)$$

$$dU - T dS - dw \leq 0 \quad (2)$$

La deducción de los numerosos criterios de equilibrio procede de la aplicación de esta desigualdad bajo varias condiciones, el conjunto de las cuales corresponde a una situación física real.

El sistema aislado.

Por definición, un sistema aislado es aquél en el que no hay un intercambio de masa, calor o trabajo con los alrededores. Para cualquier proceso que ocurra bajo estas limitaciones se puede establecer lo siguiente:

$$Q = 0 \quad (3)$$

$$W = 0 \quad (4)$$

$$\Delta V = 0 \quad (5)$$

$$\Delta U = 0 \quad (+) \quad (6)$$

en donde:

Q= calor

W= trabajo

ΔV = cambio de volumen

ΔU = cambio de energía interna

Las precedentes condiciones aplicadas a la desigualdad de Clausius dan como resultado

$$\Delta S_{U,V} \geq 0 \quad (7)$$

Aquí la condición de aislamiento está expresada en términos de las variables termodinámicas V y U. La interpretación de estos resultados es que la entropía nunca puede disminuir en ningún proceso que ocurra a U y V constantes.

El signo de desigualdad se refiere a un proceso espontáneo o irreversible. Los procesos espontáneos incrementan la entropía para mover al sistema hacia el estado de equilibrio. La entropía en este estado alcanza su valor máximo en el cual ya no son posibles dichos procesos.

Para sistemas a presión y temperatura constantes, es conveniente utilizar la desigualdad de Clausius expresándola en términos de trabajo neto (W'):

$$\Delta U - T\Delta S + P\Delta V - W' \leq 0 \quad (8)$$

Si el sistema no realiza otro trabajo que aquél debido a cambios en el volumen del sistema contra los alrededores a la presión constante P , entonces $W' = 0$

$$\Delta U - T\Delta S + P\Delta V \leq 0 \quad (9)$$

El lado izquierdo de la desigualdad es el cambio de la energía libre de Gibbs, la cual se define:

$$G = U + PV - TS \quad (10)$$

entonces:

$$\Delta G_{T,P} \leq 0 \quad (11)$$

Para un sistema bajo estas condiciones, los procesos espontáneos aparecen en cambios negativos de la energía libre de Gibbs, y en el equilibrio ésta tiene su valor mínimo.

En la mayoría de las aplicaciones raramente interesa verificar si el sistema está en equilibrio porque generalmente este estado se conoce o se asume. Desde este punto de vista resultan de mayor interés las ecuaciones termodinámicas que caracterizan el equilibrio.

Para pequeñas variaciones fuera del equilibrio se cumple que:

$$dS_{U,V} = 0 \quad (12)$$

$$dG_{T,P} = 0 \quad (13)$$

diferenciales que establecen que el cambio en una propiedad de estado es cero para pequeñas variaciones bajo condiciones determinadas. Los coeficientes en estas ecuaciones serán evaluados en el estado de equilibrio inicial, y cada una de estas ecuaciones será aplicada al mismo estado. Por tanto la información extraída de cada una de las ecuaciones se refiere a la naturaleza del estado de equilibrio sin tomar en cuenta la trayectoria que sigue el sistema para apartarse de dicho estado.

Los criterios de equilibrio obtenidos hasta aquí son un tanto generales; sin embargo, si deseamos utilizarlos para obtener información relacionada con sistemas en equilibrio capaces de presentar cambios en su composición, será necesario relacionar las propiedades termodinámicas con la composición.

Considerando la energía interna:

$$dU = T dS - P dV \quad (14)$$

y asumiendo un sistema de una sola fase que no experimenta cambios en la composición, su estado puede especificarse por dos variables y la ecuación anterior puede expresarse como una ecuación de estado relacionando los cambios de U con los cambios de las variables independientes S y V:

$$U = U(S,V) \quad (15)$$

Cuando un cambio en la composición es posible, debe considerarse que U depende también del número de moles n_i de cada uno de los C componentes:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_C) \quad (16)$$

de donde se sigue:

$$dU \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (17)$$

Los dos primeros términos se refieren a condiciones de composición constante:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = -P \quad (18)$$

que se obtiene de aplicar estas condiciones a la ecuación (14).

Si definimos el potencial químico como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad (19)$$

la ecuación (15) se convierte en

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i \quad (20)$$

Si la cantidad $d(PV)$ se añade a cada lado de esta ecuación, obtenemos:

$$dH = V dP + T dS + \sum \mu_i dn_i \quad (21)$$

De igual forma, restando $d(TS)$ a cada lado de la ecuación anterior, resulta:

$$dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i \quad (22)$$

Las ecuaciones (20) a (22) son las diferentes formas de la ecuación fundamental aplicable a sistemas en los cuales el número de moles de uno o mas componentes cambian durante el proceso.

En general, el cambio de la composición que resulta de una ecuación química puede escribirse:

$$dn_i = a_i d\alpha \quad (23)$$

la cual, si se sustituye en la ecuación (22), nos da:

$$dG = V dP - S dT + (\sum a_i \mu_i) d\alpha \quad (24)$$

de donde:

$$\sum a_i \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \alpha} \right)_{T,P} \quad (25)$$

pero $dG_{T,P} = 0$ con lo que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \alpha} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{ó} \quad \sum a_i \mu_i = 0 \quad (26)$$

Esta última ecuación es la condición de equilibrio para una reacción química, pero expresada de esta forma tiene poca utilidad. Una relación más útil se obtiene expresando los potenciales químicos en términos de fugacidades.

La ecuación para la fugacidad de una sustancia en una mezcla se define:

$$d\mu_i = RT \, d \ln \hat{f}_i \quad (27)$$

Si ésta ecuación se integra entre el estado estándar (o), y el estado de equilibrio, se obtiene:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\circ}} \quad (28)$$

Esta relación de fugacidades es muy común, y por tanto es conveniente definirla como una nueva función termodinámica, la actividad \hat{a}_i .

Entonces:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \hat{a}_i \quad (29)$$

con lo que la condición de equilibrio resulta:

$$\sum a_i \mu_i^{\circ} + RT \sum a_i \ln \hat{a}_i = 0 \quad (30)$$

$$\frac{\sum a_i \mu_i^{\circ}}{RT} = - \sum \ln \hat{a}_i^{a_i} \quad (31)$$

$$\frac{\sum a_i \mu_i^{\circ}}{RT} = - \ln \prod \hat{a}_i^{a_i} \quad (32)$$

donde Π es el producto de todas las especies elevadas a sus respectivos coeficientes. Este producto es llamado CONSTANTE DE EQUILIBRIO y se representa por la letra K:

$$K = \prod \hat{a}_i^{a_i} \quad (33)$$

Entonces la condición de equilibrio se convierte en:

$$\sum a_i \mu_i^\circ = - RT \ln K \quad (34)$$

Recordando que μ_i° es el potencial químico del componente i en el estado estándar, y que los potenciales químicos son idénticos a las energías libres de Gibbs, el lado izquierdo de la ecuación se llama energía libre de Gibbs en el estado estándar y se designa como ΔG° ; por lo que podemos escribir:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (35)$$

Aunque ésta ecuación fue derivada considerando una variación bajo condiciones de presión y temperatura constantes, es completamente general porque caracteriza el estado general del equilibrio y no la variación fuera de ese estado. La forma en la cual el sistema alcanza este estado de equilibrio es irrelevante, y lo único necesario es saber que la ecuación anterior determina las composiciones en el equilibrio para una reacción a una temperatura, presión y número de moles iniciales específicos.

No hay dificultad para calcular el equilibrio químico de un sistema en el cual tiene lugar solamente una reacción química. Los cálculos, sin embargo, se dificultan en la medida en la que el número de reacciones simultáneas aumenta. La aplicación del mismo método para sistemas de más de tres reacciones simultáneas se vuelve imposible, por tanto, se han tenido que diseñar técnicas para sistemas reaccionantes más complejos basadas en principios algo diferentes a aquellos empleados en cálculos de equilibrios simples. El resultado son métodos que permiten calcular la composición al equilibrio para sistemas de cualquier complejidad, tanto en el estado gaseoso ideal como real.

Por ésta razón, el objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un programa computacional que permita el cálculo de la composición al equilibrio de un sistema gaseoso ideal con reacciones competitivas.

M E T O D O L O G I A .

En general los métodos para calcular la composición al equilibrio - de un sistema químico son de dos clases:

- Resolución algebraica del equilibrio y ecuaciones de balance de materia.
- Minimización de la energía libre del sistema por medio de programa ción geométrica.

El primer método es más directo para la correlación de datos y simulación de procesos; el segundo es mas apropiado para sistemas muy - grandes y para estimación.

La solución algebraica de las relaciones de masa y equilibrio produ- ce los mismos resultados que la minimización de las energías libres

bajo las siguientes condiciones: las constantes de equilibrio deben definirse en función de las energías libres; y las reacciones deben ser seleccionadas de tal forma que representen el equilibrio de todas las especies presentes.

Ambos métodos provienen del mismo principio termodinámico, ya que la energía libre de Gibbs provee las bases para el cálculo de la constante de equilibrio, y el equilibrio químico se establece cuando la energía libre de Gibbs toma su valor mínimo a temperatura y presión constantes.

Se utilizó en el presente trabajo una variante del primer método para calcular las composiciones del equilibrio, siguiendo los pasos descritos a continuación:

1. Suministrar las condiciones del sistema reaccionante (presión, temperatura, moles iniciales de la alimentación), así como las ecuaciones que representan el equilibrio.
2. Determinar si las reacciones propuestas describen el sistema de la forma más completa y simple.
3. Cálculo de las constantes de equilibrio:
 - Teóricas
 - Asumiendo el grado de conversión
4. Evaluar la composición de las especies químicas presentes al equilibrio.

El programa consta de una parte principal y cinco subrutinas.

El programa principal provee la opción de suministrar los datos ya sea a través de la pantalla o bien mediante la utilización de un archivo.

Si se elige la utilización de la pantalla el programa llama a la subrutina VIDEO.

La subrutina VIDEO consta de una serie de instrucciones que aparecen escritas en la pantalla y que indican la forma adecuada en la que deben suministrarse los datos.

Si la opción es la lectura directamente de un archivo se nos remite a la subrutina ARCHI, la cual llama a un archivo en el que se han grabado previamente los datos que suministran las condiciones del sistema a resolver.

En ambas subrutinas hay además un archivo de acceso directo, sin formato, del cual se leen algunas constantes necesarias para cálculos posteriores. (Ver tabla 1)

La siguiente subrutina INDEP determina si las reacciones propuestas describen el sistema de la forma mas completa. Nos sirve para determinar cuales son las reacciones independientes y eliminar las dependientes.

Se considera que una reacción es linealmente dependiente cuando puede expresarse como una combinación de las demás reacciones que describen el sistema. De ser así, la información útil que pudiera obtenerse de ésta reacción ya está contenida en las otras reacciones por lo que no es necesario considerarla.

Para determinar la condición de dependencia o independencia, se apli

có la reducción Gaussiana a la matriz de coeficientes, que es el resultado de expresar los coeficientes estequiométricos de cada una de las reacciones que definen el sistema, en forma de un arreglo bidimensional. (El número mínimo de reacciones independientes es igual al rango de dicha matriz).

La eliminación Gaussiana consiste en hacer "ceros" todos aquellos elementos que están debajo de los números que constituyen la diagonal de la matriz, lo cuál se consigue por medio de una serie de operaciones elementales. Como estas transformaciones se aplican por igual a todos los elementos de la matriz, los números que se encuentran en la diagonal o son "cero" o son diferentes de "cero". Si son "cero", se considera que la reacción que corresponde a los coeficientes de ese renglón de la matriz es dependiente y por tanto carente de interés.

En esta subrutina se trabaja con una matriz copia de la original en la que se llevan a cabo todas las transformaciones que implica la eliminación Gaussiana. Se utilizan banderas que indican cuales son las reacciones dependientes. También se lleva a cabo una reducción de la matriz lo que permite que el desarrollo del resto del programa se haga únicamente sobre la información válida.

La subrutina CONST(T) calcula las constantes de equilibrio a la temperatura T de las reacciones consideradas de acuerdo con el siguiente procedimiento:

El criterio de equilibrio puede expresarse como la minimización de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K = 0 \quad (1.)$$

reordenando esta ecuación:

$$\Delta G^{\circ}/T = -R \ln K \quad (2.)$$

la variación respecto de la temperatura de la función $\Delta G^{\circ}/T$ a P - constante es:

$$\left(\frac{\partial (\Delta G^{\circ}/T)}{\partial T} \right)_P = \frac{T(\partial \Delta G^{\circ}/\partial T)_P - \Delta G^{\circ}}{T^2} = \frac{-T\Delta S - \Delta G^{\circ}}{T^2} \quad (3.)$$

lo que nos da:

$$\left(\frac{\partial (\Delta G^{\circ}/T)}{\partial T} \right)_P = \frac{-\Delta H^{\circ}}{T^2} \quad (4.)$$

Cuando se quiere calcular la dependencia de la constante de equilibrio con respecto a la temperatura, tiene que tomarse en cuenta la dependencia con respecto al calor de reacción. Al integrar la ecuación anterior:

$$\left(\frac{\partial \Delta H^{\circ}}{\partial T} \right)_P = \sum_{i=1}^N a_i C_{p_i}^{\circ} \quad (5.)$$

(Ecuación de Kirchhoff que expresa la dependencia del calor de reacción con respecto a la temperatura).

La dependencia de los calores molares con respecto a la temperatura puede obtenerse de la siguiente correlación empírica:

$$C_{p_i}^{\circ} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad i=1,2,\dots,n \quad (6.)$$

donde $C_{p_i}^{\circ}$ es el calor específico molar del constituyente i en el estado estándar, y a, b, c y d son constantes características de cada compuesto.

Entonces

$$\int d \Delta H_T = \int (a + bT + cT^2 + dT^3) dT \quad (7.)$$

integrando:

$$\Delta H_T = aT + bT^2/2 + cT^3/3 + dT^4/4 + I_H \quad (8.)$$

sustituyendo en (4.) e integrando nuevamente:

$$\ln K = -\Delta G^{\circ}/RT = a_i \ln T + b_i T/2 + c_i T^2/6 + d_i T^3/12 - I_H/T + I_K \quad (9.)$$

donde I_H e I_K son constantes de integración que se evalúan a partir de los valores estándar de la entalpía y energía libre.

La subrutina procede en primer lugar al cálculo de las constantes de integración para cada una de las reacciones, y en base a éstas obtiene la constante de equilibrio.

La subrutina CONVER calcula las constantes asumiendo el grado de conversión que alcanzan las reacciones en el equilibrio.

Se utilizó el método de los reactores en serie en el cual un sistema de numerosas reacciones se reduce a una serie de reacciones individuales que ocurren por separado.

Las fracciones molares de las especies pueden calcularse y escribirse en términos de número de moles iniciales y los grados de conversión:

$$n_j = n_{oj} + a_{ij} \alpha_i \quad (10.)$$

$$n_T = n_j \quad (11.)$$

$$X_j = n_j/n_T \quad (12.)$$

y la constante de equilibrio en función de X_j :

$$\ln K_i = a_{ij} \ln P X_j \quad (13.)$$

El objetivo es encontrar los valores de X_j que cumplan la ecuación para las constantes evaluadas.

El primer paso es asumir una conversión inicial de cero para cada reacción. Después se hace variar la conversión (entre dos límites, mínimo y máximo, que se han fijado previamente y que se recalculan para cada iteración) hasta que el valor de la constante calculada es igual al de la teórica.

Este procedimiento se aplica a todas las reacciones y se verifica que las conversiones asumidas sean igual a las calculadas, de lo contrario por sustituciones sucesivas se repite el cálculo hasta conseguir el resultado adecuado.

La subrutina estima los flujos de la alimentación de la i ésima reacción

$$n_j = n_{oj} + a_{ij} \alpha_i \quad (14.)$$

en donde n_{oj} es el número de moles iniciales ; a_{ij} es el coeficiente estequiométrico y α_i es el grado de conversión.

Calcula el número de moles totales y evalúa la sumatoria de los coeficientes de los compuestos de cada una de las reacciones.

$$Y_i = \sum_{j=1}^{NC} a_{ij} \quad (15.)$$

La evaluación de la constante de equilibrio se realiza de acuerdo con la siguiente expresión:

$$K = \prod_{j=1}^{NC} (p(n_{ij}/n_T))^{a_{ij}} \quad (16.)$$

y el grado de conversión se obtiene de la siguiente relación:

$$\beta_i = \alpha_i - \frac{K_C - K}{K_{Ci} \left(\sum_{j=1}^{NC} (a_{ij})^2 / n_j - Y_i^2 / n_T \right)} \quad (17.)$$

donde $Y_i = \sum \alpha_{ij}$, K y K_C = constantes de equilibrio.

Cuando se presenta la convergencia entre los valores asumidos para -
las conversiones y los calculados, se calcula la composición al equi-
librio de las especies químicas presentes y se regresa a la parte -
principal del programa en donde se imprimen los resultados.

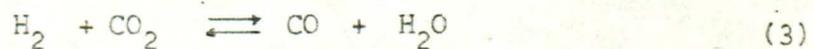
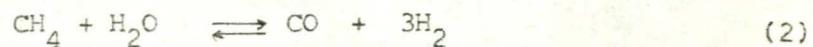
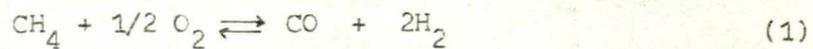
TABLA. I

NOMBRE	FORMULA	a	b	c	d	H	G
Acido clorhídrico	H Cl	7.2440	- 0.1820	0.3170	- 1.0360	- 92.37	- 95.33
Acetileno	C ₂ H ₂	5.2100	2.2008	- 1.5590	4.3490	226.90	209.30
Amonio	NH ₃	6.5846	0.6125	0.2366	- 1.5981	- 46.22	- 16.60
Azufre	S ₂	6.4990	0.5298	- 0.3888	0.9520	---	---
Benceno	C ₆ H ₆	- 8.6500	11.5780	- 7.5400	18.5400	82.98	129.70
Cloro	Cl ₂	6.8214	0.5709	- 0.5107	1.5470	---	---
Dióxido de Carbono	CO ₂	5.3160	1.4285	- 0.8362	1.7840	393.80	- 394.60
Dióxido de Nitrógeno	NO ₂	5.4800	1.3650	- 0.8410	1.8800	33.90	51.87
Dióxido de Azufre	SO ₂	6.1570	1.3840	- 0.9103	2.0570	- 297.10	- 300.60
Etano	C ₂ H ₆	1.6480	4.1240	- 1.5300	1.7400	- 84.72	- 32.90
Hidrógeno	H ₂	6.9520	- 0.0457	0.0956	- 0.2079	---	---
Metano	CH ₄	4.7500	1.2000	0.3030	- 2.6300	- 74.90	- 50.83
Monóxido de Carbono	CO	6.7260	0.0400	0.1283	- 0.5307	- 110.66	- 137.40
Nitrógeno	N ₂	6.9030	- 0.0375	0.1930	- 0.6861	---	---
Oxido nitroso	N ₂ O	5.7580	1.4004	- 0.8508	2.5260	81.60	103.70
Oxígeno	O ₂	6.0850	0.3631	- 0.1709	0.3133	---	---
Propano	C ₃ H ₈	- 0.9660	7.2790	- 3.7550	7.5800	- 103.90	- 23.50
Trióxido de Azufre	SO ₃	3.9180	3.4830	- 2.6750	7.7440	- 395.40	- 300.60
Vapor de agua	H ₂ O	7.7000	0.0459	0.2521	- 0.8587	- 242.00	- 228.70

RESULTADOS.

Se utilizó el programa para la resolución del siguiente sistema:

La síntesis de gas por oxidación parcial de metano con oxígeno produce las siguientes reacciones:



Calcular la composición de las especies presentes al equilibrio asumiendo que los gases se comportan idealmente a una presión de 20 - atmósferas y a una temperatura de 2200°F.

En la alimentación se suministran 0.5767 moles de oxígeno por cada mol de metano.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

TABLA. II.

NOMBRE DEL COMPUESTO	NUMERO DE MOLES INICIALES	NUMERO DE MOLES AL EQUILIBRIO
Dióxido de Carbono	0.000000	0.026450
Hidrógeno	0.000000	1.838670
Metano	1.000000	0.011459
Monóxido de Carbono	0.000000	0.962091
Oxígeno	0.576700	0.000001
Vapor de agua	0.000000	0.138410
<u>NUMERO TOTAL DE MOLES</u>		<u>2.977080</u>

En la tabla III. se muestra una comparación entre los resultados obtenidos por éste método y los reportados por otros autores (+)

(+) Véase Carnahan, B. y otros, Chemical Equilibrium (Newton-Raphson method), Applied Numerical Methods, pp. 321-329.

TABLA. III.

NOMBRE DEL COMPUESTO	RESULTADOS OBTENIDOS	RESULTADOS REPORTADOS
Dióxido de Carbono	0.026450	0.0274678
Hidrógeno	1.838670	1.8408315
Metano	0.011459	0.0110687
Monóxido de Carbono	0.962091	0.9614656
Oxígeno	0.000001	0.0000000
Vapor de agua	0.138410	0.1370323
<u>NUMERO TOTAL DE MOLES</u>	<u>2.977080</u>	<u>2.9778630</u>

CONCLUSIONES.

Se diseñó un programa que calcula la composición al equilibrio para un sistema de reacciones competitivas en fase gaseosa y para un comportamiento ideal.

Una parte importante del diseño consistió en que el programa fuera capaz de obtener los grados de conversión de la reacción a partir de valores iniciales de cero.

Se sugieren estudios posteriores para desarrollar metodologías que permitan el cálculo de la composición al equilibrio para sistemas - con más de una sola fase y en el estado real.

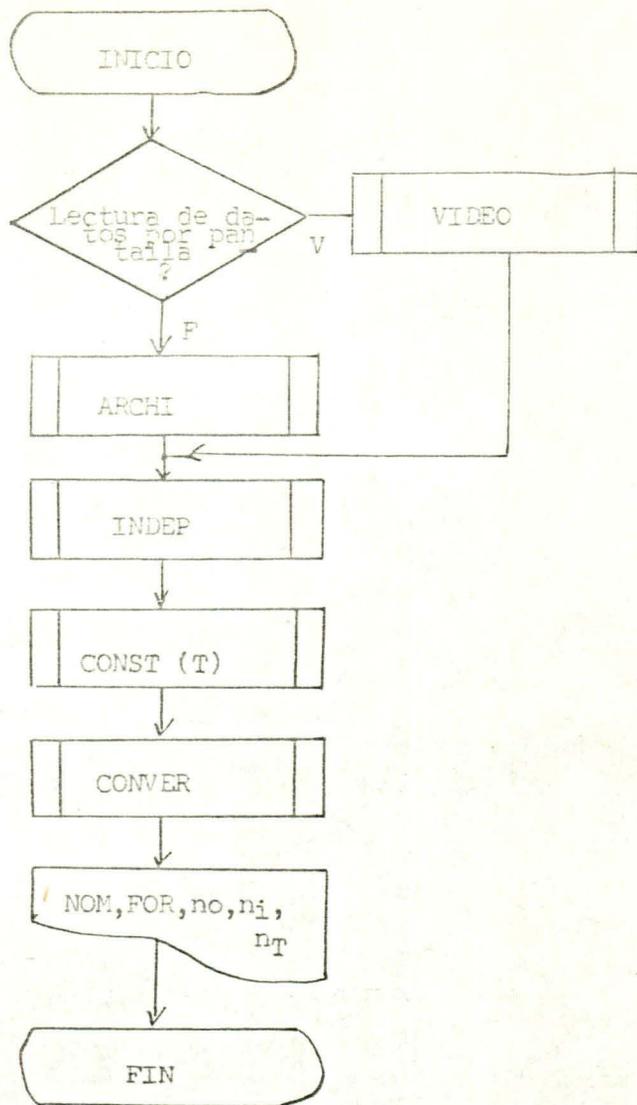


Fig. 1. Diagrama de flujo de la parte principal del programa.

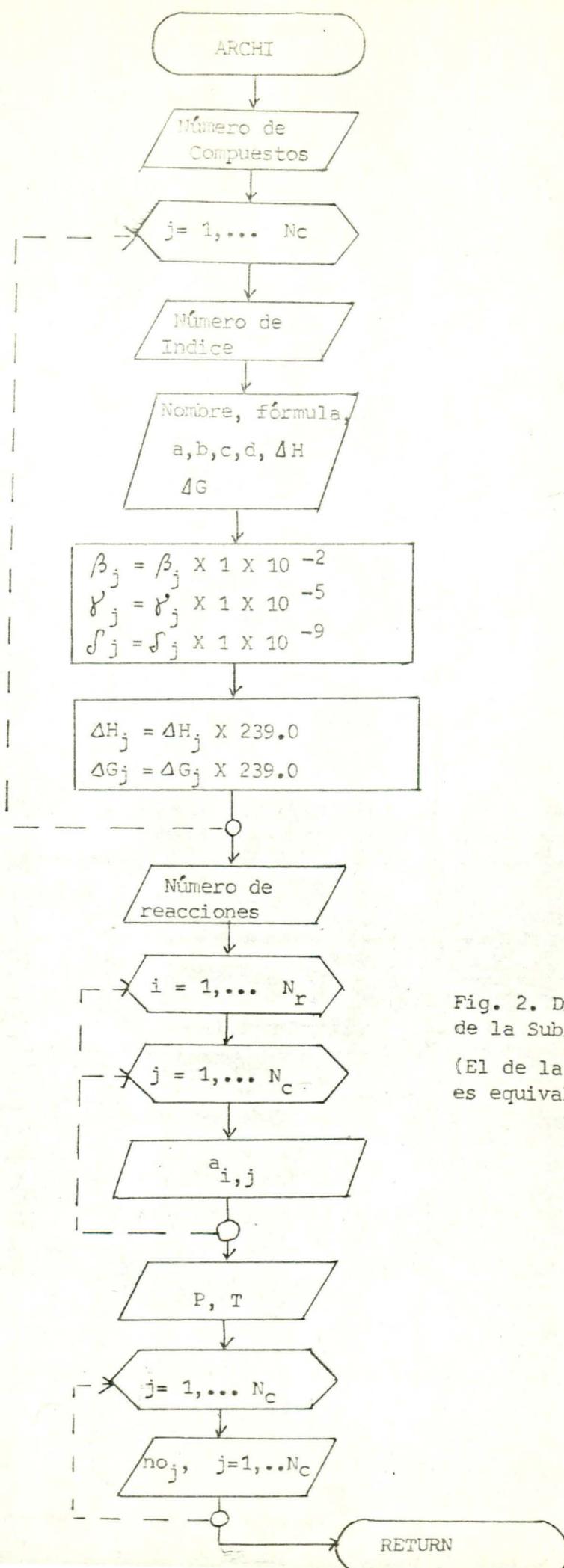


Fig. 2. Diagrama de flujo de la Subrutina ARCHI. (El de la Subrutina VIDEO es equivalente).

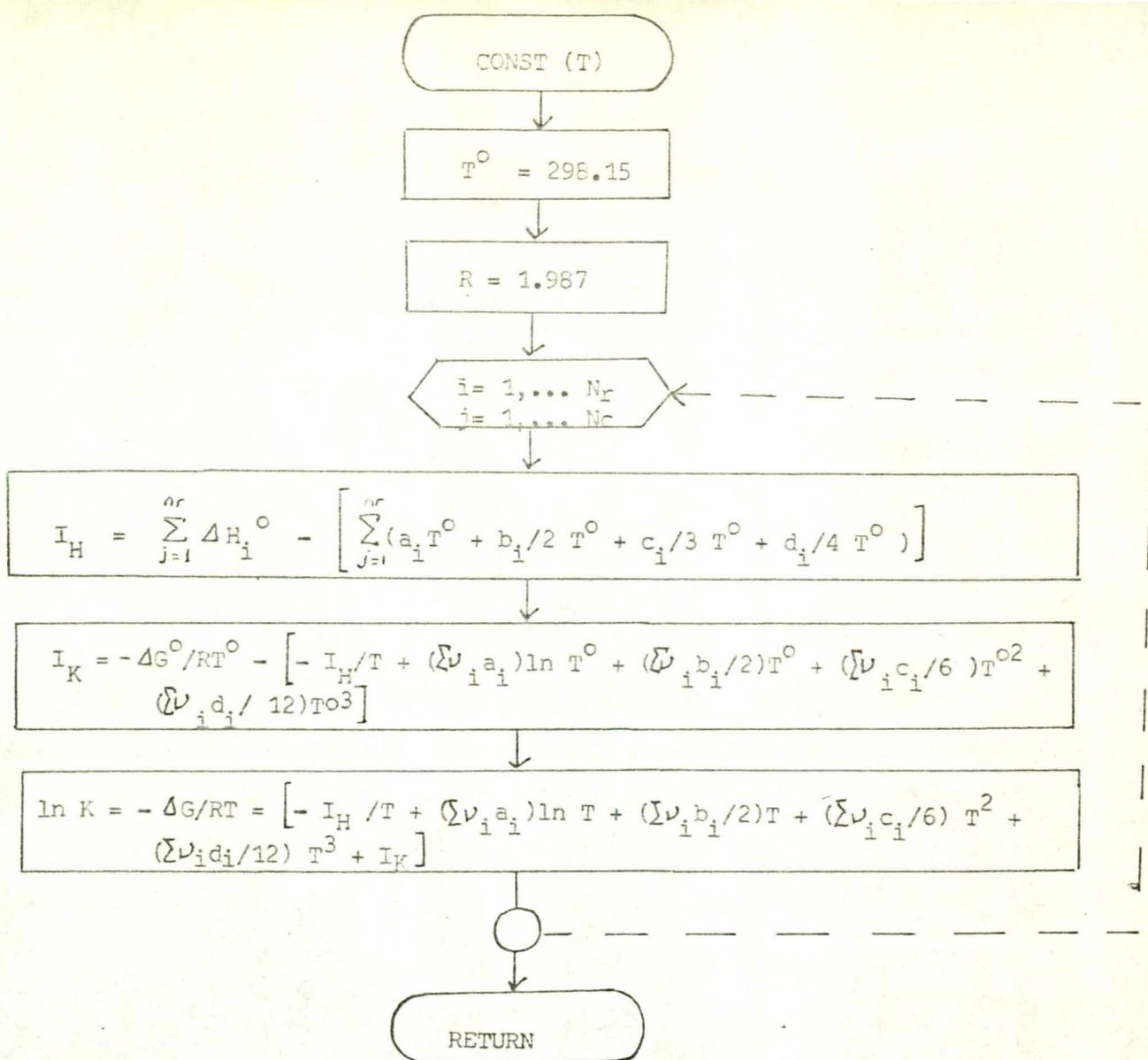


Fig.3. Diagrama de flujo de la subrutina CONST(T).

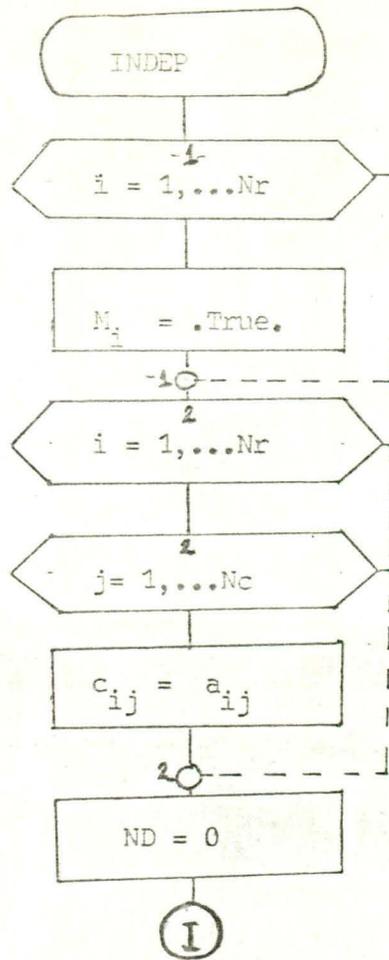
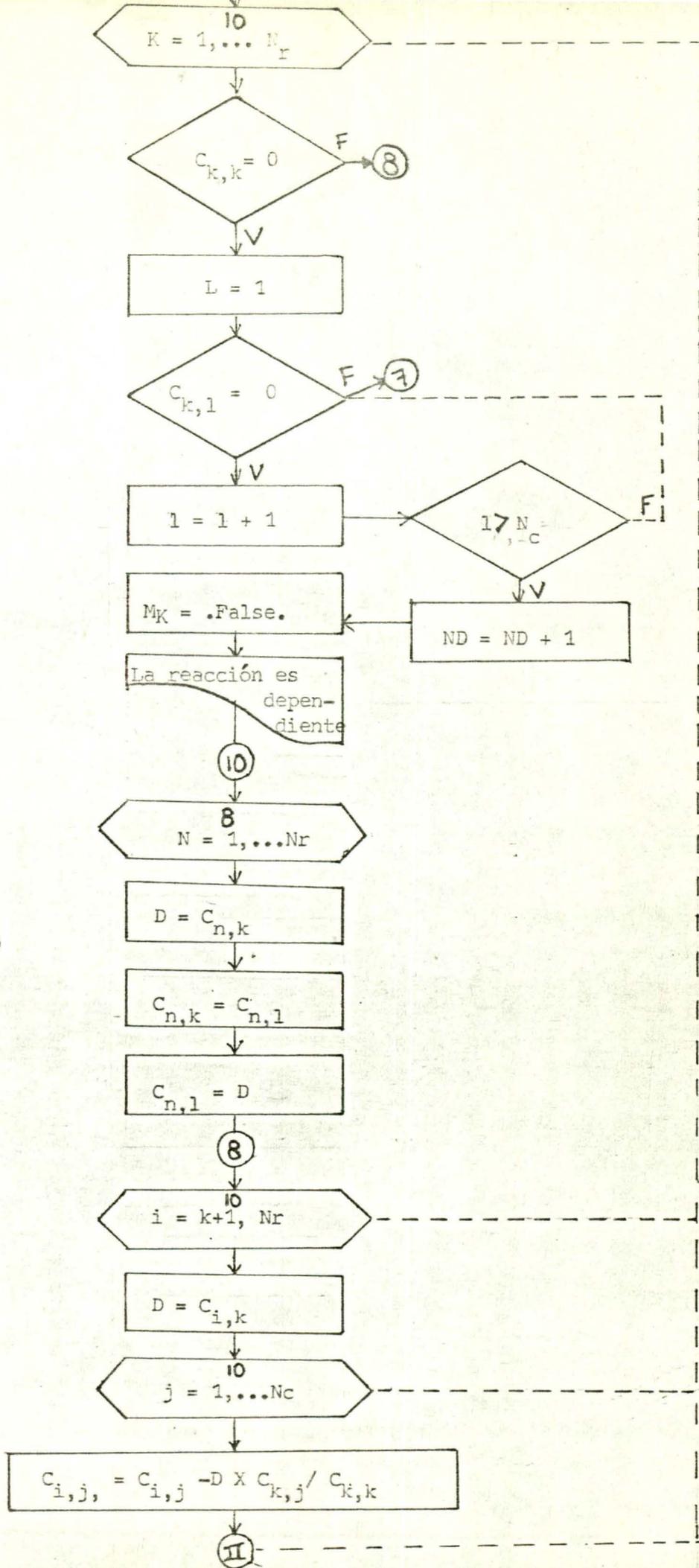
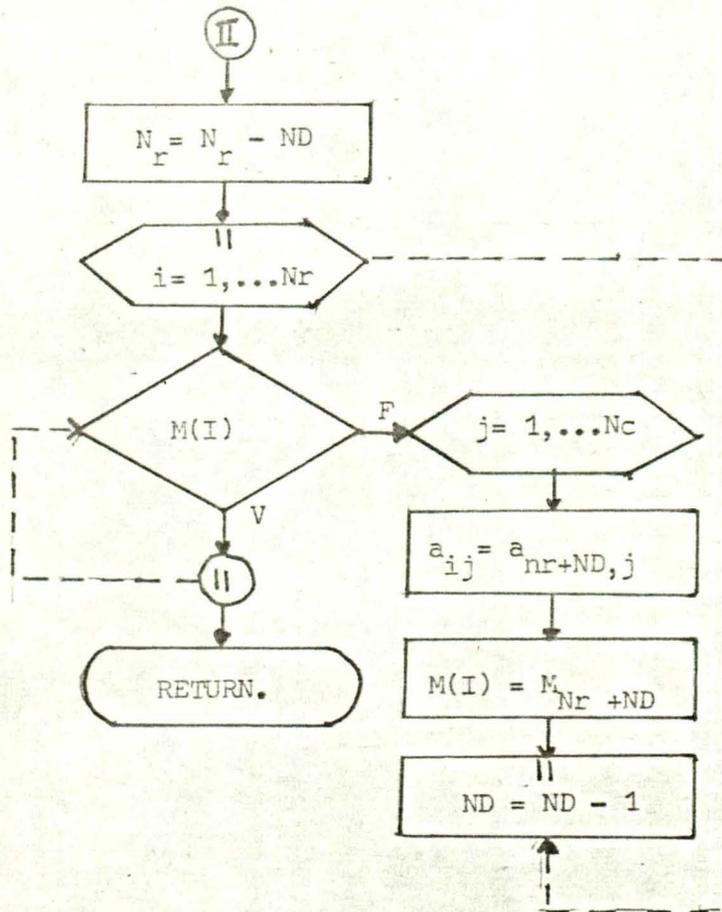


Fig.4. Diagrama de flujo de la subrutina INDEP
(Parte I)



(Parte II -INDEP-)



(Parte III - INDEP-)

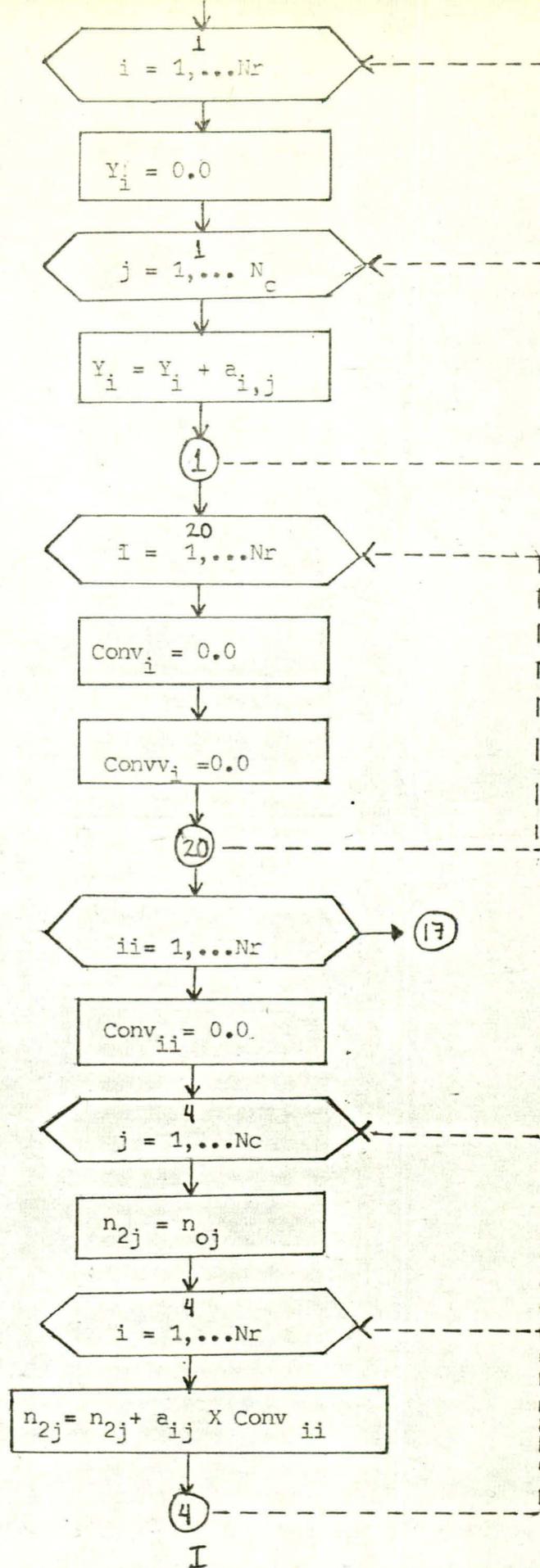
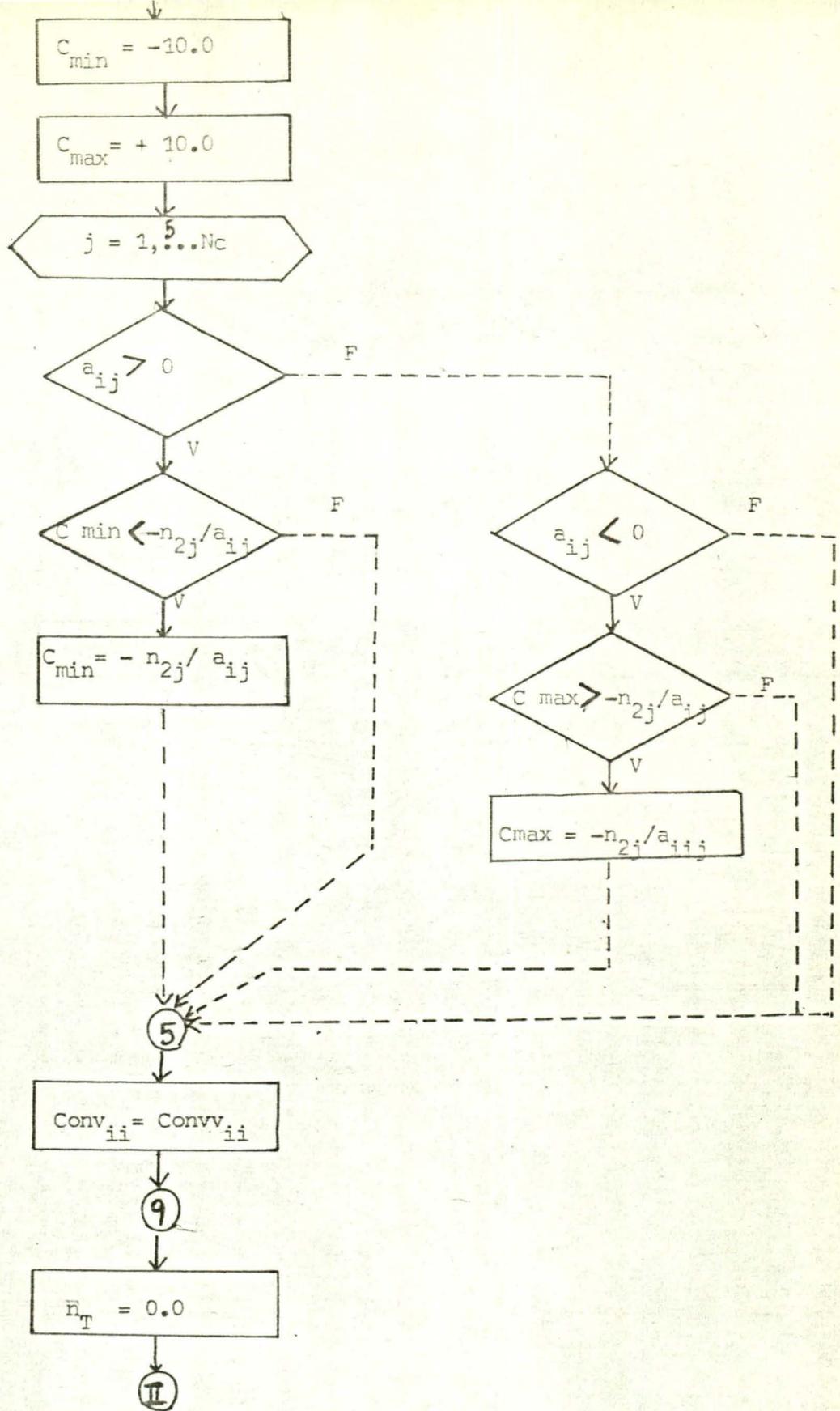
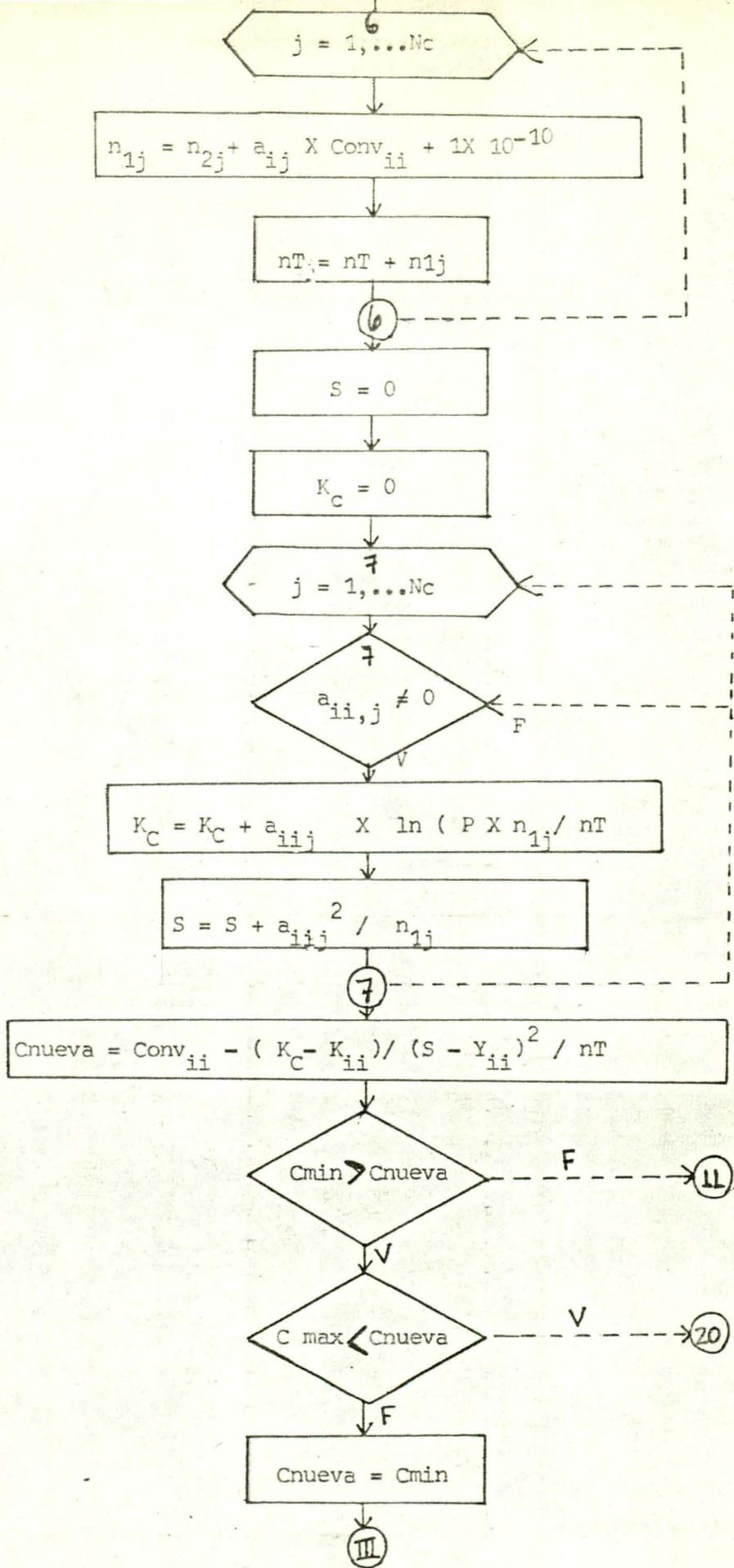
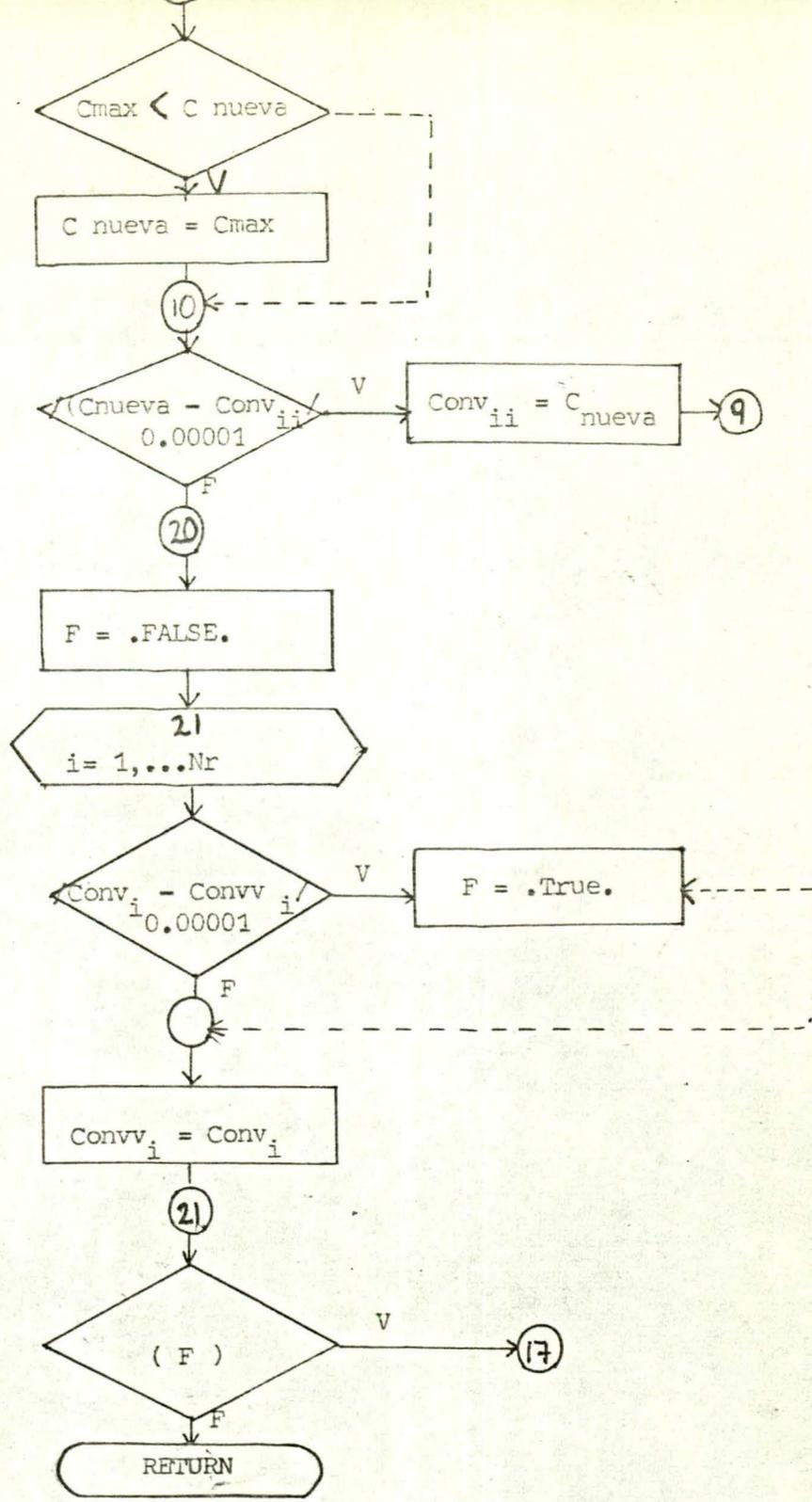


Fig. 5. Diagrama de flujo de la Subrutina CONVER (Parte I)



(Parte II - CONVER -)





(Parte IV - CONVER-)

```

PROGRAM PEF
REAL KE
COMMON NC,NR,FO(20),A(10,20),P,F1(20),KE(10),FT
COMMON /UNIX/ NOM
COMMON /DATOS/ALFA(20),BETA(20),GAMA(20),DELTA(20),DH(20),DG(20)
COMMON /DOS/T,LI
CHARACTER*5 FOR(20)
CHARACTER*15 NOM(20)
WRITE(*,5)
5 FORMAT('DIME DONDE QUIERES LEER LOS DATOS: '//////////
*5X,'POR PANTALLA (OPRIME EL 0)'//,5X,'POR ARCHIVO
* (DAME EL NUMERO) ($)
READ(*,8)LI
8 FORMAT(BN,I2)
IF(LI.NE.0) THEN
CALL ARCHI
ELSE
CALL VIDEO
ENDIF
CALL INDEF
CALL CONST(T)
CALL CONVER
WRITE(*,198)
198 FORMAT('NOMBRE',5X,'MOLES INICIALES',2X,'MOLES FINALES',//)
WRITE(*,200)(NOM(J),FO(J),F1(J),J=1,NC)
200 FORMAT(A,2F10.6)
WRITE(*,210)FT
210 FORMAT(F10.6)
STOP
END

```

```

SUBROUTINE ARCHI
COMMON NC, NR, F0(20), A(10, 20), P, F1(20), KE(10), FT
COMMON /UNIX/ NOM
COMMON /DATOS/ ALFA(20), BETA(20), GAMA(20), DELTA(20), DH(20), DG(20)
COMMON /DOS/ T, LI
CHARACTER*5 FOR(20)
CHARACTER*15 NOM(20)
OPEN(5, FILE='#5:ARCHIVO.DATA', STATUS='OLD', ACCESS='DIRECT', FORM=
* 'UNFORMATTED', RECL=80)
OPEN(LI, FILE='#5:DATOS.TEXT')
READ(LI, 8) NC
8  FORMAT(BN, I2)
WRITE(*, 9)
9  FORMAT(15(/), 'COMPUESTOS SELECCIONADOS: '2(/))
DO 20 J=1, NC
READ(LI, 8) NI
READ(5, REC=NI) NOM(J), FOR(J), ALFA(J), BETA(J), GAMA(J), DELTA(J),
* DH(J), DG(J)
BETA(J)=BETA(J)*1.E-2
GAMA(J)=GAMA(J)*1.E-5
DELTA(J)=DELTA(J)*1.E-9
DH(J)=DH(J)*239.0
DG(J)=DG(J)*239.0
20 WRITE(*, 25) NOM(J)
25 FORMAT(10X, A)
CLOSE(5)
READ(LI, 8) NR
DO 50 I=1, NR
DO 50 J=1, NC
50 READ(LI, '(F10.0)') A(I, J)
READ(LI, '(F9.0)') P
READ(LI, '(F9.0)') T
T=T+273.15
READ(LI, 77) (F0(J), J=1, NC)
77 FORMAT(F10.0)
CLOSE(LI)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE VIDEO
COMMON NC, NR, FO(20), A(10, 20), P, F1(20), KE(10), FT
COMMON /UNIX/ NOM
COMMON /DATOS/ALFA(20), BETA(20), GAMA(20), DELTA(20), DH(20), DG(20)
COMMON /DOS/T, LI
CHARACTER*5 FOR(20)
CHARACTER*15 NOM(20)
OPEN(5, FILE='#5: ARCHIVO.DATA', STATUS='OLD', ACCESS='DIRECT', FORM=
* 'UNFORMATTED', RECL=80)
WRITE(*, 10)
10 FORMAT('DIME EL NUMERO DE COMPUESTOS: ')
READ(LI, 12) NC
12 FORMAT(BN, 12)
WRITE(*, 15)
15 FORMAT('//DAME LOS INDICES DE LOS COMPUESTOS:')
DO 20 J=1, NC
WRITE(*, 17)
17 FORMAT('INDICE: ')
READ(LI, 8) NI
8 FORMAT(BN, 12)
READ(5, REC=NI) NOM(J), FOR(J), ALFA(J), BETA(J), GAMA(J), DELTA(J),
* DH(J), DG(J)
BETA(J)=BETA(J)*1.E-2
GAMA(J)=GAMA(J)*1.E-5
DELTA(J)=DELTA(J)*1.E-9
DH(J)=DH(J)*239.0
DG(J)=DG(J)*239.0
20 WRITE(*, 25) NOM(J)
25 FORMAT('SELECCIONASTE: ', A)
CLOSE(5)
IF(LI.EQ.0) WRITE(*, 40)
40 FORMAT('DIME EL NUMERO DE REACCIONES:')
READ(LI, 8) NR
WRITE(*, 60)
60 FORMAT('DAME LOS COEFICIENTES DE CADA COMPUESTO'//
* 'DE CADA UNA DE LAS REACCIONES:')
DO 50 I=1, NR
DO 50 J=1, NC
WRITE(*, 65) NOM(J), I
65 FORMAT('DAME EL COEFICIENTE DEL 'A/'EN LA REACCION 'I2': ', #)
50 READ(LI, '(F10.0)') A(I, J)
WRITE(*, 70)
70 FORMAT('DAME LA PRESION DEL SISTEMA (EN ATMOSFERAS):')
READ(LI, '(F9.0)') P
WRITE(*, 72)
72 FORMAT('DAME LA TEMPERATURA DEL SISTEMA'//
* '(EN GRADOS CENTIGRADOS):')
READ(LI, '(F9.0)') T
T=T+273.15
WRITE(*, 74)
74 FORMAT('DAME EL NUMERO DE MOLES'//
* 'DE LA ALIMENTACION:')
DO 79 J=1, NC
WRITE(*, 75) NOM(J)
75 FORMAT('DAME LOS MOLES DE: 'A)
79 READ(LI, 77) FO(J)
77 FORMAT(F10.0)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CONST(T)
REAL KE
COMMON NC, NR, F0(20), A(10, 20), P, F1(20), KE(10), FT
COMMON /UNIX/ NOM
COMMON /DATOS/ ALFA(20), BETA(20), GAMA(20), DELTA(20), DH(20), DG(20)
CHARACTER*15 NOM(20)
DIMENSION CTE1(10), CTE2(10)
T0=298.15
R=1.987
DO 130 I=1, NR
  CTE1(I)=0.0
  CTE2(I)=0.0
  KE(I)=0.0
  DO 128 J=1, NC
    CTE1(I)=CTE1(I)+(DH(J)-T0*(ALFA(J)+T0*(BETA(J)/2.+T0
    *(GAMA(J)/3.+T0*(DELTA(J)/4.)))))*A(I, J)
    CTE2(I)=CTE2(I)-(DG(J)/T0+ALFA(J)*ALOG(T0)+T0*(BETA(J)
    */2.+T0*(GAMA(J)/6.+T0*(DELTA(J)/12.)))))*A(I, J)
128 KE(I)=KE(I)+(ALFA(J)*ALOG(T)+T*(BETA(J)/2.+T*(GAMA(J)
    */6.+T*(DELTA(J)/12.)))))*A(I, J)
    CTE2(I)=CTE2(I)+CTE1(I)/T0
    KE(I)=(KE(I)-CTE1(I)/T+CTE2(I))/R
130 WRITE(*, 132) I, KE(I)
132 FORMAT(/'LA CONANTE 'I2' ES: ',E15.6,/)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE INDEP
COMMON NC, NR, F0(20), A(10,20), F, F1(20), KE(10), FT
LOGICAL M(10)
DIMENSION C(10,20)
DO 80 I=1, NR
80 M(I)=.TRUE.
DO 78 I=1, NR
DO 78 J=1, NC
78 C(I, J)=A(I, J)
ND=0
DO 120 K=1, NR
IF(C(K, K).EQ.0) THEN
L=1
90 IF(C(K, L).EQ.0) THEN
L=L+1
IF(L.GT.NC) THEN
ND=ND+1
M(K)=.FALSE.
WRITE(*, 92) K
92 FORMAT('LA REACCION 'I2' ES DEPENDIENTE')
GOTO 120
ELSE
GOTO 90
ENDIF
ELSE
DO 100 N=1, NR
D=C(N, K)
C(N, K)=C(N, L)
100 C(N, L)=D
ENDIF
ENDIF
DO 110 I=K+1, NR
D=C(I, K)
DO 110 J=1, NC
110 C(I, J)=C(I, J)-D*C(K, J)/C(K, K)
WRITE(*, '(//)')
120 CONTINUE
NR=NR-ND
DO 125 I=1, NR
123 IF(.NOT.M(I)) THEN
DO 124 J=1, NC
124 A(I, J)=A(NR+ND, J)
M(I)=M(NR+ND)
ND=ND-1
GOTO 123
ENDIF
125 CONTINUE
RETURN
END

```

```

READ RE, REC
COMMON ND, NR, F0(20), A(10,20), P, F1(20), KE(10), FT
COMMON /UNI)/ NDM
CHARACTER*15 NDM(20)
LOGICAL F
DIMENSION CONV(10), Y(10), F2(20), CONVV(10)
DO 10 I=1, NR
  Y(I)=0.0
DO 10 J=1, NC
10 Y(I)=Y(I)+A(I, J)
DO 20 I=1, NR
  CONV(I)=0.0
20 CONVV(I)=0.0
25 DO 200 II=1, NR
  CONV(II)=0.0
  DO 27 J=1, NC
    F2(J)=F0(J)
  DO 27 I=1, NR
27 F2(J)=F2(J)+A(I, J)*CONV(I)
  CMIN=-10.
  CMAX=10.
  DO 29 J=1, NC
    IF(A(II, J).GT.0.0) THEN
      IF(CMIN.LT.-F2(J)/A(II, J)) CMIN=-F2(J)/A(II, J)
    ELSEIF(A(II, J).LT.0.0) THEN
      IF(CMAX.GT.-F2(J)/A(II, J)) CMAX=-F2(J)/A(II, J)
    ENDIF
29 CONTINUE
  CONV(II)=CONVV(II)
30 FT=0.0
  DO 60 J=1, NC
    F1(J)=F2(J)+A(II, J)*CONV(II)
    IF(F1(J).LT.1.E-6) F1(J)=1.E-6
60 FT=FT+F1(J)
  S=0.
  KEC=0.
  DO 40 J=1, NC
    IF(A(II, J).NE.0) THEN
      KEC=KEC+A(II, J)*ALOG(P*F1(J)/FT)
      S=S+A(II, J)**2/F1(J)
    ENDIF
40 CONTINUE
  CNUEVA=CONV(II)-(KEC-KE(II))/(S-Y(II)**2/FT)
  IF(CMIN.GT.CNUEVA) THEN
    IF(CMAX.LT.CNUEVA) GOTO 200
    CNUEVA=CMIN
  ELSEIF(CMAX.LT.CNUEVA) THEN
    CNUEVA=CMAX
  ENDIF
  IF(ABS(CNUEVA-CONV(II)).GE.0.000001) THEN
    CONV(II)=CNUEVA
    GOTO 30
  ENDIF

```

```
200 CONTINUE  
F=.FALSE.  
DO 210 I=1,NF  
IF (ABS(CONV(I)-CONVV(I)).GE.0.00001) F=.TRUE.  
CONVV(I)=CONV(I)  
210 CONTINUE  
IF (F) GOTO 25  
RETURN  
END
```

B I B L I O G R A F I A .

1. Carnahan, B., H.A. Luther and J.O. Wilkes, Applied Numerical Methods, U.S.A., John Wiley & Sons, Inc., 1969. pp.270, 319, 321 y ss.
2. Balzhiser R., M Samuels y J. Eliassen., Termodinámica Química para Ingenieros, España, Prentice-Hall, Inc., 1974.
3. Guerasimov Y. y otros., Curso de Química Física. U.R.S.S., 1977, Edit. Mir., Tomo 1.
4. Holub, R. and P. Vonka., The Chemical Equilibrium of Gaseous Systems, Boston (U.S.A.), D. Reidel Publishing Company., 1976.

5. Mandiner W. and S.R. Brinkley Jr., Calculation of Complex Equilibrium Relations.
En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry., U.S.A. ,
1950, Vol. 42, No. 5, pp. 850-855.

6. Kyle, B.G., Chemical and Process Thermodynamics.
New Jersey (U.S.A.), Prentice-Hall Inc., 1984.

7. Weissner, H., C. Lusik, and W. Dalsell., Equilibrium Composition with Multiple Reactions.
En: I & Ec. Fundamentals. U.S.A., 1966, Vol.8, No.4, pp.659-665.

8. Sanderson R.V. and H.Y.Chien., Simultaneous Chemical and Phase Equilibrium Calculation.
En: Journal of Industrial Engineering, Chemistry, Process, -
Design and Development., U.S.A., 1973, Vol.12, No. 1 ,
pp. 81-85.

9. Souchay P., Química Física.
Barcelona (España), Edit. Toray-Masson, S.A., 1972, pp. 177-182.

10. Denbigh, K. The Principles of Chemical Equilibrium.
Third edition, Great Britain., Cambridge University Press.,
1971.

ERRATAS.

- Página 29 En la parte superior debe decir I
- Página 31 En la parte superior debe decir **CONVER**
- Página 32 En la parte superior debe decir I
- Página 33 En la parte superior debe decir II
- Página 34 En la parte superior debe decir III
- Página 40 Falta una instrucción en la parte superior:
SUBROUTINE CONVER
- Página 41 Falta una instrucción en la parte superior:
CONV(II)=CNUEVA

900353