

**ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE LA
FRACCIÓN ACUOSA DEL BIOOIL OBTENIDO A PARTIR DE LA PIROLISIS
RÁPIDA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR**

ALBA LUCÍA CARRILLO LEÓN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2012

**ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE LA
FRACCIÓN ACUOSA DEL BIOOIL OBTENIDO A PARTIR DE LA PIROLISIS
RÁPIDA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR**

ALBA LUCÍA CARRILLO LEÓN

Monografía para optar al título de Ingeniero Químico

Director

**MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ
QUÍMICA, PhD**

Codirector

**MARIA PAOLA MARADEI G.
INGENIERA QUÍMICA, PhD.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso, fuente de vida y sabiduría, por darme la oportunidad de cumplir este gran sueño y a la Santísima Virgen María por acompañarme y guiarme en cada uno de los tiempos difíciles, por los momentos buenos que pasan por mi vida en especial a mi familia que son mi motor y fuerza para seguir adelante y no rendirme ante la adversidad demostrándome que todo es posible si nos mantenemos en el amor de Dios.

A mis padres Victor Manuel y Elida que con su esfuerzo, su dedicación, su amor han hecho de mi lo que soy, enseñándome que todo lo obtenido con esfuerzo es mas satisfactorio que el logrado por suerte.

A mis hermanos Jonathan Manuel y Daisy Johanna por hacer mi vida más amena, por poner ese granito de arena para que cumpliera mi sueño.

A mis amigos por estar conmigo en este camino, por el apoyo incondicional, por su ayuda, por su comprensión y por enseñarme el valor de la amistad.

A la señora Arelis por la comprensión que me ha dado durante el tiempo de trabajo.

A la profesora Martha Eugenia Niño y María Paola Maradei por darme la oportunidad de desarrollar mi trabajo de grado, por su tiempo y la dedicación.

Alba Lucía Carrillo León

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	12
1.1. Hidrógeno.....	14
1.2. Biomasa	15
1.2.1. Bagazo de caña de azúcar.....	15
1.3. Pirólisis rápida	17
1.4. Biooil.....	17
1.5. Química de la reacción de vapor reformado	18
2. METODOLOGÍA	20
3. RESULTADOS Y ANALISIS	23
3.1. Validación del método	23
3.1.1. Efecto de la temperatura	23
3.2. Simulación del proceso de reformado	27
3.2.1. Efecto de la presión para la composición de equilibrio.....	27
3.2.2. Efecto de la relación S/F para la composición de equilibrio	29
3.3. Comparación de la fracción molar de hidrógeno para las diferentes mezclas	30
3.3.1. Efecto de la temperatura en la producción de hidrógeno	30
4. CONCLUSIONES	32
RECOMENDACIONES	33
BIBLIOGRAFÍA	34
ANEXOS	37

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Rendimiento de la caña de azúcar en países latinoamericanos.....	16
Tabla 2. Propiedades químicas de las fracciones del bagazo	16
Tabla 3. compuestos orgánicos representativos de la fracción acuosa del biooil .	18
Tabla 4. Comparación de la fracción de hidrógeno a $T=1100K$	31
Tabla 5. Comparación de la fracción de hidrógeno a $S/F= 9$	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fracción molar de hidrógeno en el equilibrio obtenida en base seca en este trabajo y el obtenido Vagia [18] para el (a) ácido acético, (b) acetona, (c) etilenglicol, a una presión de 1 atm absoluta, flujo molar de 0.208 kmol/s y una relación S/F=3.	24
Figura 2. Fracción molar de equilibrio de los productos gaseosos obtenidos durante el vapor reformado de (a) ácido acético, (b) acetona y (c) etilenglicol, a una presión de 1 atm absoluta y una relación S/F=3, flujo molar de 0.208 kmol/ .	25
Figura 3. Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio de los gases producidos durante el vapor reformado del (a) ácido acético, (b) acetona y (c) etilenglicol en base húmeda, S/F igual a 3, presión 1 atm. absoluta	26
Figura 4. Efecto de la presión y la temperatura en la composición de equilibrio de los gases producidos durante el vapor reformado del Biooil1 para (a) P=1 atm. absolutas, (b) P=1.5 atm. absoluta y (c) P=2 atm. absoluta, y una relación S/F=9.	28
Figura 5. Efecto de la relación S/F en la composición de equilibrio durante el reformado de la fracción acuosa del biooil1 a P=2 atm. absolutas, en base húmeda.	29
Figura 6. Reformado con vapor de agua comparación de la producción de hidrógeno en diferentes modelos de simulación del biooil; P=2atm, S/F=9. En base Húmeda.	30

LISTA ANEXOS

ANEXO A VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....	37
ANEXO B BIOOIL2.....	38
ANEXO C BIOOIL3.....	41
ANEXO D BIOOIL 4.....	44
ANEXO E PROCESO DE VAPOR REFORMADO PARA EL BIOOIL 1	47
ANEXO F ECUACIÓN PARA LA MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS...	51

RESUMEN

TITULO:

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE LA FRACCIÓN ACUOSA DEL BIOOIL OBTENIDO A PARTIR DE LA PIROLISIS RÁPIDA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.¹

AUTOR: CARRILLO LEON, Alba Lucía.

PALABRAS CLAVES: Producción de Hidrógeno; fracción acuosa del biooil; reactor de RGibbs, gas de síntesis; simulación reformado con vapor de agua, Aspen Hysys V7.2.

DESCRIPCIÓN:

Se realizó la simulación de la producción de hidrógeno analizando la termodinámica del proceso de reformado con vapor de agua de la fracción acuosa del biooil obtenido a partir de la pirólisis rápida del bagazo de caña de azúcar. La validación del método se realizó por medio del software Aspen Hysys V7.2, empleando el reactor de RGibbs con tres moléculas modelos: el ácido acético, acetona y el etilenglicol. Los resultados de la validación se compararon con los obtenidos por Vagia y Lemonidou [18].

Los cálculos termodinámicos para la composición de equilibrio se realizaron empleando cuatro modelos de mezclas de biooil. La composición de equilibrio se investigó variando la temperatura (500 a 1300K), la relación vapor/combustible S/F (1, 3, 6 y 9) y la presión (1, 1.5 y 2 atm). El proceso de reformado con vapor de agua en los modelos presenta conversión completa debido a la descomposición termodinámica. El producto gaseoso está formado por una mezcla de agua (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H₂), metano (CH₄) y monóxido de carbono (CO) en diferentes proporciones, dependiendo de la naturaleza de los modelos y de la temperatura. La producción de hidrógeno se incrementa a medida que aumenta la temperatura logrando la máxima formación a 1100K con una relación de S/F igual a 9 y presión de 1 atm absoluta.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela Ingeniería Química. Director Dra. Martha Eugenia Niño García. Codirector Dra. María Paola Maradei García.

ABSTRACT

TITLE:

TERMODINAMIC ANALYSYS OF THE STEAM REFORMING OF AQUEOSUS PHASE BIOOIL OBTAINED FROM THE FAST PYROLYSIS OF BAGASSE SUGAR.*²

AUTHORS: CARRILLO LEON, Alba Lucía.

KEYWORDS: Hydrogen production; aqueous phase biooil; RGibbs reactor, synthesis gas; steam reforming.

DESCRIPTION

Simulation of the hydrogen production was performed analyzing the thermodynamic steam reforming process water of biooil aqueous fraction obtained from the fast pyrolysis of sugar cane bagasse. The method validation was performed by Aspen HYSYS software V7.2, using the reactor RGibbs, with three molecules models: acetic acid, acetone and ethylene glycol. The validation results were compared with those obtained by Vagia y Lemonidou [18].

The thermodynamics calculations of the equilibrium products were investigated in a broad range of temperature (500 to 1300K), the steam to fuel ratio S/F (1, 3, 6 and 9) and the pressure (1, 1.5 and 2 atm). The steam reforming water of the models of Bioil1, Bioil2, Bioil3 and Bioil4 show complete conversion. The gas products were a mixture of hydrogen (H₂), water (H₂O), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) in different proportions, depending on the nature of the model and the temperature. The maximum yield of hydrogen was obtained at temperatures between 900 and 1100K, a ratio S/F of 9 and a pressure of 1 atm.

* Degree Project. Research mode.

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Director: PhD. Martha Eugenia Niño. Co-director: PhD. María Paola Maradei García.

INTRODUCCIÓN

El uso de combustibles fósiles vienen satisfaciendo desde hace ya varias décadas las necesidades energéticas de las sociedades actuales mediante sistemas de transformación como lo es la combustión que provee de electricidad y calor.

La combustión es una tecnología madura y muy utilizada ella presenta rendimientos muy bajos, debido a las limitaciones impuestas por el ciclo de Carnot, produciendo dióxido de carbono como subproducto de la reacción, gas responsable del efecto invernadero. Por ello, las tendencias mundiales se vienen orientando a nuevos sistemas que sean más eficientes energéticamente y que vayan de la mano con la búsqueda de desarrollo sostenible. Esta políticas son reducir la utilización de los combustibles fósiles como fuente de energía, el desarrollo de tecnologías de captura de CO₂ para que sean aplicadas en todos los procesos que utilizan combustibles fósiles como materia prima y la producción de energía a partir de fuentes renovables, sin olvidar las políticas enfocadas a la aplicación del ahorro energético, así como el aumento de la eficiencia de los procesos [1].

La última década se ha dedicado a la búsqueda y desarrollo de tecnologías no contaminantes y eficientes, por ejemplo provenientes de la energía cinética y potencial, las cuales están prácticamente resueltas y que cuentan ya con plantas industriales en funcionamiento.

Existen tecnologías de conversión de la energía tipo bioquímicas donde existen dificultades de desarrollo ya que consiste en energía almacenada, por ejemplo en la biomasa y que se muestran como una alternativa a la pro-sustitución de los combustibles fósiles.

La biomasa es una fuente renovable que proporcionan cantidades de carbono, hidrógeno y oxígeno fijo importantes. Principalmente se prefieren los residuos agrícolas como bagazo de caña, cáscara de arroz, cáscara de coco, semillas de cerezo; entre otros, las cuales sirven como materias primas para producción de combustibles de segunda generación, que no compiten con los combustibles de primera generación provenientes de cultivos alimenticios.

Materia prima como el bagazo de caña de azúcar generalmente se emplea en la generación de vapor por combustión o en alternativas más avanzadas y eficientes como la gasificación y pirólisis; que generan productos combustibles tanto líquidos, como sólidos y gaseosos, resultado de la rápida descomposición térmica [3,6, 4, 5].

Un tipo de biocombustible de segunda generación es el biooil, combustible líquido de color oscuro compuesto de componentes orgánicos y polares de fácil manipulación, transporte y almacenamiento [2, 6,7]. Debido a la no miscibilidad de muchos de estos compuestos, el biooil se fracciona en dos fases que llegan a ser observables fácilmente pasado un tiempo de almacenamiento [9, 10.11].

La fracción acuosa del biooil es de bajo valor energético y un subproducto obtenido de la pirólisis que no es utilizado en el mercado, por lo que se busca darle valor agregado utilizándola como fuente en la producción de hidrógeno que es útil para las celdas combustibles que funciona combinando el hidrógeno y el oxígeno del aire electroquímicamente para la generación de energía.

Uno de los métodos que se están investigando para la producción de hidrógeno es el reformado con vapor de agua de la fracción acuosa del biooil. Este es un proceso, desde el punto de vista energético eficiente en comparación con procesos como la electrólisis, gasificación, ciclos termoquímicos y producción biológica que utiliza diversas fuentes de energía primaria.

Las investigaciones sobre el reformado con vapor de agua del biooil indican que existen condiciones termodinámicas de temperatura, presión, y relación vapor/biocombustible que son importantes para la obtención de hidrógeno, sin embargo sólo se han realizado análisis termodinámicos de algunos compuestos orgánicos como el ácido acético, acetona, etilenglicol y metanol presentes en la fracción acuosa del biooil [16, 17].

En la reacción de reformado con vapor de agua de los compuestos mayoritarios de la fracción acuosa del biooil, el rendimiento de hidrógeno es menor que al máximo estequiométrico ya que se forman productos secundarios como el monóxido de carbono y metano. Los compuestos del biooil son térmicamente inestables a la temperatura de reformado, principalmente debido a la descomposición de los compuestos oxigenados y la formación de coque y una mezcla de gases [18, 19, 20, 21].

1.1. Hidrógeno

El hidrógeno se destaca como combustible por su carácter limpio y no contaminante de su reacción de oxidación siendo tres veces más energética por unidad de masa a comparación de la reacción de oxidación de los hidrocarburos y resto de combustibles fósiles, su elevada densidad energética en base másica es de (120 MJ/kg) a comparación con el gas natural (50 MJ/kg) y la nafta (44,8 MJ/kg).

El hidrógeno como combustible dependerá de la materia prima que se utilice para obtenerlo, del proceso y del origen de la energía requerida. El 95% de la producción de hidrógeno es “cautiva”, es decir, se consume en el mismo sitio de su producción.

El proceso más usado en el mundo para obtener hidrógeno a gran escala es el reformado de hidrocarburos (principalmente gas natural) con vapor. La electrólisis del agua permite obtener hidrógeno de alta pureza libre de óxidos de carbono, pero a un costo actualmente mucho más elevado que el del reformado con vapor de hidrocarburos [1,3].

1.2. Biomasa

La biomasa residual la constituyen desechos agrícolas, productos forestales y residuos urbanos que son abundantemente disponibles en el mundo, en su estado natural no reemplaza a los combustibles convencionales por lo que es necesaria una transformación previa, para aumentar su densidad energética y física, existen dos tecnologías que transforman la biomasa en combustible.

Los procesos termoquímicos como la combustión, la gasificación y la pirólisis generan mezclas de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos; mientras que los procesos bioquímicos producen etanol y metano por la fermentación alcohólica y digestión anaeróbica.

1.2.1. Bagazo de caña de azúcar

La caña de azúcar desempeña un papel importante en la economía de muchos países en vías de desarrollo, ya que es un cultivo que produce altos rendimiento de biomasa en un año promedio, aproximadamente un aumento del 12%, el proceso de gasificación de biomasa produce electricidad y se considera una solución apta para satisfacer las demandas de energía con un efecto favorable para el medio ambiente [12].

La Tabla 1 muestra la producción de caña de azúcar en los países latinoamericanos.

Tabla 1 Rendimiento de la caña de azúcar en países latinoamericanos

País	Tonelada/hectárea
Perú	109679
Guatemala	96032
Colombia	91569
Ecuador	73715
Brasil	73150
México	72724
Venezuela	70440
Argentina	65212
R. Dominicana	52564
Cuba	30788

Fuente: FAO Statistics. Promedios 2002-2006.

El bagazo de la caña de azúcar es un compuesto lignocelulósico que contiene cantidades variables de celulosa, hemicelulosa y lignina, los compuestos lignocelulósicos son relevantes para la pirólisis porque la descomposición se produce a temperaturas diferentes. Su composición química difiere de las fracciones del bagazo incluyendo el bagazo entero, fibra separada y medula se indican en la Tabla 2.

Tabla 2 Propiedades químicas de las fracciones del bagazo

Variables	Entero	Fibra	Medula
Solubilidad en éter (%)	0.25	0.12	2.5
Solubilidad en alcohol-benceno (%)	4.1	1.8	2.8
Solubilidad en agua caliente (%)	2.5	0.9	1.9
Lignina (%)	20.2	20.8	20.2
Pentosas (%)	26.7	27-9	28.4
Hemicelulosa (%)	76.6	77.8	77.7
Alfa celulosa (%)	38.1	42.4	34.8
Ceniza (%)	1.67	0.7	2.29

Fuente: MULLANEY HENRY, 2001 Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-Oil in New Hampshire's North Country. fuel.

1.3. Pirólisis rápida

La pirólisis se define como la descomposición físico-química de la biomasa a coque, biooil y gas, bajo la acción de calor y en ausencia de un medio oxidante; los productos finales dependerán del tipo de pirólisis además de las variables tales como, velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y de la temperatura [16].

La reacción por pirólisis rápida que se da a temperatura de 650 °C fragmentando la celulosa a compuestos carbonílicos, ácidos y alcoholes; sin embargo el aumento de temperatura a más de 650°C y tiempos largos de vapor, causa reacciones secundarias como lo la reacción de desplazamiento de gas a agua (WGS). Los productos como el gas y el coque son comúnmente utilizados en el calentamiento del reactor para reducir costo de producción.

1.4. Biooil

El biooil es un combustible líquido de color oscuro que tiene algunas ventajas en transporte, almacenamiento, combustión, adaptación, flexibilidad en la producción y comercialización; su composición típica indica que es una mezcla compleja de ácidos (4-6%), aldehídos (6-16%), alcoholes (8-16%), derivados fenólicos (17-26%) con una distribución amplia de masas molares, y otros compuestos oxigenados no identificados [13].

El biooil y los aceite combustible tienen alto contenido de oxígeno el cual induce a bajo calentamiento, acidez alta, y también inestabilidad; estos compuestos oxigenados puede polimerizarse bajo almacenamiento provocando un aumento en la viscosidad y del peso molar promedio [18]. La Tabla 3 representa los compuestos orgánicos obtenidos mediante la pirólisis rápida de la fracción acuosa.

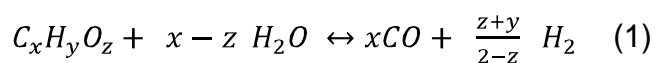
Tabla 3 compuestos orgánicos representativos de la fracción acuosa del biooil

COMPUESTOS ORGANICOS DE LA FRACCION ACUOSA			
Componente	%	Componente	%
Ácido acético (C₂H₄O₂)	15	Ácido fórmico (CH₂O₂)	15
Acetona (C₃H₆O)	15	Metanol (CH₄O)	10
Acetaldehído (C₂H₄O)	15	Formaldehído (CH₂O)	10
Etilenglicol (C₂H₆O₂)	15	Etanol (C₂H₆O)	5

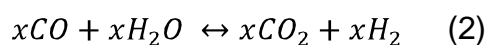
Fuentes A.A. Lordanidis et al. / International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1058–10

1.5. Química de la reacción de vapor reformado

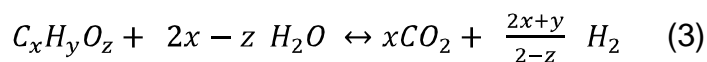
En el reformado con vapor de agua de la fracción acuosa del biooil los compuestos oxigenados tienen como fórmula $C_xH_yO_z$. La reacción parcial se presenta en la ecuación (1).



- Para completar la reacción de vapor reformado se da la siguiente reacción parcial, ecuación (2).

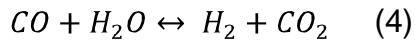


- La reacción general se presenta en la ecuación (3).

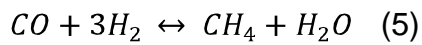


Las reacciones secundarias que se presentan en el reformado con vapor de agua son:

- Reacción de desplazamiento de agua (WGS) mostrada en la ecuación (4)



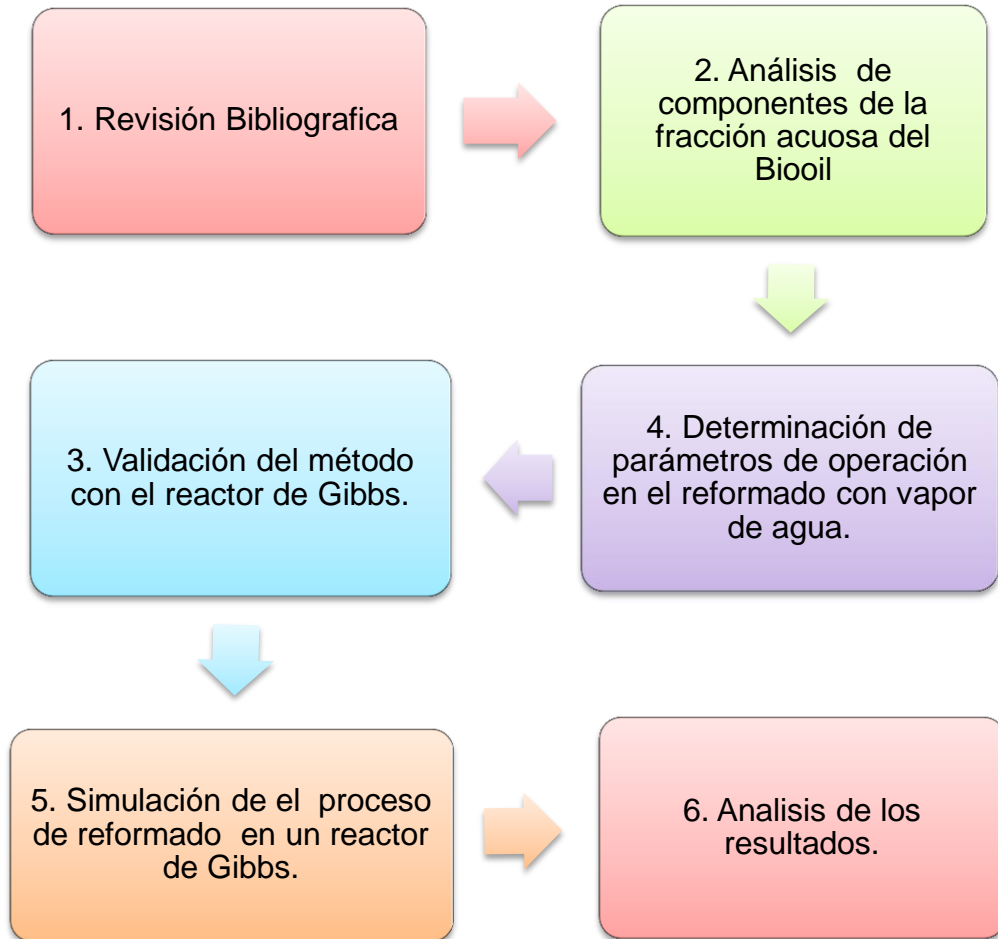
- Reacciones de metanación presentada en la ecuación (5)



A partir de la información suministrada en la búsqueda de la literatura disponible, se realizó la simulación con los componentes mayoritarios de la fracción acuosa del biooil para encontrar los parámetros de la reacción de vapor reformado para la obtención de hidrógeno.

2. METODOLOGÍA

A continuación se presenta de manera general un esquema de las etapas consideradas para el desarrollo del presente estudio.



Se realizó un análisis de la bibliografía disponible sobre la obtención de biooil a partir de la pirólisis rápida del bagazo de caña de azúcar, para determinar los parámetros de la reacción vapor reformado para la producción de hidrógeno y

poder así validar la simulación del proceso de vapor reformado de la fracción acuosa del biooil.

La reacción de reformado con vapor de agua es endotérmica y se realiza a altas temperaturas y baja presión para llegar a una conversión máxima. Generalmente esta reacción es seguida de reacciones exotérmicas como la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) y metanación que favorece la producción de un gas rico en metano [17,18, 19]. A pesar de que en el biooil se tiene una composición heterogénea, el proceso de reformado con vapor de agua de éste es un proceso similar al reformado con vapor de agua del metano.

La validación del método de simulación de reformado con vapor de agua de la fracción acuosa de los compuestos representativos del biooil se realizó mediante el software Aspen Hysys V7.2. En este estudio los cálculos termodinámicos se realizaron en equilibrio, ignorando los aspectos cinéticos del reformado con vapor de agua, para obtener las condiciones de operación.

El software Aspen Hysys V7.2 realiza los cálculos termodinámicos y genera la distribución de la composición en el equilibrio mediante la minimización de la energía libre de Gibbs. Para ello se requirió que el código modelará las especificaciones del sistema de reacción, además se especificó el modelo termodinámico de cálculo de propiedades adecuadas. Se escogió la ecuación de estado de Peng-Robison por ser una propiedad de particular importancia en termodinámica química, por su relación única con la temperatura y la presión además por ser la más recomendada ya que puede ser utilizada en altos rangos de condiciones de operación y para gran variedad de sistemas de la industria petroquímica.

Para obtener la composición en el equilibrio fue necesario el uso del reactor de Gibbs (RGibbs) quien realiza los cálculos de la corriente de salida minimizando la energía libre de Gibbs de la corriente de entrada. El código de Aspen requiere la información de los reactivos y productos de las corrientes, en este caso la

corriente de salida esta compuesta por el hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, y otros productos del reformado, y no se tuvo en cuenta otros compuestos como etano, etileno, acetileno y otros oxigenados ya que los datos obtenidos por Vagia y Lemonidou [18] muestran que sus concentraciones en equilibrio son insignificantes.

En la validación del método de reformado con vapor de agua de los compuestos de la fracción acuosa del biooil, se simuló el proceso por separado para cada uno de los tres compuestos más representativos de la mezcla: el ácido acético, acetona y etilenglicol [17-19]. Además de las especificaciones de la composición de las corrientes de entrada y salida se tuvieron en cuenta parámetros como la temperatura y la relación vapor/combustible (S/F).

Para las simulaciones, la temperatura de alimentación no es relevante para los cálculos, ya que la temperatura del reactor RGibbs está determinada por la transferencia de calor externo [18]. Para el análisis en el equilibrio, el proceso se simuló manteniendo constante la presión en 1 atmósfera absoluta, flujo molar de 0.208 kmol/s, la temperatura del reactor se varió en el intervalo de 500 a 1300K y para la relación vapor/combustible (S/F) se tomaron valores de 1, 3, 6 y 9.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1. Validación del método

3.1.1. Efecto de la temperatura

La Figura 1 muestra la fracción molar de hidrógeno en el equilibrio durante el vapor reformado de las moléculas modelo: ácido acético, la acetona y el etilenglicol en base seca. El proceso fue simulado empleando las condiciones de operación por Vagia y Lemonidou [18] con el software Aspen Hysys V11.1. Las condiciones fueron presión de una 1 atm. absoluta, un flujo molar de 0,208 kmol/s, con una relación S/F de 3 y variando la temperatura del reactor de 500 hasta 1300K. En la figura se hace la comparación de la fracción molar de hidrógeno obtenida en base seca en este trabajo y la obtenida por Vagia y Lemonidou [18]. Los resultados de la validación se compararon a 900k y se observaron diferencias de 0,03, 0,111 y 0,062 para el ácido acético, acetona y etilenglicol, respectivamente. En el Anexo A se presenta la validación con un flujo molar 1, en donde se puede observar una mayor diferencia con los resultados reportados por Vagia y Lemonidou [18]. Se seleccionó un flujo molar de 0,208 para realizar todas las simulaciones de los modelos de biooil por presentar la menor diferencia en la fracción de hidrógeno empleando las tres moléculas modelo.

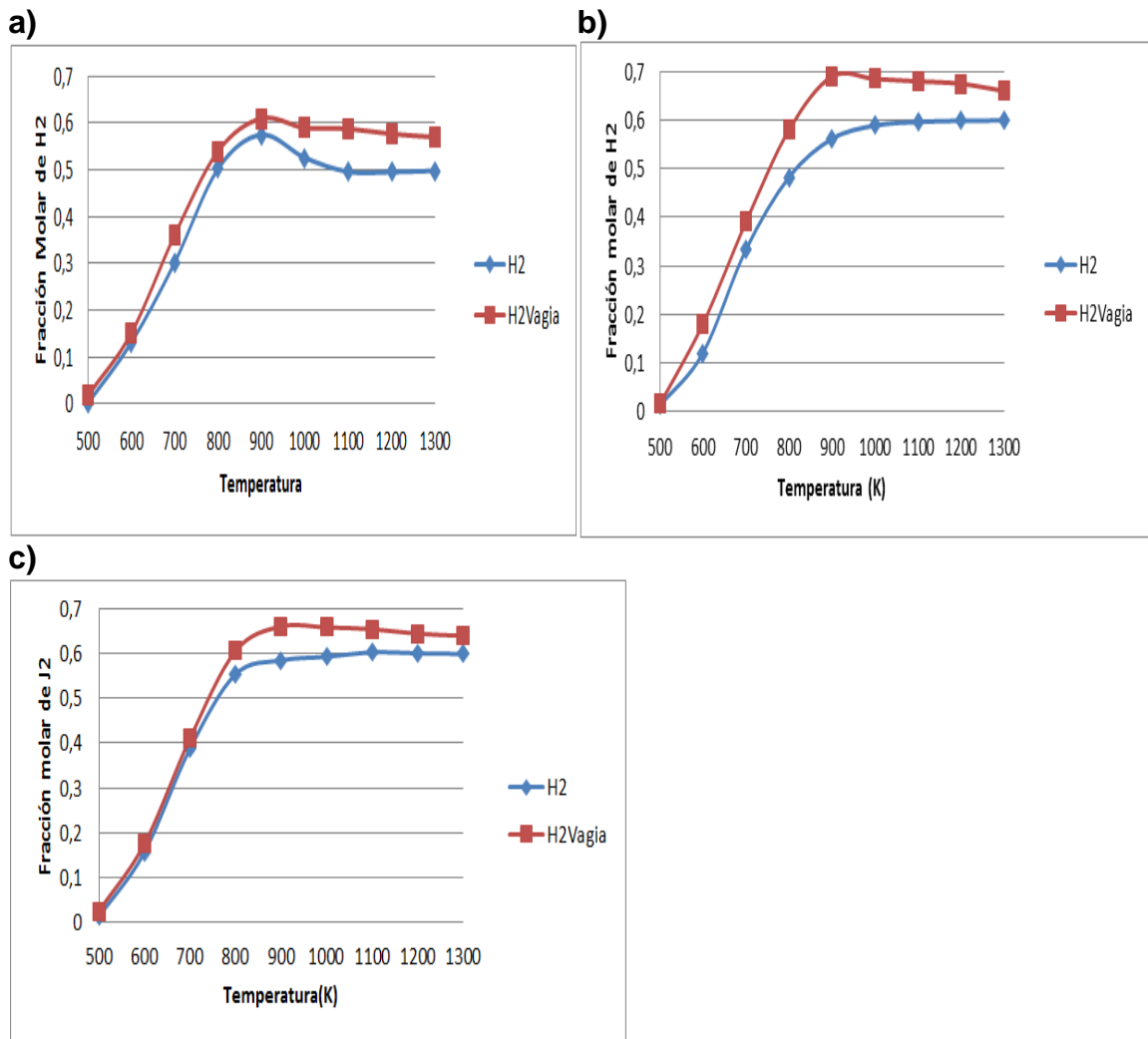


Figura 1. Fracción molar de hidrógeno en el equilibrio obtenida en base seca en este trabajo y el obtenido Vagia [18] para el (a) ácido acético, (b) acetona, (c) etilenglicol, a una presión de 1 atm absoluta, flujo molar de 0.208 kmol/s y una relación S/F=3.

La Figura 2 y 3 muestran la fracción molar de equilibrio de los productos gaseosos en bases húmeda y seca, respectivamente. Por estar en equilibrio no se obtiene coque, mientras que los productos considerados fueron: hidrógeno (H₂), agua (H₂O), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄). La figuras muestran el efecto como función de la temperatura a una relación S/F igual a 3 considerando la descomposición de los reactivos en un 100%.

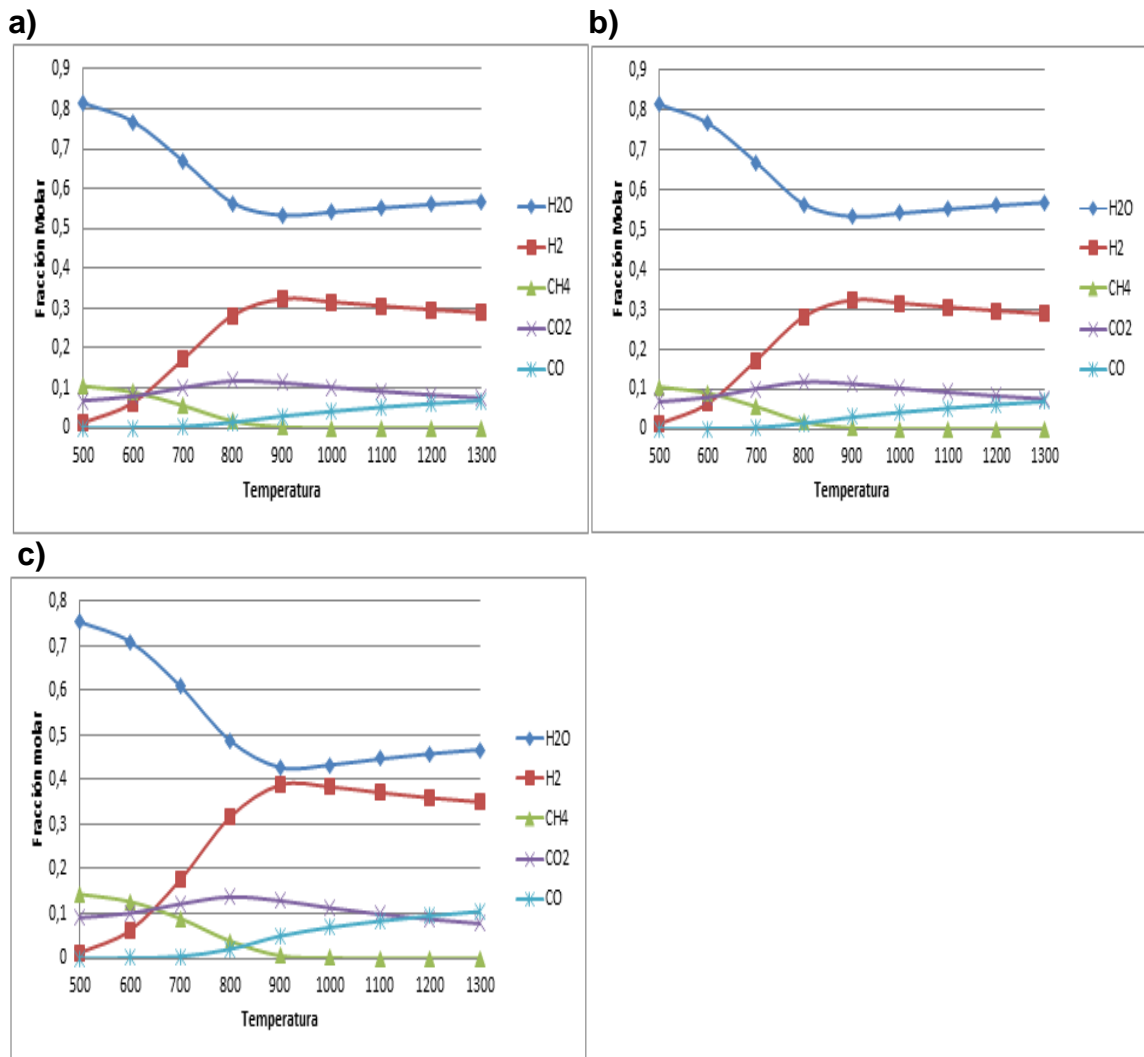


Figura 2. Fracción molar de equilibrio de los productos gaseosos obtenidos en base húmeda durante el vapor reformado de (a) ácido acético, (b) acetona y (c) etilenglicol, a una presión de 1 atm absoluta y una relación S/F=3, flujo molar de 0.208 kmol/s.

En la figura 2 se observa que la fracción molar de metano disminuye a cero a una temperatura de 900K, mientras que la fracción molar de hidrógeno alcanza su nivel máximo, indicando que en la ruta de formación de hidrógeno ocurre la reacción de metanación de forma paralela. Sin embargo, se observa que al incrementar la temperatura por encima de los 900K la fracción molar de hidrógeno disminuye, mientras que la cantidad de monóxido de carbono aumenta, este comportamiento es debido a la reacción paralela de desplazamiento de agua (WGS) [18,19].

La Figura 3 muestra el efecto de la temperatura en la composición de los productos en equilibrio durante el vapor reformado del ácido acético, acetona, y del etilenglicol en base seca, S/F igual a 3, presión 1 atm. absoluta [18]

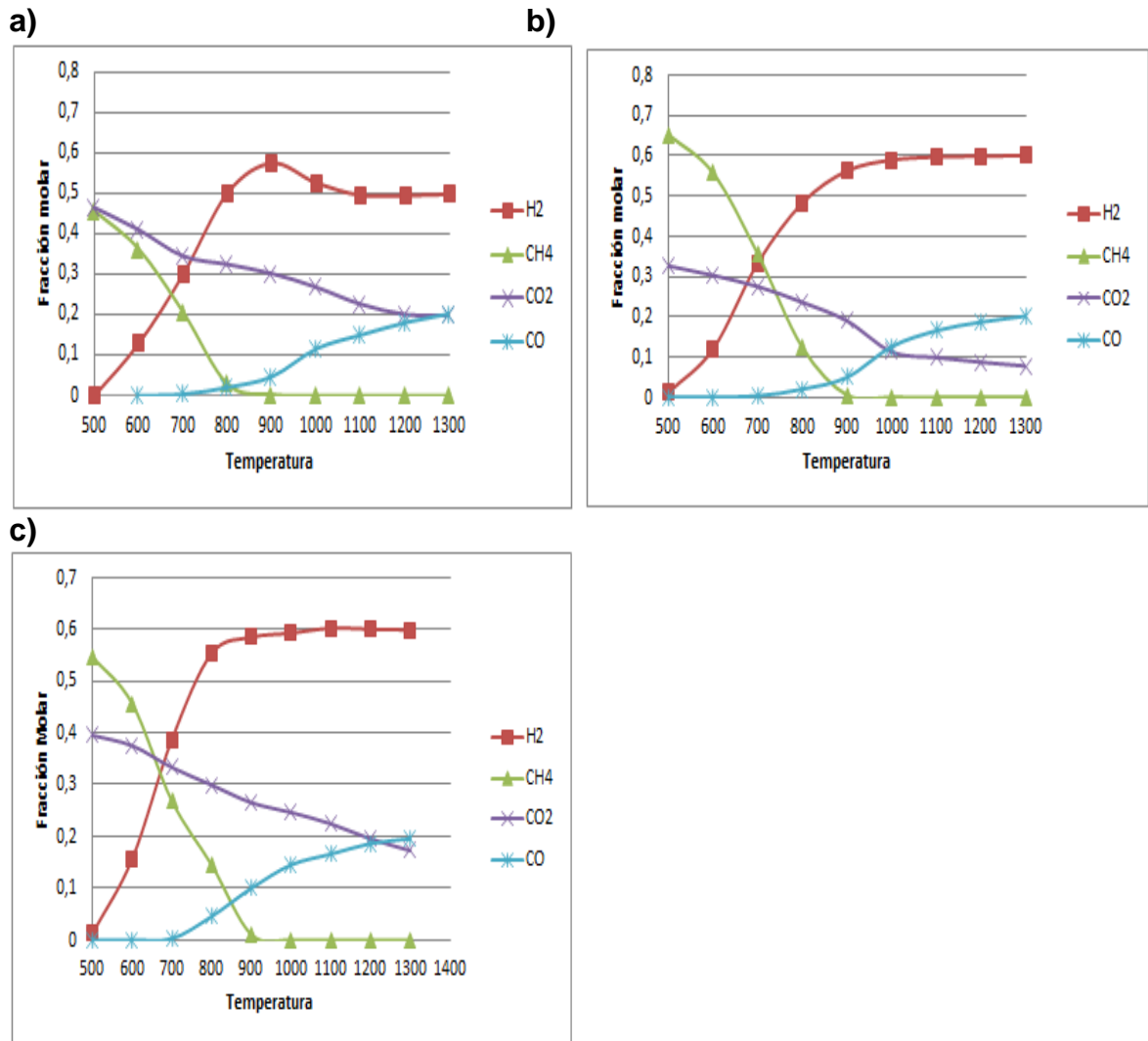


Figura 3. Efecto de la temperatura en la composición de equilibrio de los gases producidos durante el vapor reformado del (a) ácido acético, (b) acetona y (c) etilenglicol en base seca, S/F igual a 3, presión 1 atm. absoluta.

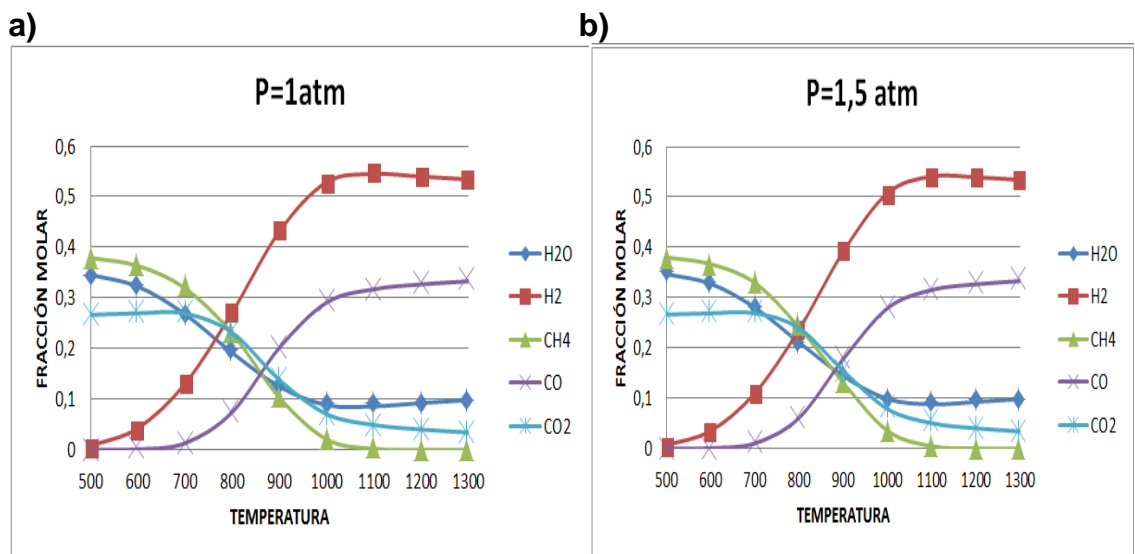
Se observa en la figura 3 que la mayor producción de hidrógeno empieza partir de los 900K estos son mayores que los reportados en base húmeda

3.2. Simulación del proceso de reformado

La simulación del reformado de la fracción acuosa del biooil se realizó tomando cuatro modelos de composición diferente: biooil1 (ácido acético 15%, acetona 15%, acetaldehído 15%, etilenglicol 15%, ácido fórmico 15%, metanol 10%, formaldehído 10% y etanol 5%), biooil2 (ácido acético 67%, acetona 16,5%, etilenglicol 16,5%), biooil3 (ácido acético 67%, acetaldehído 16,5%, ácido fórmico 16,5%) y biooil4 (ácido acético 35,71%, etanol 7,14%, formaldehído 28,57%, metanol 28,57%) [16, 19]. Los cálculos termodinámicos para la composición de equilibrio de los modelos se realizaron con la temperatura se varió entre los 500 y 1300K, a la presión se dieron valores de 1, 1,5 y 2 atm. absolutas y la relación S/F tomó valores de 1, 3, 6 y 9.

3.2.1. Efecto de la presión para la composición de equilibrio

La Figura 4 muestra la composición de equilibrio de los gases producidos durante el proceso de vapor reformado de la fracción acuosa del Biooil1 a diferentes condiciones de presión y temperatura, y a una relación S/F= 9.



c)

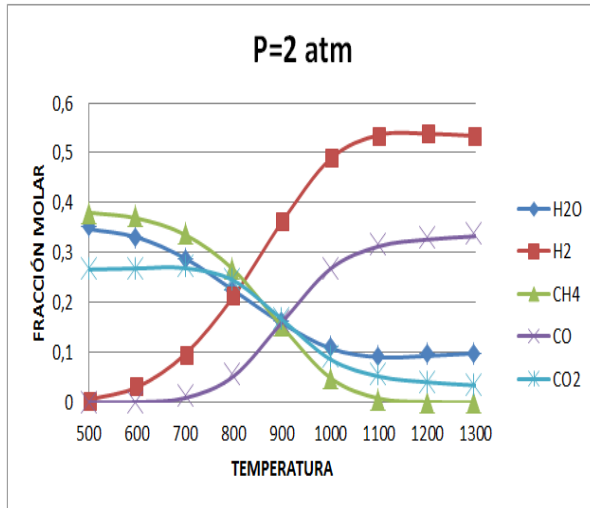


Figura 4. Efecto de la presión y la temperatura en la composición de equilibrio de los gases producidos durante el vapor reformado del biooil1 para (a) P=1 atm. absolutas, (b) P=1.5 atm. absoluta y (c) P=2 atm. absoluta, y una relación S/F=9.

La presión afecta la distribución de los productos en los rangos de temperatura de 500 a 900K, sin embargo el efecto de la presión a temperaturas superiores de 1000K afecta la distribución de los productos ya que está determinado principalmente por la reacción de equilibrio de desplazamiento de gas de agua, por consiguiente este crecimiento no favorece la formación de coque [18].

Cuando la presión de operación disminuye en el proceso de vapor reformado los compuestos oxigenados se descomponen completamente favoreciendo la producción de hidrógeno a temperaturas mayores de los 1100K, obteniendo la mayor fracción de hidrógeno de 0,5448 correspondiente a 1 atm. de presión.

Se observa que a 500K el metano y el dióxido de carbono son productos gaseosos de la descomposición de la fracción acuosa del biooil, mientras que la formación de hidrógeno y de monóxido de carbono se favorece termodinámicamente con el incremento de la temperatura obteniendo la mayor fracción molar de hidrógeno a 1100K, la formación de hidrógeno y monóxido de carbono se da por las reacciones paralelas de metanación y desplazamiento de gas de agua (WGS).

3.2.2. Efecto de la relación S/F para la composición de equilibrio

La Figura 5 muestra el efecto de la relación S/F y de la temperatura en la composición de los productos gaseoso en el equilibrio para el biooil1.

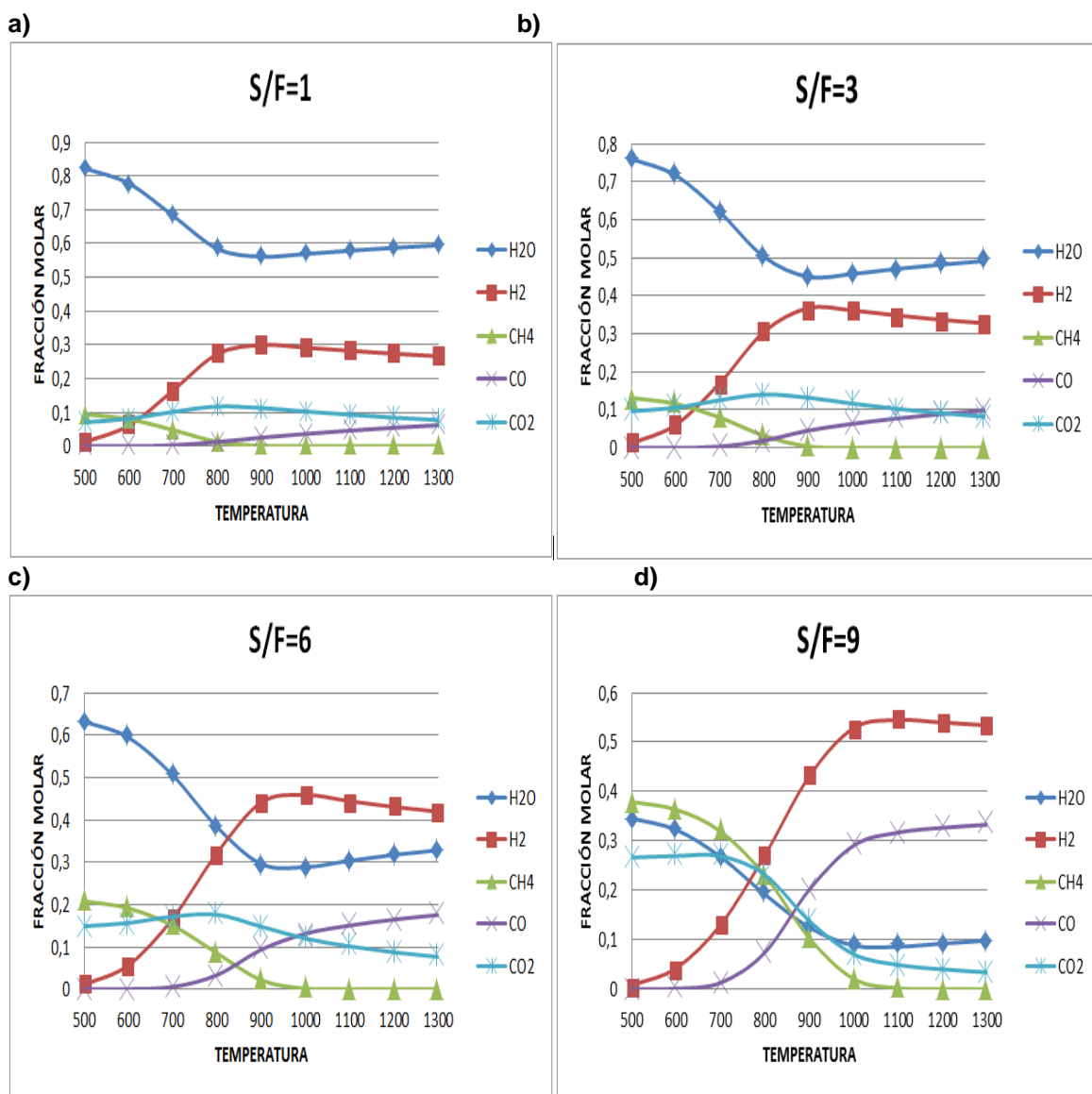


Figura 5. Efecto de la relación S/F en la composición de equilibrio durante el reformado de la fracción acuosa del biooil1 a P=2 atm. absolutas, en base húmeda.

En la figura 5 se observa como la relación S/F influye en la composición de equilibrio. La fracción molar de hidrógeno incrementa con una mayor relación S/F y una mayor temperatura. Los resultados muestran que en base húmeda la temperatura más adecuada para la producción de hidrógeno es de 1100K y un relación S/F de 9. El efecto de la relación S/F en la fracción molar del metano y de dióxido de carbono es contrario al observado en la fracción molar de hidrógeno.

3.3. Comparación de la fracción molar de hidrógeno para las diferentes mezclas de biooil.

3.3.1. Efecto de la temperatura en la producción de hidrógeno

La figura 6 muestra los efectos de la producción de hidrógeno para los cuatro modelos de biooil, con una relación S/F de 9 y una presión de 1 atm absoluta y un flujo molar 0,208.

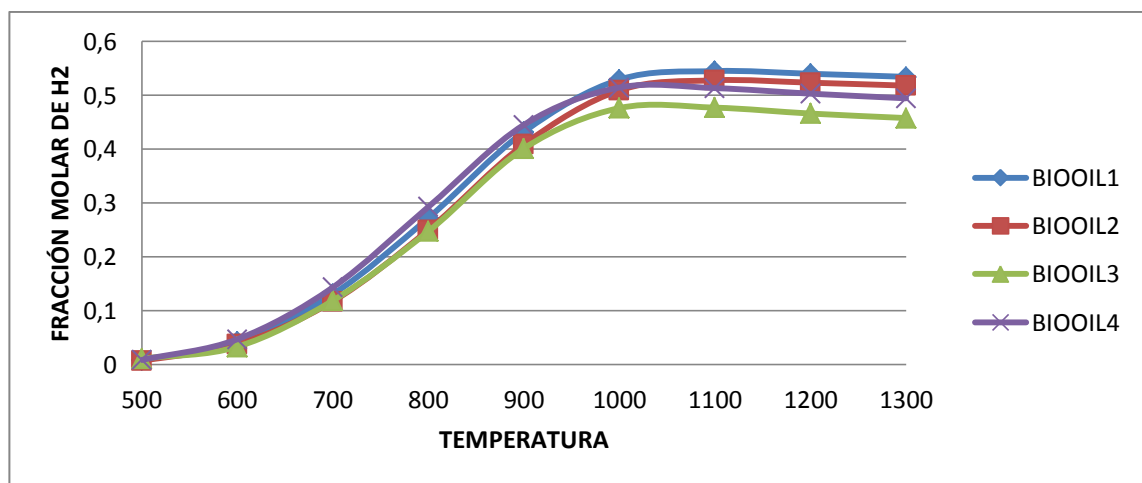


Figura 6. Reformado con vapor de agua comparación de la producción de hidrógeno en diferentes modelos de simulación del biooil; P=2atm, S/F=9. En base Húmeda.

Al examinar los modelos se observó poca diferencia en la fracción molar de hidrógeno, es importante tener en cuenta que la temperatura es uno de los parámetros más críticos del reformado ya que el mayor formación de hidrógeno se logró entre 1000 y 1100K. Como era de esperarse se observó que a mayor número de componentes en la mezcla mayor es la fracción molar de hidrógeno formado.

La tabla 4 muestra el efecto de la relación S/F la fracción de hidrógeno en el equilibrio de los cuatro modelos de biooil a una temperatura 1100K.

Tabla 4. Comparación de la fracción de hidrógeno a T=1100K

Modelos	S/F=1	S/F=3	S/F=6	S/F=9
Biooil1	0,2822	0,3486	0,4441	0,5448
Biooil2	0,2987	0,3621	0,4478	0,5277
Biooil3	0,2466	0,3052	0,3891	0,477
Biooil4	0,2364	0,2989	0,3955	0,5132

fuentes autor

La relación S/F desempeña una papel importante en el reformado de vapor de agua, al aumentar la relación S/F aumenta la fracción molar de hidrógeno en un 20% aproximadamente, siendo la mejor relación la S/F de 9.

La tabla 5 muestra el efecto de la temperatura con una relación S/F de 9 y una presión de 1 atm. absoluta.

Tabla 5. Comparación de la fracción de hidrógeno a S/F= 9

Modelos	T=900K	T=1000K	T=1100K
Biooil1	0,4321	0,529	0,5448
Biooil2	0,4086	0,5092	0,5277
Biooil3	0,4013	0,4762	0,477
Biooil4	0,4451	0,5144	0,5132

fuentes autor

Los resultados muestran que a una temperatura de 1100K se produce la mayor concentración de hidrógeno de 0.5448, 0.5277, 0.477 y 0.5132 para cada uno de los modelos de biooil. Para biooil1 se obtuvo una fracción molar de hidrógeno debido a una mayor composición en compuestos orgánicos.

4. CONCLUSIONES

El análisis termodinámico con el simulador Aspen Hysys demostró que el reformado con vapor de agua de la fracción acuosa del biooil obtenido por la pirolisis rápida del bagazo de caña de azúcar es potencialmente viable para la producción de gas de síntesis.

El incremento de la temperatura produce un aumento en la concentración de hidrógeno obteniendo un valor máximo a una temperatura entre 900 y 1100K.

El aumento de la relación S/F tiene un efecto favorable sobre la producción de hidrógeno, siendo este efecto más importante a 1100K, la relación más adecuada fue S/F de 9.

La disminución de la presión de operación favorece la producción de hidrógeno siendo esto más relevante para temperaturas superiores a 1100K, la temperatura de máxima producción de hidrógeno.

RECOMENDACIONES

Se recomienda tener en cuenta estudios cinéticos experimentales ya que los datos obtenidos se realizaron en el equilibrio y por consiguiente sin presencia de coque que tiene un efecto nefasto sobre la actividad del catalizador de vapor reformado y en consecuencia sobre la producción de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

[1] LABORDE, Miguel Ángel y GONZÁLEZ, Fernando Rubiera La energía del Hidrógeno, Editores, Buenos Aires y Oviedo, Octubre de 2010.pag 11-22.

[2] ZANZI Rolando, SJÖSTRÖM Krister and BJÖRNBOM Emilia “Rapid high temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor”. Fuel, 75(5) (1996), pag. 545-550.

[3] ZANZI Rolando, SJÖSTRÖM Krister and BJÖRNBOM Emilia; Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature”. Biomass and Bioenergy, 23 (2002), 357- 366.

[4] OZLEM, Onay, “Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed- bed reactor. Fuel Processing Technology, volume 88, mayo 2007, 523-531.

[5] WINGGERS Vr, HEIER Hf, WISNIEWSKI A Jr, CHVANGA BARROS AA, WOLF Maciel; “Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study”. Bio Resource Technology, 100(2009), 6570-6577

[6] GARCÍA PÉREZ M., CHAALA A., PAKDEL H., KRETSCHMER D. and ROY C. “Characterization of bio-oils in chemical families. Biomass and Energy, 31(2007), 222-242.

[7] MINKOVA V., RAZVIGOROVA M., BJORN BOM E., ZANZI R., BUDINOVA T. and PETROV N.; “Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass”. Fuel Processing Technology, 70 (2001), pag 53-61

[8] MURAT Ertas and HAKKI Alma; "Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) Extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char". *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 88 (2010) 22-29.

[9] UZUN Basak; ESIN Apaydin; FUNDA Ates; NURGUL Ozbay and AYSE Erenputunes; "Synthetic fuel production from tea waste: Characterization of bio-oil and bio-char". *Fuel* volume 89, January 2010, pag 176-184.

[10] CHAALA Abdelkader; GARCÍA PÉREZ Manuel and ROY Cristiano; "Colloidal properties of Bio-oils obtained by Vacuum pyrolysis of softwood Bark. Storage Stability. *Energy and Fuels*, volume 18, 2004, 188-201.

[11] ASADULLA. M., RAHMAN. Ma, ALI. Mm, RAHMAN. MS, MOTIN, Ma, SULTAN, Mb and ALAN, Mr; Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel* 86 (2007) 2514–2520

[12] ZANZI Rolando, SJÖSTRÖM Krister and BJÖRNBOM Emilia; Rapid Pyrolysis of Bagasse at High Temperature, *Proceeding of the symposium*, volume 1, 1995 211-215.

[13] YUNYUN Peng and SHUBIN Wu; fast pyrolysis characteristics of sugarcane bagasse hemicellulose, *cellulose chemistry and technology*, 45 (9-10) (2011), 605-612.

[14] THOMAS JOHANNES HUGO, pyrolysis of sugarcane bagasse, Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the Degree of MASTER OF SCIENCE IN ENGINEERING (CHEMICAL ENGINEERING), 2010, in the Department of Process Engineering at the University of Stellenbosch.

[15] XIE Jianjun, DEREN Su, YIN Xiuli, WU Chuangzhi and ZHU Jingxu; Thermodynamic analysis of aqueous phase reforming of three model compounds

in bio-oil for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15561 - 15572.

[16] SEDA Aktas, KARAKAUA Mustafa and AVCI Ahmet; Thermodynamic analysis of steam assisted conversions of bio-oil components to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), 1752 –1759.

[17] WANG Xiaodong, LI Maoshuai, WANG Meihua, WANG Hao , LI Shuirong, WANG Shengping and MA Xinbin; Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5683 – 5690.

[18] VAGIA, Ekaterini Ch. and LEMONIDOU, Angeliki A.; Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 212 – 223.

[19] WANG Xiaodong, LI Maoshuai, WANG Meihua, WANG Hao , LI Shuirong, WANG Shengping and MA Xinbin; Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. *Fuel* 88 (2009) 2148–2153.

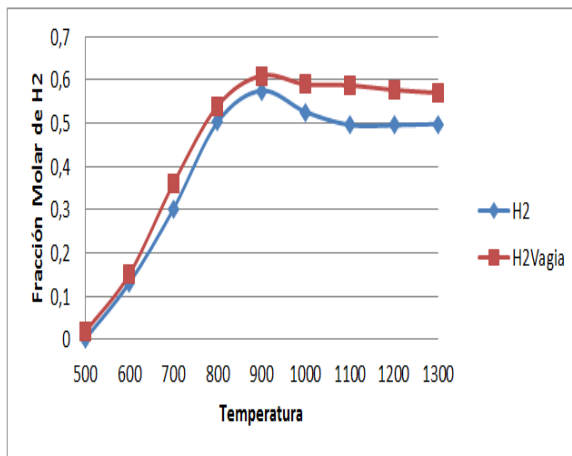
[20] MARQUEVICH Maximiliano, CZERNIK Stefan, CHORNET Esteban, and MONTANE Daniel; Hydrogen from Biomass: Steam Reforming of Model Compounds of Fast-Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*, 13 (1999) 1160-11.

ANEXOS

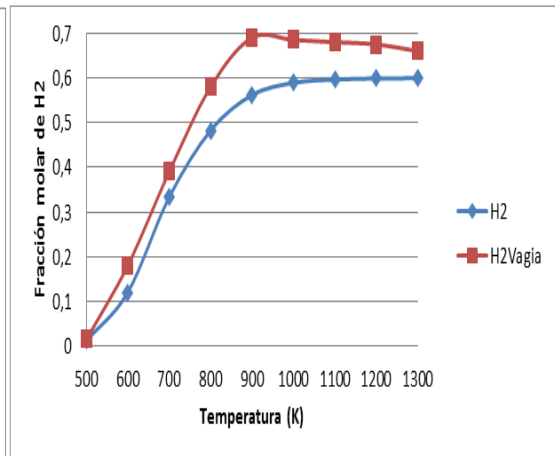
ANEXO A VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Fracción molar de hidrógeno en el equilibrio obtenida en base seca en este trabajo y el obtenido Vagia [18] para el (a) ácido acético, (b) acetona, (c) etilenglicol, a una presión de 1 atm absoluta, flujo molar de 1 kmol/s y una relación S/F=3.

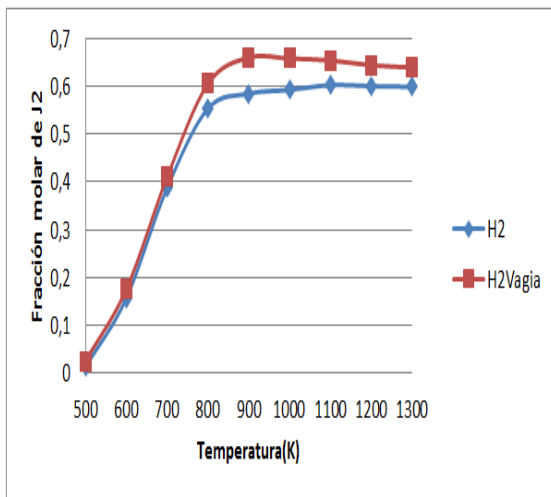
a)



b)



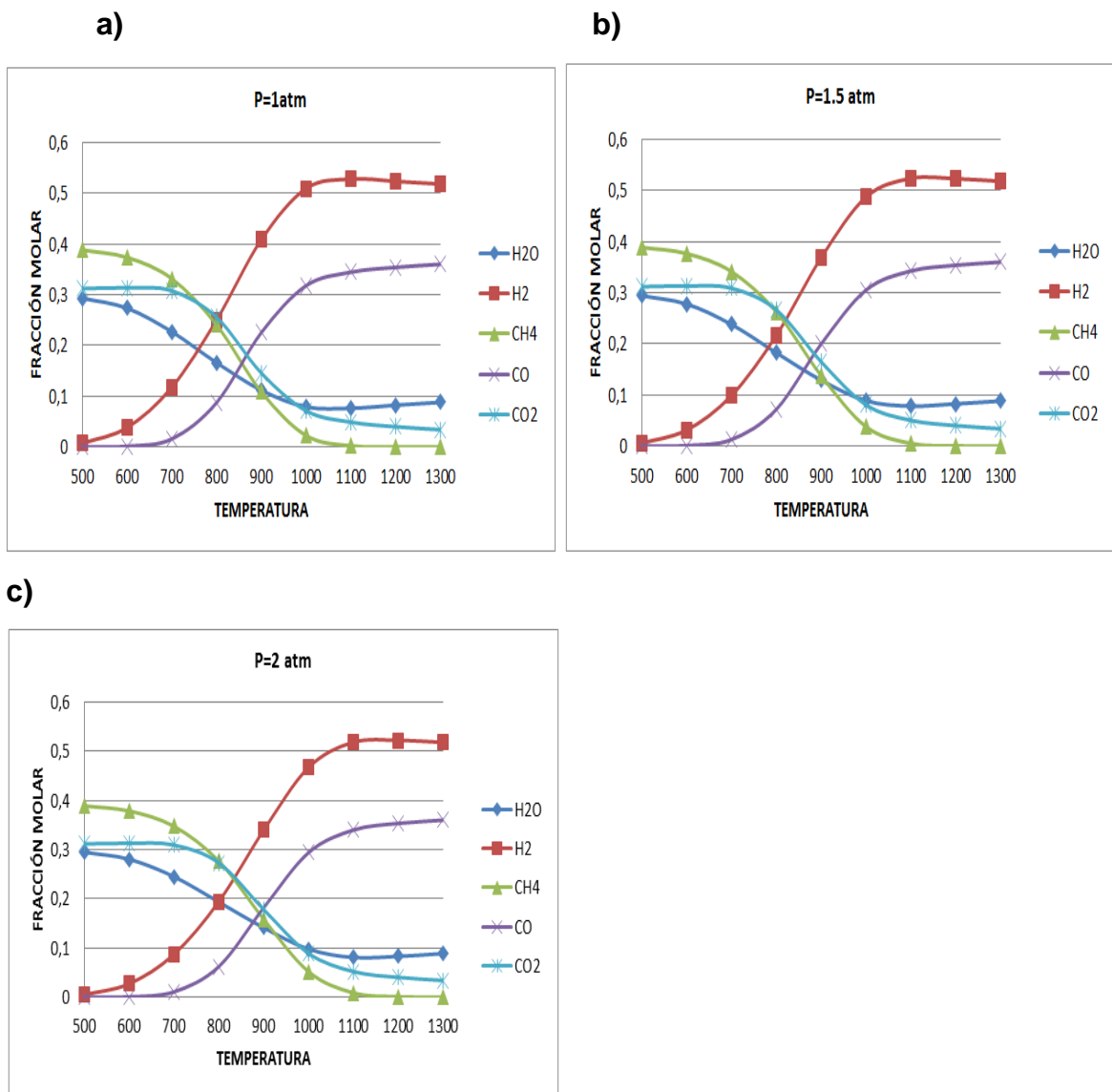
c)



ANEXO B BIOOIL2

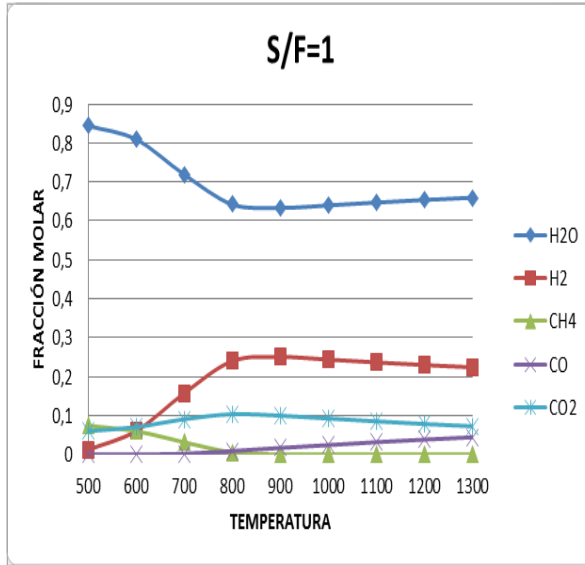
La parte orgánica de la fracción acuosa del Biooil2 de la corriente de entrada se representó por la mezcla molar compuesta de ácido acético 67%, acetona 16,5% y etilenglicol 16,5%.

Efecto de la presión y la temperatura en la composición de los productos de equilibrio.

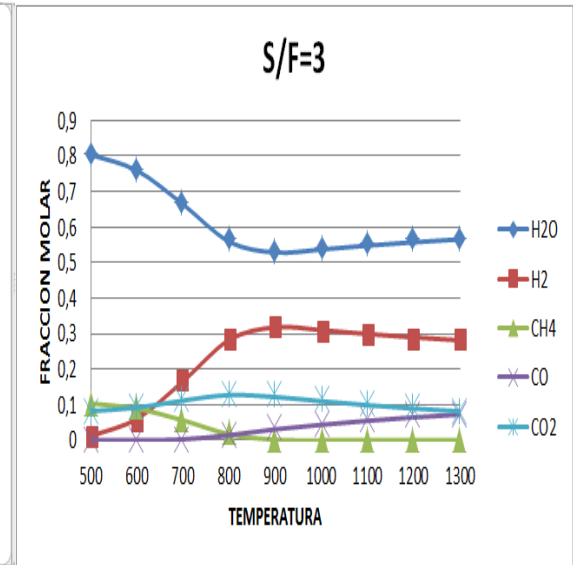


- Efecto de la relación S/F en la composición de los productos en equilibrio

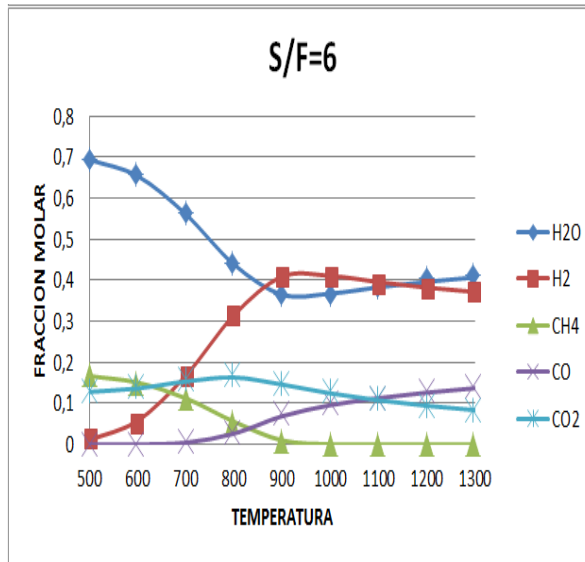
a)



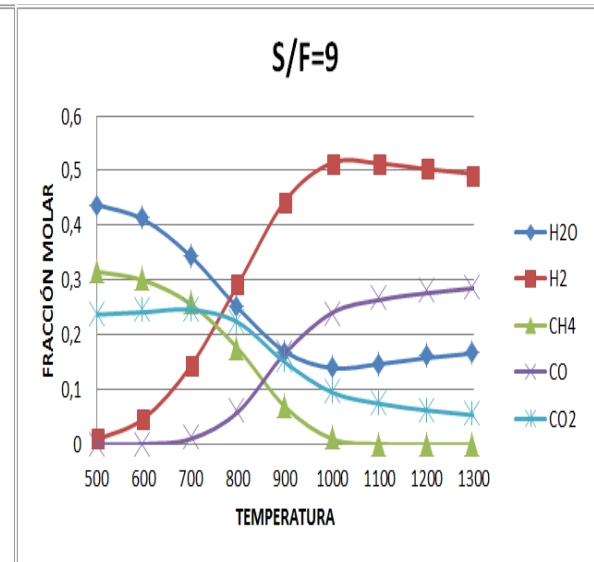
b)



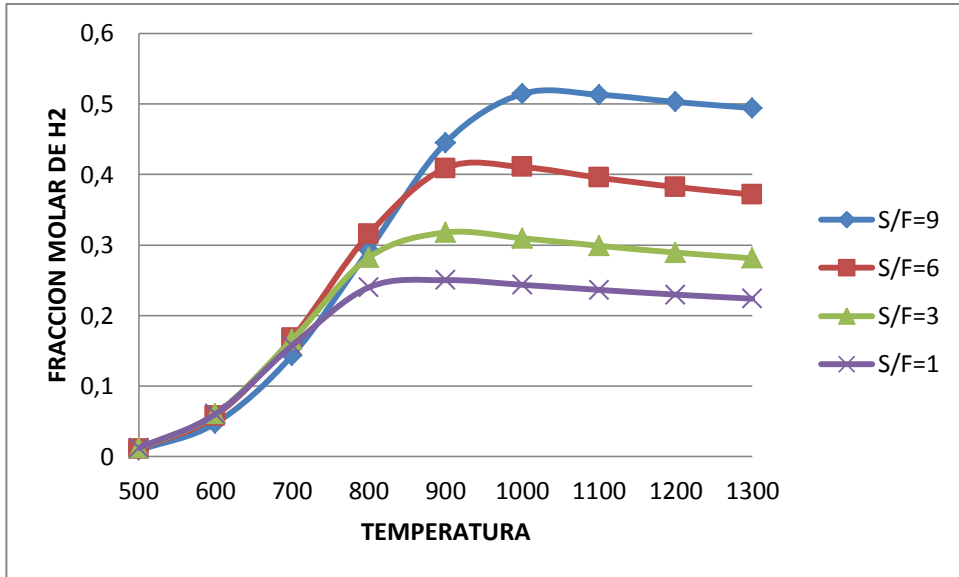
c)



d)



- Efecto de la relación S/F en la fracción de hidrógeno

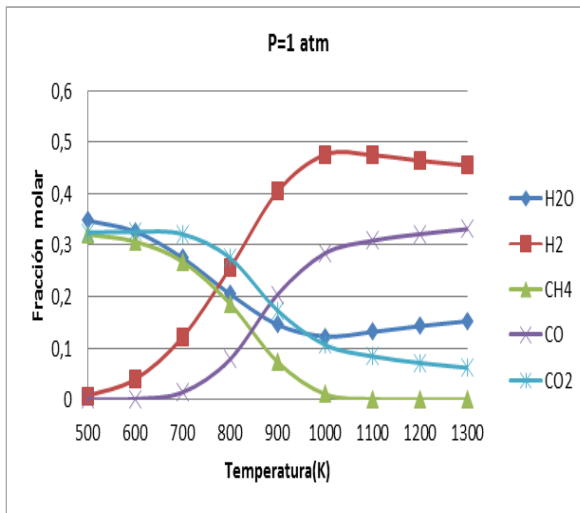


ANEXO C BIOOIL3

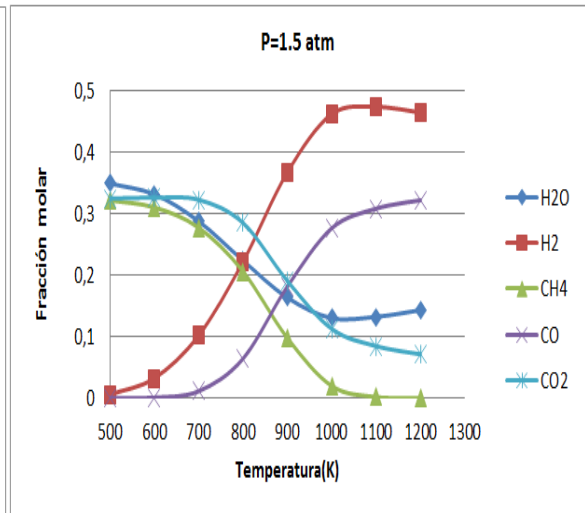
La parte orgánica de la fracción cuosa del Biooil3 de la corriente de entrada se represento por la mezcla molar compuesta de ácido acético 67%, acetaldehído 16,5%, ácido fórmico 16,5%.

- Efecto de la presión y la temperatura en la composición de los productos de equilibrio.

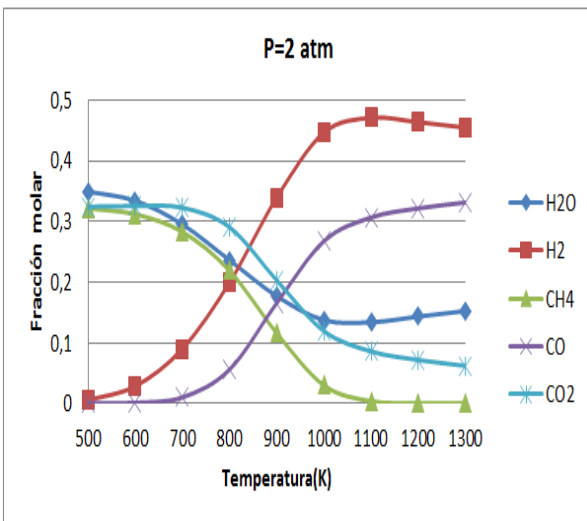
a)



b)

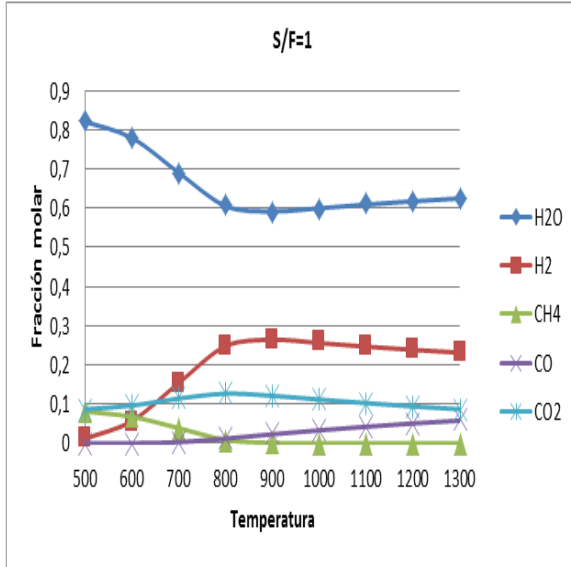


c)

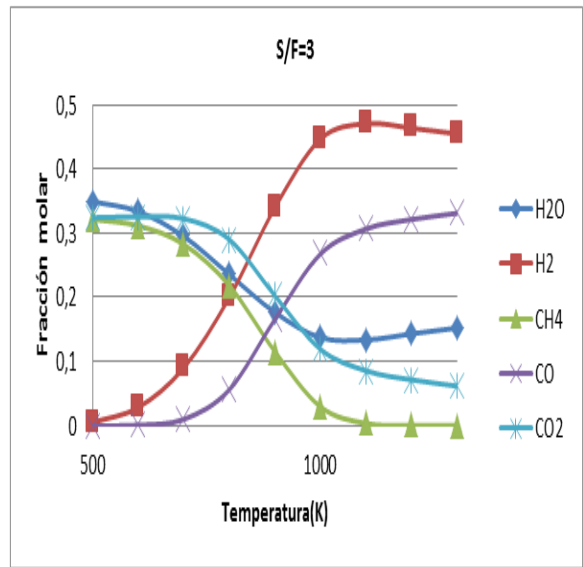


- Efecto de la relación S/F en la composición de los productos en equilibrio

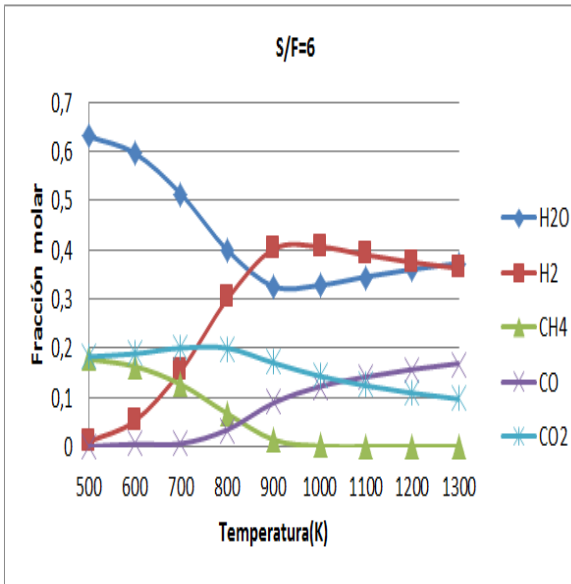
a)



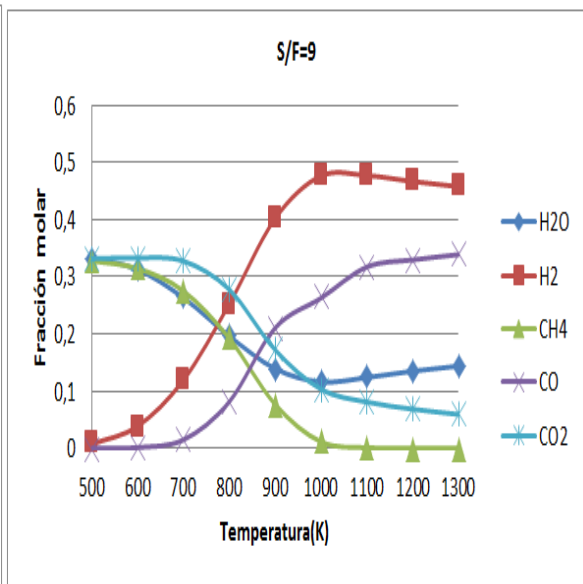
b)



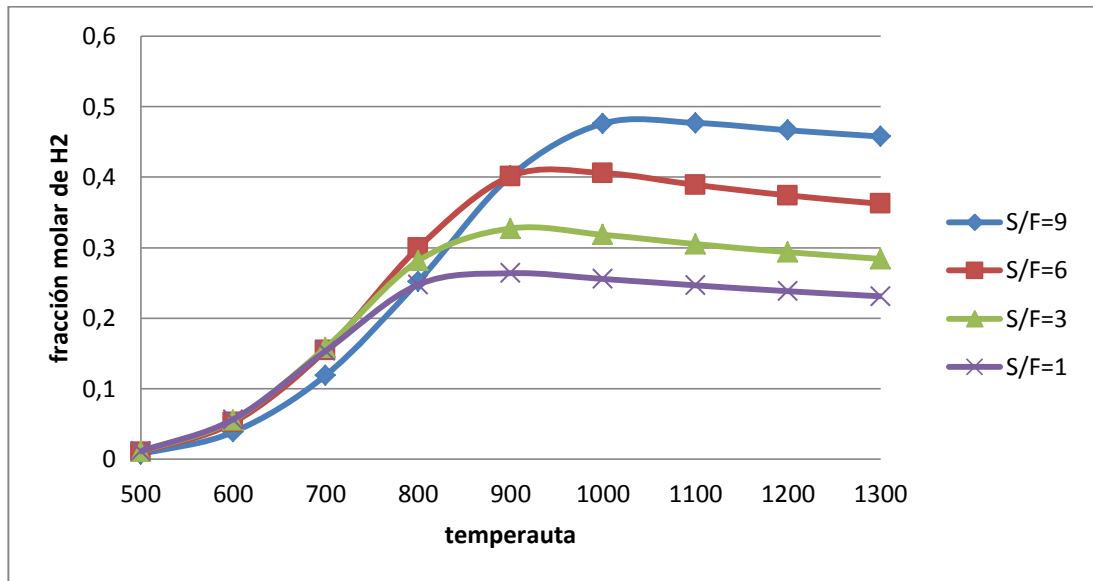
c)



d)



- Efecto de la relación S/F en la fracción de hidrógeno

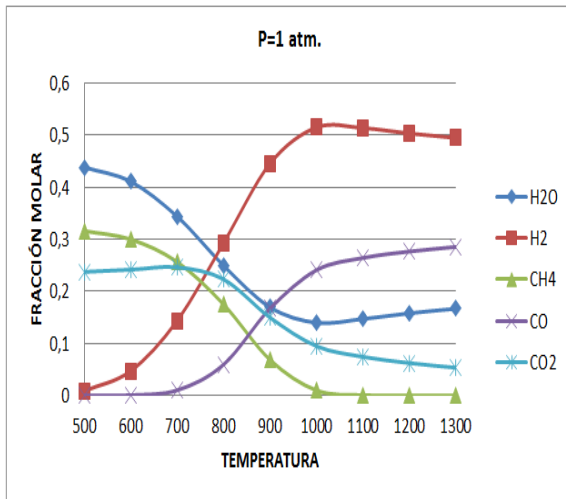


ANEXO D BIOOIL 4

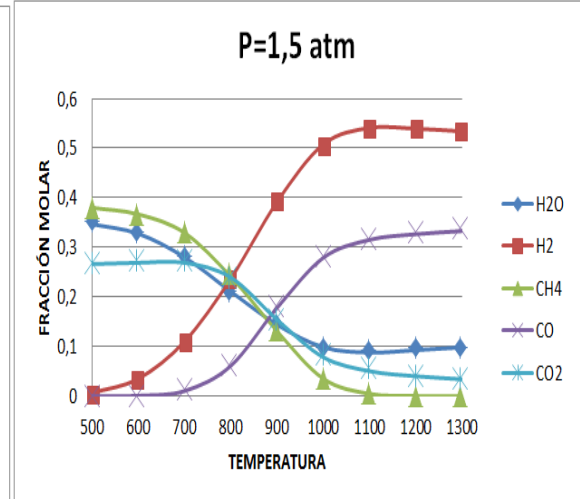
La parte orgánica de la fracción acuosa del Biooil4 de la corriente de entrada tiene la siguiente composición molar: ácido acético 35,71%, etanol 7,14%, formaldehído 28,57%, metanol 28,57%.

- Efecto de la presión y la temperatura en la composición de los productos de equilibrio.

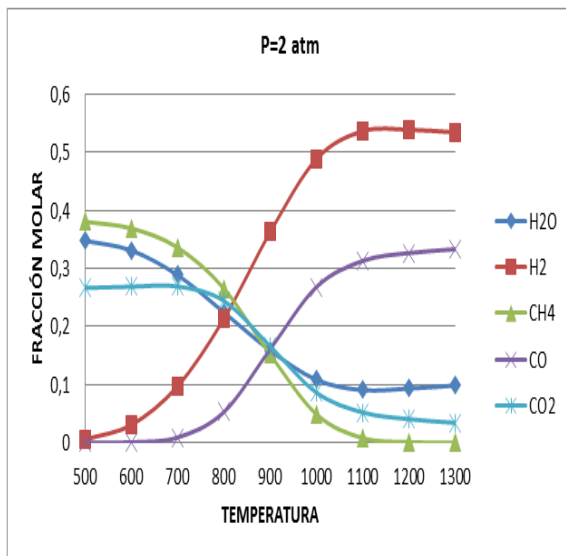
a)



b)

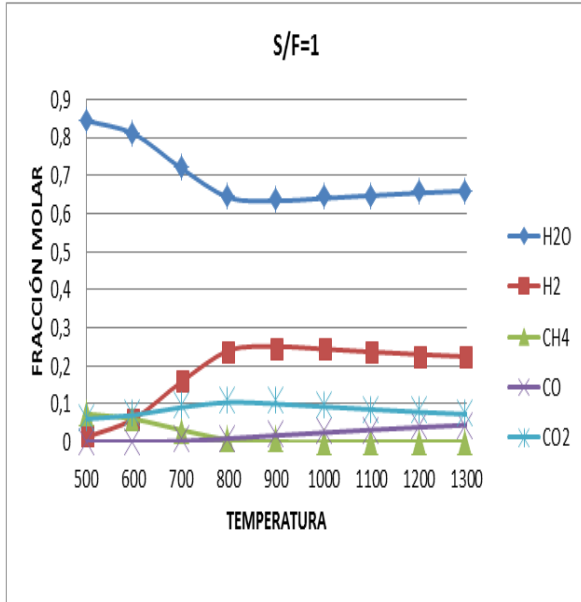


c)

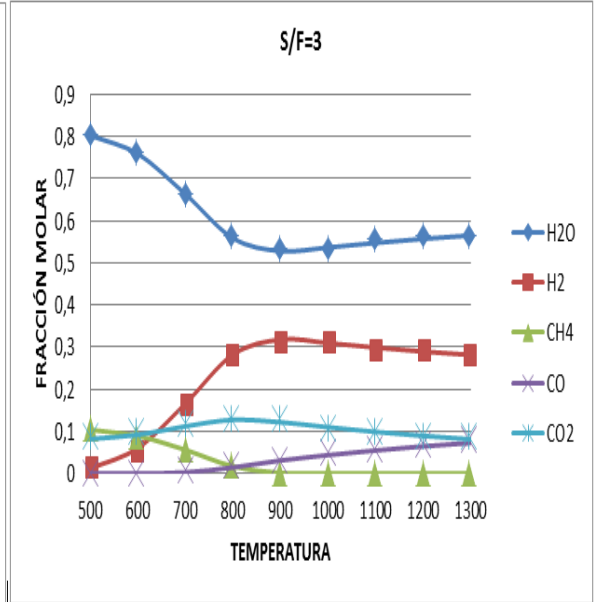


- Efecto de la relación S/F en la composición de los productos en equilibrio

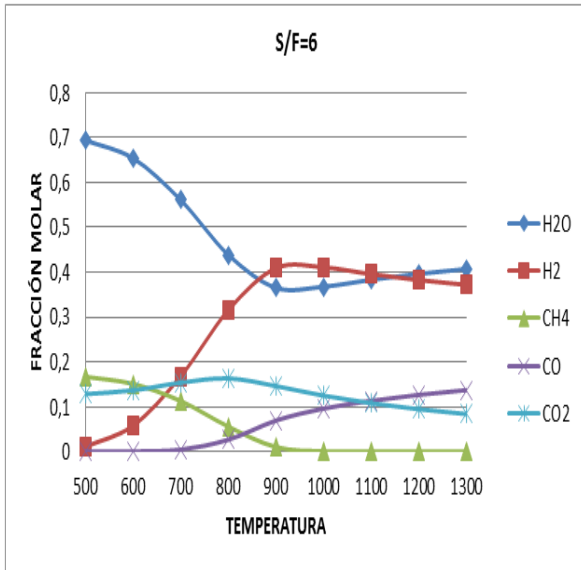
a)



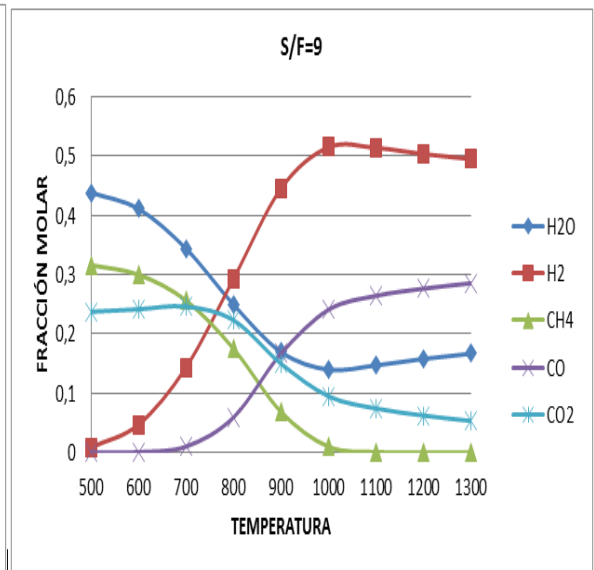
b)



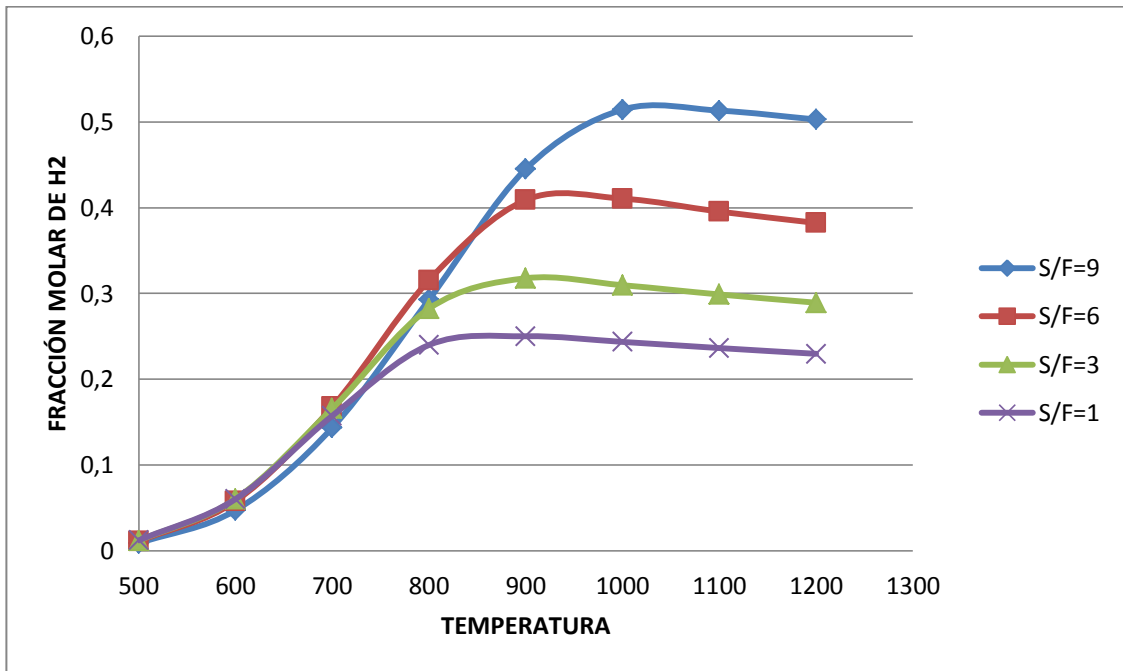
c)



d)

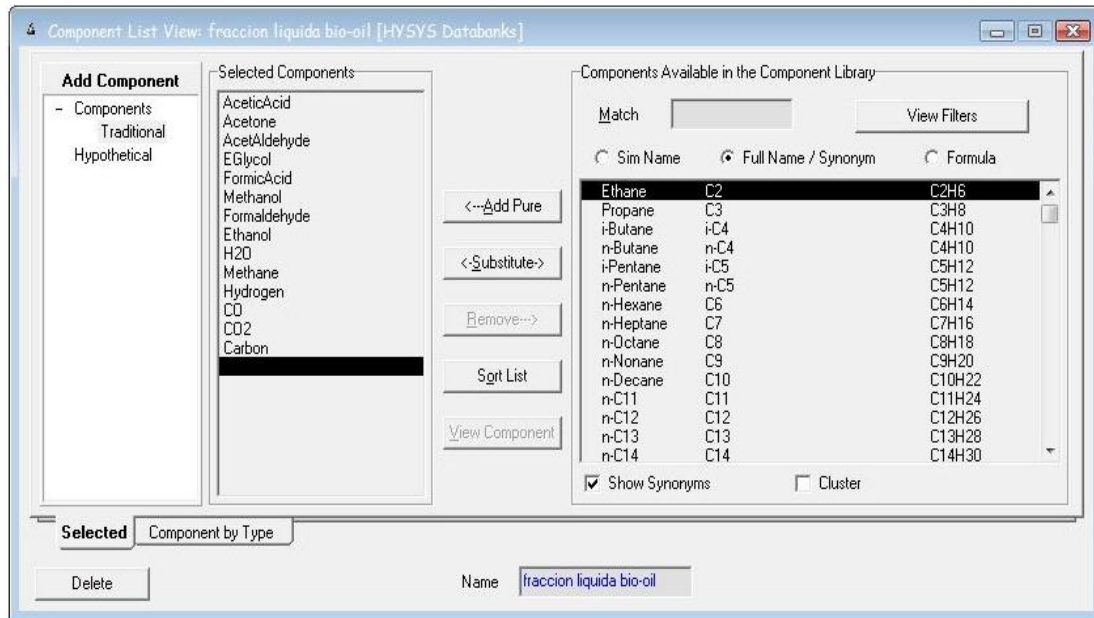


- Efecto de la relación S/F en la fracción de hidrógeno

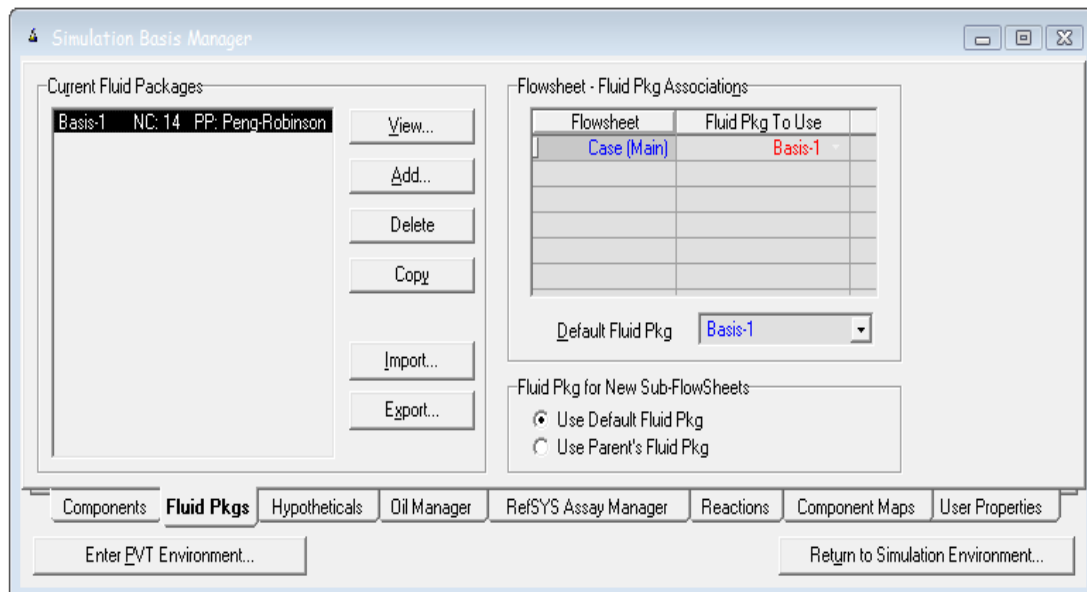


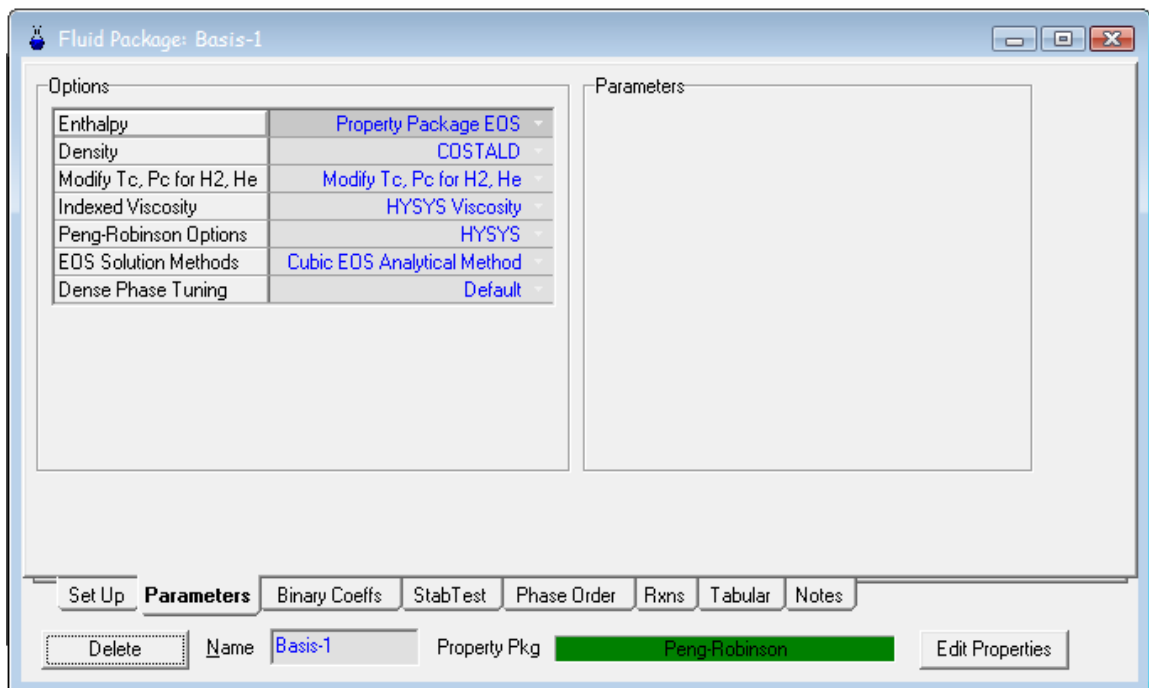
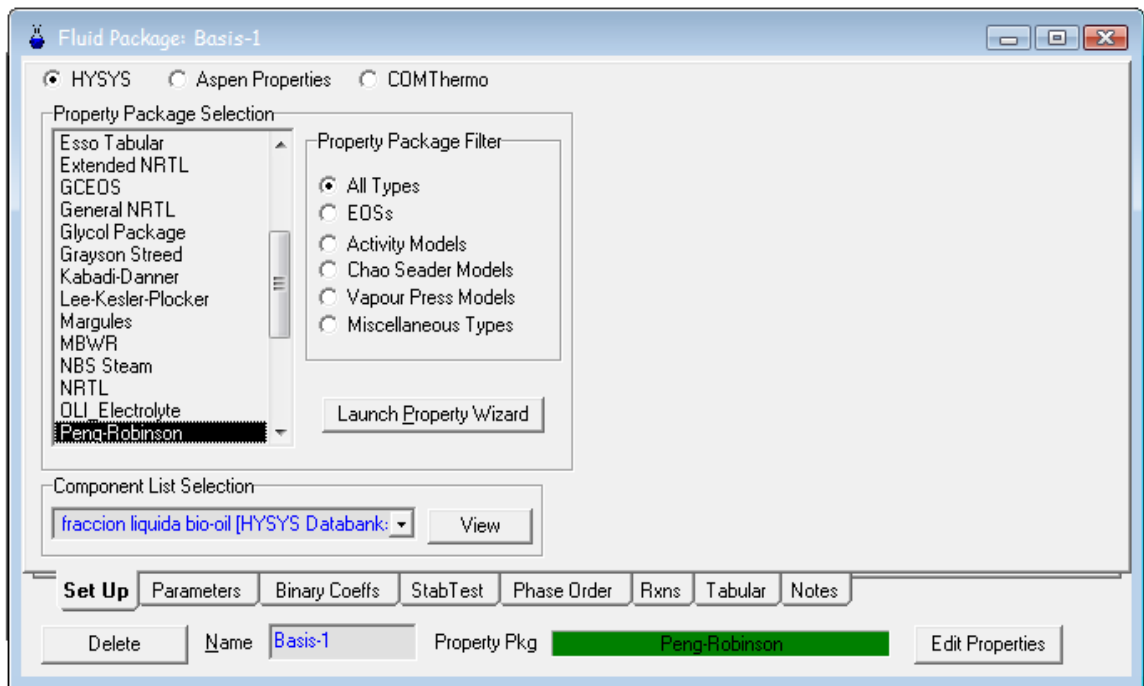
ANEXO E PROCESO DE VAPOR REFORMADO PARA EL BIOOIL 1

- Insertar componentes



- toma de la ecuación de Peng-Robinson





Equation of State Interaction Parameters

	AceticAcid	Acetone	Acetaldehyde	EGlycol	FormicAcid	Methanol	Formaldehyde	Ethanol	H2O	Methane	Hydrogen	CO	CO2	Carbon
AceticAcid	---	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Acetone	0.00000	---	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Acetaldehyde	0.00000	0.00000	---	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
EGlycol	0.00000	0.00000	0.00000	---	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.10000	0.50000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
FormicAcid	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Methanol	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---	0.00000	0.00000	-0.18000	-0.03500	0.00000	0.00000	0.04000	0.00000
Formaldehyde	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Ethanol	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
H2O	0.00000	0.00000	0.00000	-0.10000	0.00000	-0.18000	0.00000	0.00000	---	0.50000	-0.29980	-0.38960	-0.03348	0.00000
Methane	0.00000	0.00000	0.00000	0.50000	0.00000	-0.03500	0.00000	0.00000	0.50000	---	0.20200	0.02100	0.10000	0.00000
Hydrogen	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.29980	0.20200	---	---	0.12020	0.12020	0.00000
CO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.38960	0.02100	0.02530	---	---	-0.03140	0.00000
CO2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.04000	0.00000	0.00000	-0.03348	0.10000	0.12020	-0.03140	---	0.00000
Carbon	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---

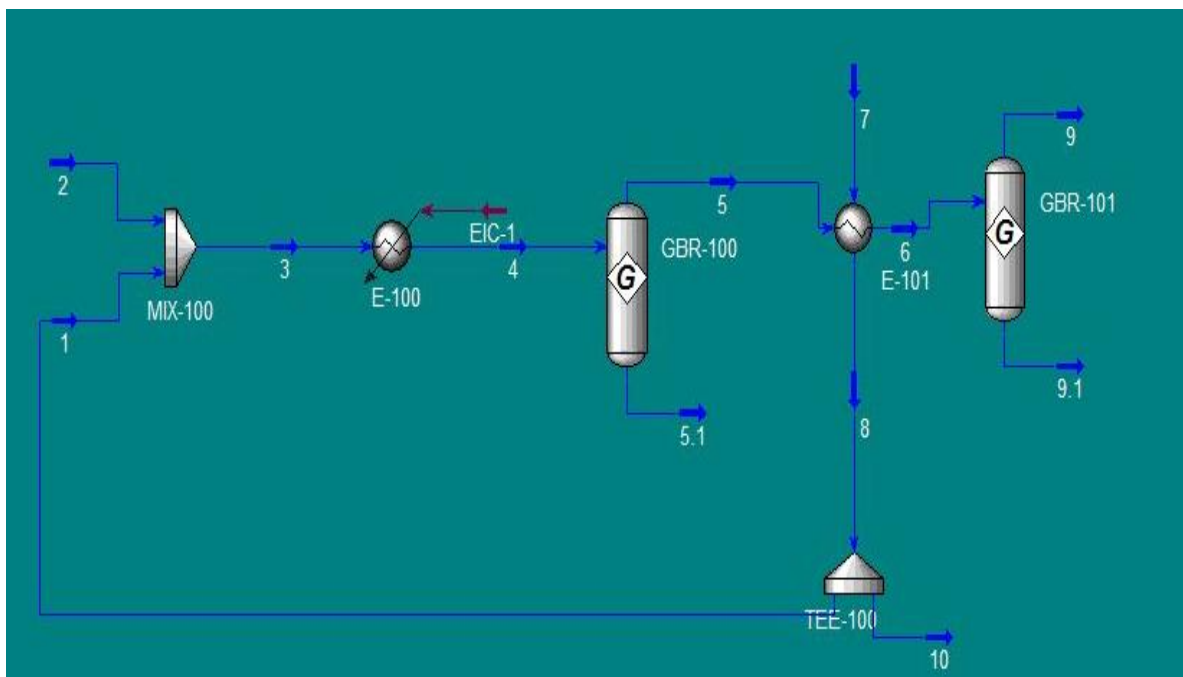
Treatment of Interaction Coefficients Unavailable from the Library
 Estimate HCHC / Set Non HCHC to 0.0 Set All to 0.0 Reset Parameters

Set Up Parameters **Binary Coeffs** StabTest Phase Order Rxns Tabular Notes

Delete Name: Basis-1 Property Pkg: Peng-Robinson Edit Properties

Holding... Two liquid phases were detected in stream 5.1.
Two liquid phases were detected in stream 9.1.

- Esquema del proceso de vapor reformado utilizando un reactor de Gibbs



- Tabla de datos obtenidos del proceso de vapor reformado a 1100K con el reactor de Gibbs para el biooil1.

COMPUESTOS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TEMPERATURA(K)	375.1	293.1	368,6	900.1	1100	375.1	373,1	375,1	697,1	375,1
FLUJO MOLAR(Kmol/s)	1.348	0,208	1,556	1,556	2,008	2,008	5,155	5,155	5,209	3,807
FRACCION MOLAR										
ACIDO ACETICO		0,15	0,0201	0,0201						
ACETONA		0,15	0,0201	0,0201						
ACETALDEHÍDO		0,15	0,0201	0,0201						
ETILENGLICOL		0,15	0,0201	0,0201						
ÁCIDO FÓRMICO		0,15	0,0201	0,0201						
METANOL		0,1	0,0134	0,0134						
FORMALDEHÍDO		0,1	0,0134	0,0134						
ETANOL		0,05	0,0067	0,0067						
AGUA	1		0,8663	0,8663	0,4888	0,4888			0,592	
METANO					0	0	1	1	0,0595	1
HIDRÓGENO					0,3378	0,3378			0,2139	
DIÓXIDO DE CARBONO					0,1019	0,1019			0,1283	
MÓNOXIDO DE CARBONO					0,0715	0,0715			0,0062	
CARBON					0	0			0	

ANEXO F ECUACIÓN PARA LA MINIMIZACIÓN DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS

- **PENG-ROBINSON**

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)}$$

a: fuerza de atracción intermolecular; **b:** tamaño de la molécula

- Aplicar puntos críticos

$$a T_c = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b T_c = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

- A temperaturas diferentes de la crítica

$$a T = a(T_c) \alpha(T_r, \omega)$$

$$b T = b(T_c)$$

- A temperaturas inferiores a la crítica:

$$\alpha(T_r, \omega) = (1 + m (1 - T_r^{1/2}))$$

$$m = 0.37464 + 1,54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$\alpha(T_r, \omega)$: función dimensional de la temperatura reducida y el factor acentrico

- Función de Boston y Mathias para temperaturas más altas que el punto crítico:

$$\alpha(T_r, \omega) = \exp \left[c \left(1 - T_r^d \right)^2 \right]$$

$$d = 1 + \frac{m}{2}, c = 1 - 1/d$$

- Basado en la regla de las mezclas de Van der Waals; los parámetros de la mezcla a_m y b_m

$$b_m = \sum_{i=1}^N y_i b_i$$

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j a_{ij}$$

- Para aumentar la precisión de cálculo, la interacción del coeficiente binario, a_{ij} puede ser introducido en la ecuación:

$$a_{ij} = 1 - \sigma_{ij} a_i^{1/2} a_j^{1/2}$$

- Cuando $i = j$, $\delta_{ij} = 0$, y cuando $i \neq j$, δ_{ij} es una forma empírica de la interacción binaria de las especies i y especies j . El valor δ_{ij} por lo general se puede obtener mediante el ajuste de los datos experimentales de las mezclas.

$$Z^3 - 1 - B Z^2 + a - 3B^2 - 2B Z - AB - B^2 - B^3 = 0$$

donde

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2}$$

$$B = \frac{b_m P}{RT}$$

$$B = \frac{PV}{RT}$$

- La expresión de los coeficientes de fugacidad de las especies i

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{V_2} \frac{RT}{V_t} - \frac{\partial P}{\partial n_i} \bigg|_{T, V_t, n_{j(j \neq i)}} dV_t - \ln \square$$

- Al calcular la fase fluida representada con la ecuación de Peng-Robinson el coeficiente de fugacidad de las especies i en la mezcla:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m} Z - 1 - \ln Z - B + \frac{A}{2} \frac{b_i}{2B} - \frac{2}{a_m} \sum_{j=1}^N y_j a_{ij} \ln \frac{Z + \frac{\bar{2} + 1}{2} B}{Z - \frac{\bar{2} - 1}{2} B}$$

- La energía total libre de Gibbs del sistema es igual a la suma de la energía estándar libre de los componentes puros para que la mezcla del sistema este en equilibrio:

•

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i G_i = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i = \sum_{i=1}^N n_i G_i^\theta + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{f_i}{f_i^\theta}$$

- La búsqueda de la minimización de la energía total libre de Gibbs, G^t , a temperatura y presión constante. Esta sujeta a balance elemental de la mezcla de los rectivos.

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad k = 1, 2, \dots, M$$

- Usando el multiplicador de Lagrange

$$\psi = G^t + \sum_{k=1}^M \lambda_k a_{ik}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial n_i} = \sum_{i=1}^N n_i \Delta G_{fi}^\theta + RT \ln \frac{y_i \phi_i P}{P^\theta} + \sum_{k=1}^M \lambda_k a_{ik} = 0$$