



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

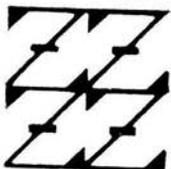
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

ESQUEMAS DE CÁLCULO SIMBÓLICO Y
NUMÉRICO DE LA CINÉTICA DE LAS
REACCIONES QUÍMICAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
VICTOR MANUEL PEREZ VELAZQUEZ

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



LO HUMANO EJE
DE NUESTRA REFLEXIÓN

MEXICO, D. F.

2004



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/021/04

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: PÉREZ VELÁZQUEZ VICTOR MANUEL
P r e s e n t e .

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Eduardo Vázquez Zamora
Vocal:	Dr. Guillermo Ramírez Santiago
Secretario:	I.Q. Everardo Antonio Feria Hernández
Suplente:	I.Q. Genaro Altamirano García
Suplente:	I.Q. Mario Barroso Moreno

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”
México, D. F., 19 de Agosto de 2004

EL JEFE DE LA CARRERA

M. en C. ANDRÉS AQUINO CANCHOLA



QUIMICA

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Guillermo Ramírez Santiago por la dirección de esta tesis y sus consejos.

Al Instituto de Física de La UNAM por los recursos brindados.

A CONACYT por el apoyo económico otorgado para poder realizar este trabajo en el proyecto 25298-E.

A Mis Padres y Hermanos

*“Por todo el apoyo comprensión y cariño que
me dieron durante mi formación”*

A mi esposa Crispina y a mis Pequeños Itzel, Gaby y Luis

*“Por su apoyo, paciencia, cariño y confianza
que me han tenido”*

Dr. Guillermo Ramírez Santiago
Director De Tesis
Instituto de Física de la UNAM.

ÍNDICE

Resumen.....	1
Introducción.....	2

CAPITULO I

Fundamentos de la Cinética Química.....	3
Conceptos.....	3
Clasificación de Reacciones Químicas.....	7
Constantes de Velocidad y Equilibrio.....	8
Rapidez de Reacción.....	8
Conversión.....	11
Ley de Acción de masas.....	12
Teorías para medir la velocidad de reacción.....	14
Teoría de Arrhenius (o complejo activado).....	14
Teoría de colisiones.....	15
Teoría del estado de transición.....	17
Técnicas Experimentales para la obtención de datos cinéticos.....	18

CAPITULO II

Análisis Numérico.....	24
Solución numérica de Ecuaciones Diferenciales.....	25
Algoritmo de Runge-Kutta- Fehlberg.....	25

CAPITULO III

Planteamiento del problema.....	27
Desarrollo del Algoritmo.....	27
Solución al modelo de Prueba.....	28

CAPITULO IV

Modelo de Estudio.....	34
Solución al modelo de estudio.....	35
Resultados.....	40
Análisis de resultados.....	40
Conclusiones.....	41
Apéndice A.....	42
Apéndice B.....	46
Apéndice C.....	51
Bibliografía.....	55

RESUMEN

Este trabajo de tesis tiene como objetivo el plantear un método simbólico práctico que permita obtener las leyes de la conservación y las ecuaciones diferenciales que rigen la evolución de la concentración de las especies. En particular, se realizó el estudio de la cinética de reacción de los siguientes modelos:

1. OREGONATOR (Mecanismo desarrollado por Field, Körös y Noyes^{9, 13})
2. REACCION DE FORMACIÓN DEL CARBAMATO DE AMONIO.

Las ecuaciones diferenciales que describen la cinética se resolvieron empleando el algoritmo numérico de Runge-Kutta-Fehlberg¹⁷ de quinto orden, de esta forma se obtuvo la concentración de cada una de las especies como función del tiempo.

Para el primer modelo llamado Oregonator se encontró que de los 5 compuestos participantes, solamente 3 son representativos en la reacción global ya que los demás son consumidos en las reacciones intermedias, tal como lo muestran los resultados gráficos.

Por otra parte los resultados de la reacción de Carbamato de Amonio se obtuvieron haciendo uso de la K_p , en lugar de la constante cinética de velocidad k_r , considerando que en condiciones de equilibrio para reacciones no elementales, la constante cinética es igual a la constante de equilibrio lo cual se hizo para poder validar la aplicación del algoritmo. Como resultado se obtuvo que la reacción de Carbamato de Amonio tiene un mayor rendimiento en la medida en que se aumenta la temperatura.

INTRODUCCIÓN

El énfasis en la investigación fisicoquímica ha cambiado durante la pasada generación, desde la visión macroscópica de la termodinámica, electroquímica y cinética química a la visión molecular de estos y otros campos.

El primer estudio de cuantitativo sobre las velocidades de reacciones realizó hace más de cien años, pero no maduro si no hasta mediados del siglo XX. Durante este periodo ha constituido una herramienta indispensable en todos los campos de la química física, inorgánica, analítica, orgánica y biológica. Además de las contribuciones hechas por la cinética química al conocimiento de los procesos químicos fundamentales, las aplicaciones de la cinética química se han hecho extensivas desde la fermentación de vinícolas hasta la prevención de la contaminación del aire.

Los estudios experimentales de reacciones implican generalmente la determinación de las velocidades de reacción como una función de diferentes variables como son: Composición química, temperatura, presión y / o volumen, etc.

Los métodos que se han postulado para medir velocidades de reacción son numerosos. Puede haber métodos continuos que permitan medir la concentración sin perturbar el sistema en reacción, tal como espectrofotometría (visible, UV o IR), conductividad eléctrica y presión. Otra alternativa es extraer una pequeña muestra de la mezcla "congelando" uno de los reactantes y conservar el otro reactante o producto para un posterior análisis, ya que se tiene estandarizado, como en el caso de la titulación ácido-base, métodos calorimétricos y cromatografía para gases o líquidos, etc.

Por las razones anteriores, en esta tesis se desarrolló un procedimiento alternativo para estudiar el comportamiento cinético de algunas reacciones químicas, proporcionando una herramienta por medio de la cual es posible disminuir algunos costos de inversión en equipo, tiempo y materiales para el estudio de la cinética de reacciones químicas.

En el capítulo I se presentan de forma breve los fundamentos de cinética química necesarios para el desarrollo de esta tesis, mientras que en el capítulo II se realiza una revisión de los métodos numéricos empleados para la solución de ecuaciones

diferenciales, en el capítulo III se muestra el desarrollo de la metodología empleada para encontrar las leyes de conservación de masas, así como la obtención de las ecuaciones diferenciales que rigen el comportamiento de las especies haciendo uso del modelo llamado Oregonator¹⁷ y además se muestra la validación del procedimiento de cálculo empleado, mientras que en el capítulo IV se efectúa el análisis de la reacción de formación del Carbamato de Amonio empleando la metodología desarrollada en el capítulo tres y finalmente se presentan el análisis de resultados y las conclusiones.

CAPITULO I

Fundamentos De La Cinética Química

1.1 Fundamentos de cinética química.

En el presente capítulo se revisaran algunos de los aspectos más relevantes de la cinética química.

La cinética química puede definirse como el estudio de la evolución de la concentración química o distribución energética de los componentes de una reacción con respecto al tiempo.

La cinética química se encarga de medir la rapidez de cambio e interpretación de las velocidades de reacción, así como de encontrar los mecanismos por medio de los cuales los sistemas químicos llegan al equilibrio, constituyendo así una importante rama de la química física que es complementaria de Termodinámica, siendo esta última la encargada de estudiar los sistemas en equilibrio.

La rapidez de las reacciones puede depender de varios factores, tales como las condiciones de flujo de calor y de materia, el tamaño y forma de las interfases, la presencia de impurezas, concentración, presión, temperaturas, etc.

1.2 Conceptos

La información obtenida de la cinética de una reacción suministra la base cuantitativa en que se fundamentan las teorías sobre la reactividad química. Pro lo que constituye una herramienta esencial en la investigación y desarrollo de nuevos procesos. Nos ayuda a definir el conjunto de variables y sus valores correspondientes que cumplen mejor los requisitos de la operación práctica. En consecuencia, la cinética química es un instrumento de considerable valor tanto para los químicos teóricos como para los ingenieros químicos.

Una de las principales razones para estudiar los mecanismos de reacción, es la optimización de procesos, donde los rendimientos de una reacción se pueden mejorar conociendo las velocidades de las reacciones individuales de un producto determinado.

Como un ejemplo de aplicación de los mecanismos de ración a problemas de optimización en la industria, puede citarse la experiencia de la empresa ICI en la cloración de hidrocarburos, donde una inversión de 10,000 libras en un estudio de la cinética de las reacciones involucradas, produjo una reducción en la formación de subproductos y un incremento en el 40% de rendimiento. Este incremento en la productividad ahorró 400,000 libras en la construcción de una nueva planta.

En general, en los sistemas que reaccionan químicamente se efectúan muchas reacciones por caminos consecutivos y paralelos; es decir, nos encontramos con lo que se denomina esquemas o redes de reacción.

De hecho, la determinación y estudio de cada una de las etapas individuales se combinan para formar el mecanismo de reacción, es una parte importante de la cinética química.

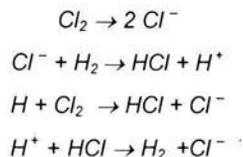
La primera tarea en el estudio de la cinética es la identificación de las reacciones y su adecuado acoplamiento en la red. Un análisis cinético de la red suministra una valiosa guía para la solución de este problema, y finalmente, permite obtener información sobre las velocidades de reacción individuales.

En la mayoría de los casos, una reacción sencilla no transcurre como se presenta, se efectúa a través de una secuencia de etapas que implican productos intermedios, es decir, reactivos que no aparecen explícitamente en la ecuación de reacción.

Las especies que se dan en cada etapa pueden ser identificables, dependiendo del tiempo de duración o la velocidad con la que aparecen y desaparecen; por lo tanto, se suponen y presuponen etapas en los mecanismos de reacción que deben concordar con las propiedades fisicoquímicas del medio de reacción y con la rapidez de velocidad experimental.

La identificación de estos productos intermedios y la determinación de la secuencia adecuada constituye uno de los problemas más importantes del análisis de reacciones químicas.

Como ejemplo de reacción estequiométricamente simple, consideremos la formación de ácido clorhídrico a partir de cloro e hidrógeno moleculares:



Este conjunto de reacciones, conforma un conjunto de reacción, en el cual, la primera etapa elemental es unimolecular ya que solo participa una especie en este paso del mecanismo, mientras que las siguientes etapas son bimoleculares.

Los mecanismos se deducen partiendo de estudios experimentales de las reacciones en diferentes condiciones. Ya que los mecanismos son interpretaciones posibles de lo ocurrido durante la reacción, estos pueden modificarse con ideas nuevas que pueden conducir a resultados experimentales mejor interpretados.

La explicación a las leyes experimentales de rapidez de reacción, puede derivarse de una base de lo acontecido a nivel molecular, para lo cual se postulan los mecanismos de reacción.

En algunas reacciones que involucran moléculas de relativa sencillez, los mecanismos pueden consistir en una sola etapa, en la cual las moléculas se reúnen y sus átomos se reordenan por medio de colisiones, dando como resultado moléculas de un producto. A este proceso se le conoce con el nombre de mecanismo concertado. Al tratar con moléculas más complicadas, un mecanismo concertado necesitará de transposiciones complejas energéticamente desfavorables, por lo que es más satisfactorio postular un mecanismo producido a través de secuencias de etapas elementales.

Es bastante complicado determinar la verdadera trayectoria de una reacción, puesto que las especies químicas reactivas formadas en las distintas etapas de la no pueden conocerse experimentalmente. Estas especies se conocen como intermediarios de la reacción, los cuales pueden ser iones, átomos o moléculas que tienen una vida corta en todos los casos.

Desde el punto de vista cinético de las reacciones se pueden considerar en homogéneas y heterogéneas. Una reacción homogénea se lleva a cabo en su totalidad en una sola fase de agregación, mientras que una heterogénea se lleva a cabo en más de una fase de agregación. Las reacciones heterogéneas más comunes tienen una rapidez que es

función del área de superficie expuesta a la mezcla reaccionante. Esta superficie puede ser la pared del recipiente o la de un catalizador sólido.

Para diseñar un reactor, no es necesario conocer el mecanismo de la reacción en detalle, aunque es recomendable realizar un estudio experimental para obtener más información de la cinética de la reacción. Lo esencial de este caso es conocer la rapidez de la reacción de interés.

1.3 Clasificación de reacciones químicas.

La transformación de una o más especies químicas en otra o en otras especies distintas denominadas productos, se conoce con el nombre de reacción química.

Ahora bien, debido al enfoque de esta tesis donde es de particular interés el mecanismo o número de etapas en que se efectúan las reacciones, así como el camino que siguen, se clasifican de la siguiente forma.

A) Reacciones simples:

En este tipo de reacciones la transformación ocurre en una sola etapa; la dependencia de reactivos con productos es directamente proporcional, debido a que la variación de uno afecta al otro en la misma proporción.



B) Reacciones Complejas:

En estas reacciones la transformación ocurre en mas de una etapa y las posibilidades en que pueden efectuarse estas reacciones son varias:

1. - Paralelas, que son de dos tipos. La primera se denomina como reacción competitiva, en la que un reactivo da origen a dos productos al mismo tiempo.



Las segundas se llaman simultaneas, porque se efectúan dos reacciones distintas al mismo tiempo.



En estas reacciones es posible favorecer o dirigir la transformación hacia uno de los productos al modificar las condiciones termodinámicas del sistema, o al introducir un agente externo orientador de la reacción (catalizador).

2. - Consecutivas. A este tipo de reacciones se le podría considerar como reacciones en cadena ya que los productos de la primera dan origen a una nueva reacción y los productos de la segunda originan otra reacción, y así sucesivamente.



1.4 Constantes de velocidad y equilibrio

Para cualquier reacción elemental, la constante de equilibrio K es igual a la relación de las constantes de velocidad directa e inversa $K = \frac{k_1}{k'_1}$. Esto se deduce de la reversibilidad

microscópica que enuncia que en el equilibrio, las velocidades de las direcciones directa e inversas son iguales; esto significa que la velocidad neta es cero. Se presenta entonces la interrogante de que la relación entre la constante directa e inversa sea igual o no a la constante de equilibrio para un proceso no elemental; la respuesta a esta pregunta es que la relación de velocidad directa e inversa solamente es igual a K para una reacción elemental cuando las constantes de velocidad se evalúan en condiciones cercanas al equilibrio. Además, dichas constantes de velocidad no serán iguales a los valores de k para las etapas individuales, sino en combinación de constantes de velocidad.

1.5 Rapidez de Reacción

La rapidez de reacción da la velocidad de cambio de cada componente en el sistema con respecto al tiempo, y es un elemento muy importante en la evaluación del comportamiento cinético de los compuestos, de una manera precisa. La rapidez de reacción se define

como el número de unidades de masa de las sustancias participantes (reactivas) que se transforman en productos por unidad de tiempo y por unidad de volumen.

En la mayoría de las reacciones, la rapidez de la reacción es proporcional a las concentraciones de las sustancias reaccionantes: la rapidez del proceso disminuye cuando hay una concentración de reactivos, por lo que estos se consumen lentamente.

La rapidez de reacción puede ser establecida también con respecto al aumento en la concentración de los productos al desarrollarse la reacción química.

Para poder evaluar la rapidez de cambio o rapidez de reacción, es necesario definir un intervalo de tiempo representativo de la reacción, desde que se tiene una concentración alta hasta que se llega a una concentración menor.

Matemáticamente esta expresión se representa por la siguiente ecuación:

$$r = - \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (1.1)$$

Donde r se calcula para sistemas de volumen variable.

$$r = - \frac{d^n}{dt} \quad (1.2)$$

En las dos ecuaciones anteriores, el valor de n representa el número de moléculas reactivas presentes en el tiempo t .

Si $x = n_0 - n$ es la cantidad transformada de moléculas reactantes, entonces su rapidez de cambio como función del tiempo es:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad (1.3)$$

Para algunos tipos de reacciones es posible separar algunos efectos debidos a las cantidades n_i (que son moles de reactivo) de las otras variables; en estas condiciones, la ecuación cinética puede describirse como:

$$r = - \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = kf(n_a n_b \dots) \quad (1.4)$$

donde el término k se denomina velocidad específica de reacción, coeficiente de rapidez.

Por definición esta constante es independiente de las masas de las sustancias participantes, pero depende de todas las demás variables que influyen en la rapidez de reacción. Sin embargo, cuando las condiciones de operación son tales que los gases o disoluciones que se consideran no se comportan idealmente, el valor de k también depende de las concentraciones.

Con el objeto de diseñar un reactor en el cual se lleve a cabo cierta reacción, característico de los componentes químicos que estén involucrados. Existen muchos procedimientos donde se desglosa un proceso de reacción en pasos elementales que se llevan a cabo en forma secuencial para predecir el comportamiento de un proceso químico apoyados en las teorías sobre mecanismos de reacción. Sin embargo, mediante la propuesta de modelos de rapidez, para cada paso se puede formular un modelo global representativo de todo el proceso.

Las teorías desarrolladas para las reacciones químicas se efectúan en una sola fase (sistema homogéneo) y proponen que la rapidez global de una reacción irreversible está representada por una ecuación de la forma:

$$r = kC_1^{a_1} C_2^{a_2} C_3^{a_3} \dots \quad (1.5)$$

En este caso k es llamada constante cinética: C_1, C_2, C_3, \dots son las concentraciones de los reactivos a_1, a_2, a_3, \dots son del orden de cada reactivo.

De manera similar, la rapidez global de una reacción reversible está representada por la siguiente ecuación:

$$r = k_1 C_{r_1}^{a_1} C_{r_2}^{a_2} \dots C_{r_n}^{a_n} - k_2 C_{p_1}^{b_1} C_{p_2}^{b_2} C_{p_m}^{b_m} \quad (1.6)$$

en la cual r_1, r_2, \dots, r_n identifican a cada reactivo y p_1, p_2, \dots, p_m identifica a cada uno de los productos.

1.6 Conversión

La conversión es la fracción de reactante transformada o convertida en función del tiempo. En la grafica siguiente se representa el porcentaje de conversión en función del tiempo, en donde la curva A representa un tiempo grande para alcanzar las condiciones de equilibrio, mientras que la curva B alcanza con más rapidez la condición de equilibrio y se logra esencialmente en un tiempo finito. Las curvas A y B de la figura podrían aplicarse con exactitud a la misma reacción; la diferencia entre ellas se debe a que la velocidad en el caso B se ha aumentado, mediante el uso de un catalizador. La velocidad de la reacción aumenta en su inicio sobre la no catalizada, pero la conversión de equilibrio mostrada en la figura es la misma para los dos casos.

El tiempo disponible para efectuar una reacción química en escala comercial se encuentra limitado si el proceso debe ser económico. Por esto, el intervalo de tiempo importante de las curvas en la figura, desde el punto de vista práctico, es a valores de tiempos cortos. Por otra parte, la conversión de equilibrio es importante como una referencia para evaluar el rendimiento real del equipo de reacción.

Supóngase que se lleva a cabo un experimento cinético con un tiempo que corresponda a la línea vertical punteada de la figura 1.1, a este tiempo, la conversión para la reacción no catalítica es casi de 25% (curva A). La comparación con el valor de equilibrio de 50% indica que la velocidad no catalítica es muy baja y que se aconseja la búsqueda de un catalizador. La curva B, dando una conversión de 45%, muestra el beneficio de emplear un catalizador y también indica que no se justifica el esfuerzo adicional para la búsqueda de un catalizador más efectivo.

Sin el conocimiento previo en conversiones de equilibrio, puede llegarse a conclusiones erróneas a partir de los estudios de cinética que muestran las curvas A y B. Por ejemplo, puede deducirse que el catalizador que da la curva B es moderadamente activo y se puede gastar un tiempo considerable intentando descubrir un catalizador que de una conversión de 70 y 80%.

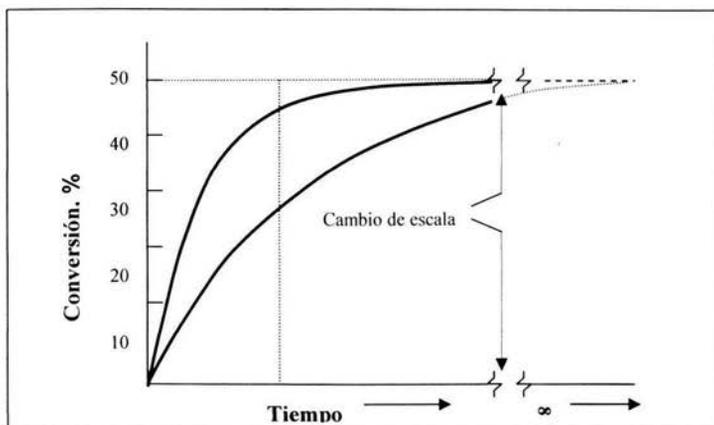


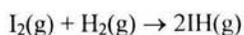
Figura 1.1 Conversión en función del tiempo

1.7 Ley de Acción de masas.

La influencia de la concentración de las sustancias reaccionantes en el proceso químico fue considerada por primera vez por Berthelot en 1862 al estudiar la esterificación de ácidos y alcoholes, no obstante fue hasta los trabajos de Guldberg y Waage (1864-1879) con la formulación de la Ley de Acción de masas en 1867 cuando pudo ser claramente comprendida. Esta ley, dice: *la velocidad de una reacción química es proporcional al producto de la concentración de las sustancias reaccionantes.*

La aplicación de la ley de acción de masas a un proceso químico cualquiera permite expresar la velocidad de reacción en cada momento, así como encontrar la relación entre la concentración de la sustancia en un instante determinado y la existente al inicio de la reacción.

Por ejemplo, el proceso de la formación de yoduro de hidrógeno a una temperatura relativamente alta a partir de yodo (vapor) e hidrógeno, expresado por la ecuación:



Y cuyo mecanismo de reacción esta esquematizado en la figura 1.2.

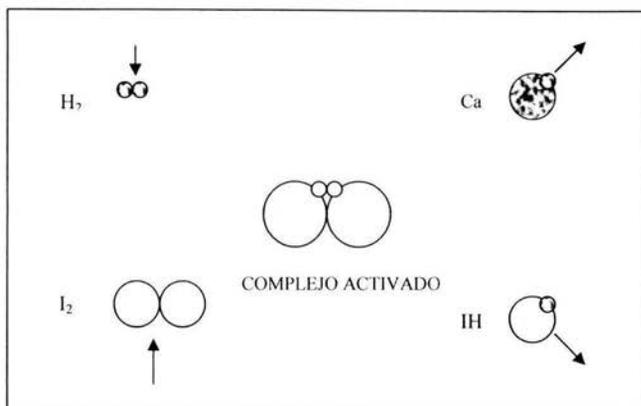


Fig 1.2 Mecanismo de formación del ioduro de hidrógeno.

La velocidad de formación de IH puede expresarse en función de la disminución de la concentración de yodo o de hidrógeno o bien del aumento de la concentración del yoduro de hidrógeno. Así pues, se tiene:

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k[I_2][H_2], \quad -\frac{d[H_2]}{dt} = k'[I_2][H_2], \quad +\frac{d[IH]}{dt} = k''[I_2][H_2]$$

en cuyas expresiones, la fórmula de una sustancia encerrada dentro de un corchete indica la concentración de la misma, esto es, el número de moles por litro, no sólo en un sistema gaseoso o en disolución, puede expresarse por $[NH_3]$ o por C_{NH_3} . Las constantes k , k' , k'' se denominan constantes o coeficientes de velocidad y para una reacción determinada en ausencia de catalizadores, dependen únicamente de la temperatura. En la reacción anterior se deduce, a partir de su ecuación representativa, $k = k' = \frac{1}{2} k''$.

1.8 Teorías para medir la velocidad de reacción

Entre las teorías desarrolladas para medir la velocidad de reacción se encuentran las siguientes:

1. - Teoría de Arrhenius(complejo activado).
2. - Teoría de colisiones.
3. - Teoría del estado de transición.

1.8.1 Teoría de Arrhenius (o complejo activado).

En 1889, S. Arrhenius desarrolló su concepto sobre la variación de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura, por medio de razonamientos termodinámicos.

Arrhenius observó que al incrementar la temperatura aumentaba la rapidez de reacción y al revés, al disminuir la temperatura la velocidad de reacción disminuía. Esto implicaba que al suministrar energía térmica al sistema se incrementaría el número de colisiones entre las moléculas. Además, dedujo que no todas las colisiones entre moléculas eran fuente para un proceso de transformación química, es decir, solo ciertas colisiones de moléculas que poseían la energía necesaria producirían una transformación química. Concluyendo que el número de colisiones efectivas se les denominaría energía de activación, que es la energía necesaria que debe tener una molécula en el momento de la colisión para transformarse químicamente.

Partiendo de la ley de distribución de Boltzmann que establece que un conjunto total de moléculas n_T , el número de moléculas n_i que poseen una energía E_i a una temperatura T es:

$$\frac{n_i}{n_T} = e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (1.7)$$

donde $R = 0.08206 \frac{L \text{ atm}}{\text{mol K}}$, es la constante universal de los gases. Si ahora definimos a

n_{E_a} como el número de moléculas con energía suficiente para la transformación química y E_a es la energía de activación, entonces:

$$\frac{n_{E_a}}{n_T} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.8)$$

representa la fracción de moléculas capaz de llevar a cabo una reacción química.

Si se considera que la rapidez de reacción (r) es proporcional a n_{E_a} , entonces:
 $r = k n_{E_a}$ donde k es la constante de proporcionalidad. De lo anterior se obtiene:

$$r = k n_T e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.9)$$

En consecuencia n_T es una medida de la concentración total de reactivos.

En combinación con esta teoría se consideró que las moléculas energizadas no se concentraban en forma individual, sino que constituían una especie de complejo mediante el cual se produciría la transformación química, por lo que se le llamo complejo activado.

1.8.2 Teoría de colisiones.

Esta teoría se fundamenta en la teoría cinética de los gases para predecir el número total de colisiones entre las moléculas. Se analiza la frecuencia de colisiones moleculares de los reactivos para determinar qué colisiones son las que poseen la energía suficiente para dar lugar a los productos.

La teoría de colisiones se representa con la reacción simple:



donde la rapidez de reacción del reactivo A esta descrita por la ecuación:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (1.10)$$

En el caso de reacciones entre gases la velocidad de reacción puede expresarse en función de las presiones parciales de los gases de las sustancias reaccionantes por ser proporcionales a las concentraciones molares. Por ejemplo para una reacción:

$2A + B \Rightarrow 2C$ la velocidad de reacción encontrada es: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$, que también

puede ser expresada de la siguiente forma:

$$-\frac{dP_A}{dt} = k' P_A^2 P_B \quad (1.10.1)$$

De acuerdo con la teoría cinética de los gases¹⁴, la frecuencia de colisiones de una molécula esta representada por:

$$Z_1 = \prod \sqrt{2\sigma^2 \nabla n'} \quad (1.11)$$

Donde σ el parámetro de impacto de la molécula, ∇ es la velocidad molecular promedio y n' es el numero de moléculas por unidad de volumen.

Al multiplicar él numero de colisiones Z_1 por el número total de moléculas n' contenidas en una unidad de volúmenes obtiene el número total de colisiones por unidad de tiempo y por unidad de volumen.

La velocidad molecular promedio ∇ se obtiene a través de la teoría cinética de los gases, resultando:

$$\nabla = \sqrt{\frac{8RT}{\sigma M}} \quad (1.12)$$

Donde M es el peso molecular del gas.

La fracción de moléculas con energía suficiente para dar lugar al producto se puede estimar mediante la ley de la distribución de Boltzmann, ecuación (1.18)

Si $Z = \frac{\text{Número de colisiones}}{\text{volumen} * \text{tiempo}}$

y $Z^* = \frac{\text{Número de colisiones efectivas}}{\text{volumen} * \text{tiempo}},$

entonces: $Z^* = z * (\text{fracción de moléculas con energía suficiente})$

es decir:

$$Z^* = z * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.13)$$

por lo tanto:

$$Z^* = \frac{2}{2} \sigma^2 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.14)$$

donde finalmente se obtiene una expresión para la constante de velocidad de reacción:

$$k = 2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \sigma^2 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.15)$$

En el caso de reacciones entre gases la velocidad de reacción puede expresarse en función de las presiones gaseosas de los cuerpos reaccionantes por ser proporcionales a las concentraciones molares. Por ejemplo para una reacción: $2A + B \Rightarrow 2C$ la velocidad de reacción encontrada es: $-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 [B]$, que también puede ser expresada en

función de las presiones parciales de la siguiente forma: $-\frac{dPA}{dt} = k' P_A^2 P_B$

1.8.3 Teoría del estado de transición.

Aquí la teoría de colisiones sufre cambios por diferentes causas, no obstante la dificultad principal radica en el cálculo del factor estérico para una geometría molecular dada, por lo que solo se consideran moléculas simples y este factor se limita esencialmente a reacciones gaseosas. La teoría del estado de transición fue postulada por Eyring en la que estudió las velocidades de reacción en términos de un equilibrio termodinámico entre los reactivos y el complejo activado el cual se trata como una especie química con propiedades termodinámicas definidas, donde la rapidez de reacción es simplemente el número de complejos activados que atraviesan la barrera de potencial por unidad de tiempo, es decir, el número de moléculas que tienen un potencial energético mayor al de los demás para que se realice una reacción.

Dicha rapidez de reacción es la velocidad con la que los complejos activados se convierten en productos finales.

Para esta teoría, la rapidez de descomposición del complejo activado se puede escribir de la siguiente forma:

$$r = (\text{número de moléculas activadas})(\text{frecuencia de descomposición de las moléculas activadas})$$

La frecuencia de descomposición del complejo activado se puede observar con el siguiente argumento:

Un complejo activado se descompone cuando se suministra suficiente energía para que la unión de un complejo se rompa. A este tipo de energía se le llama "energía vibracional", la

cual hace que los átomos vibren con una gran amplitud suficientemente grande para que se produzca el rompimiento de la unión. Cuando desaparece el complejo activado, uno de estos grados de libertad vibracional se pierde y se convierte en traslacional.

La energía vibracional para una unión en términos de la frecuencia de vibración, que resulta de la ruptura, se calcula por medio de la ecuación de Planck para un quantum de energía:

$$E_{vib} = h\nu \quad (1.16)$$

A temperaturas relativamente altas (o ligeramente mayores a la del medio ambiente) el quantum de energía vibracional es⁴:

$$E_{vib} = k_B T \quad (1.17)$$

donde K_B (constante de Boltzmann) = $1.3803 \cdot 10^{-16} \frac{\text{Erg}}{\text{MoleculaK}}$

Igualando las ecuaciones (1.16) y (1.17) de energía vibracional, la frecuencia vibracional en la ruptura del complejo activado es:

$$\nu = \frac{RT}{Nh} \quad (1.18)$$

donde ν es la frecuencia de descomposición del complejo activado que pasa sobre la barrera del estado de transición.

1.9 Técnicas Experimentales para la Obtención de datos Cinéticos.

En esta sección se presentan algunos métodos experimentales con los que es posible obtener datos cinéticos para sistemas sencillos, como es el caso de la reacción de formación del ácido clorhídrico en la que participan reacciones simples unimoleculares y bimoleculares.

Si el sistema reaccionante es descrito por una ecuación sencilla, éstos métodos son bastante eficientes; bastará un análisis para uno de los componentes que presenten un cambio químico. La condición básica es que no aparezcan concentraciones apreciables

de intermediarios y no ocurran reacciones concurrentes y/o consecutivas, ya que para estos casos es necesario un conocimiento simultáneo de las cantidades de especies presentes como función del tiempo, y el número de variables de composición debe ser igual al número de ecuaciones químicas independientes que describen la reacción.

Para estudiar la composición del sistema reaccionante como función del tiempo, cualquier propiedad física o química o cualquier par combinado de estas, definirá la composición del sistema podrá utilizarse.

Los estudios experimentales de sistema cinéticos se usan para describir completamente el estado del sistema reaccionante durante el cambio de las variables que intervienen en el sistema. Usualmente la temperatura se mantiene constante por medio de los termostatos; de la misma forma el volumen se mantiene constante o casi constante. Por lo cual el problema principal es avocarse al análisis químico del sistema como función del tiempo, el cual puede simplificarse analizando la estequiometría de la reacción dada.

A continuación se presentan algunos de los métodos comúnmente usados para el análisis cinético de sistemas reaccionantes:

1.9.1 Método de la presión total.

Si la reacción involucra gases ideales y la ecuación estequiométrica predice un cambio en el número de moles de gas, bastará conocer la presión total para definir la composición de un sistema en cualquier tiempo.

Por ejemplo:



Si $p(t)$ representa la presión parcial al tiempo "t" y $P(0)$ la presión parcial inicial, entonces:

$$P_{total}^{(t)} = P_{N_2}^{(t)} + P_{H_2}^{(t)} + P_{NH_3}^{(t)} \quad (1.20)$$

$$P_t^{(0)} = P_{N_2}^{(0)} + P_{H_2}^{(0)} + P_{NH_3}^{(0)} \quad (1.21)$$

Pero

$$P_{N_2}^{(t)} - P_{N_2}^{(0)} = \frac{1}{3} P_{NH_3}^{(t)} (P_{H_2}^{(t)} - P_{H_2}^{(0)}) = -\frac{1}{2} (P_{NH_3}^{(t)} - P_{NH_3}^{(0)}) \quad (1.22)$$

Donde se reduce la presión parcial a cualquier tiempo "t", a partir de los datos de la presión parcial inicial de la presión total:

$$P_{N_2}^{(t)} = P_{N_2}^{(0)} + \frac{1}{2} (P_{total}^{(t)} - P_{total}^{(0)}) = P_{N_2}^{(0)} + \frac{1}{2} \Delta P_{TOTAL} \quad (1.23)$$

$$P_{H_2}^{(t)} = P_{H_2}^{(0)} + \frac{3}{2} (P_{total}^{(t)} - P_{total}^{(0)}) = P_{H_2}^{(0)} + \frac{3}{2} \Delta P_{TOTAL} \quad (1.24)$$

$$P_{NH_3}^{(t)} = P_{NH_3}^{(0)} - (P_{total}^{(t)} - P_{total}^{(0)}) = P_{NH_3}^{(0)} - \Delta P_{TOTAL} \quad (1.25)$$

La técnica que sigue para estudiar dichas reacciones, consiste en llenar un matraz con la cantidad conocida de reactivos y registrar la presión total del sistema en función del tiempo. Se debe realizar un pequeño ajuste para corregir el espacio vacío del matraz y proporciones de las conexiones que contienen gases reaccionantes, y que se encuentran fuera del termostato.

Este método es el más popular en el estudio de reacciones gaseosas debido a su simplicidad. Se debe hacer énfasis en que las reacciones deben ser lo suficientemente lentas, para que el tiempo requerido para llenar el matraz y alcanzar la temperatura de equilibrio, no origine problemas. Para densidades relativamente altas, donde el problema de las imperfecciones del gas es notorio, este método requiere de muchos cálculos para poder encontrar las concentraciones correctas, pero aún así puede ser útil.

1.9.2 Método del Muestreo.

Es posiblemente, uno de los métodos más sencillos para estudiar la cinética de reacción, y es capaz de dar una de las informaciones más completas, consiste en tomar pequeñas muestras de la mezcla reaccionante durante el curso de la reacción, detener la reacción en estas muestras, y analizar su composición. La extinción de la reacción en las muestras a estudiar por enfriamiento inmediato o por la adición de un agente químico, que reaccionará, o neutralizará, a uno de los componentes reactivos. La dificultad de este método radica en interferir directamente al sistema reaccionante, si este es gaseoso, el muestreo lleva consigo una súbita disminución de las concentraciones; por otro lado si el sistema es líquido puede ser que no se interfiera con el sistema. Una forma extrema de

realizar este procedimiento, puede ser la de detener la reacción de todo el sistema en el reactor y llevar a cabo un análisis total de un sistema idéntico extinguiendo la reacción a diferentes tiempos. La repetición de continua de estos pasos muestra el curso completo de la relación lo que permite estudiar su cinética. Este método requiere de mucho tiempo y material, aunque se obtienen resultados bastante precisos.

1.9.3 Métodos Ópticos

Este método es muy conveniente cuando es posible realizarlo. Algunas de las propiedades ópticas que caracterizan al sistema, pueden ser la absorción de una o varias longitudes de onda, el índice de refracción de una mezcla, la rotación óptica de una o varias especies, las propiedades por dispersión de la luz de grandes moléculas, o la emisión de sustancias fluorescentes de sustancias presentes.

Cualquiera de estos métodos de identificación de las propiedades físicas puede ser utilizado junto con un sistema de flujo en la mezcla de reacción donde la muestra se envía para su análisis al equipo óptico y de nuevo retorna al recipiente reaccionante original.

Si solamente uno de los componentes es analizado, entonces es importante demostrar que su propiedad óptica está íntimamente relacionada con su concentración y no depende de las sustancias presentes. Por lo que cada uno de los equipos empleados requiere una cuidadosa calibración del sistema para obtener la composición a través de las propiedades ópticas medidas.

1.9.4 Métodos de Análisis Eléctricos y Electroquímicos.

Entre las propiedades eléctricas que se pueden usar, y para las cuales los aparatos de medición deben ser incorporados directamente a las cámaras de reacción están:

- La constante dieléctrica.
- La conductancia eléctrica.
- El pH utilizado, electrodos de vidrio, calomel o hidrógeno.
- El potencial de ácido reducción.
- La conductividad térmica (en caso de reacciones gaseosas).

Estas propiedades se miden fácilmente, y se presentan, como los métodos ópticos a mecanismos automatizados. Estos métodos deben ser usados, después de una cuidadosa calibración de los aparatos, y deben ser atendidos en forma especial para poder obtener datos precisos.

1.9.5 Métodos Misceláneos.

Los métodos para analizar sistemas reaccionantes, no tienen limitantes, más que el ingenio del experimentador, el material disponible y la naturaleza de la reacción, por lo cual existen un sin número de métodos, de los cuales ahora se toman algunos de los utilizados con mayor frecuencia:

- A) **Métodos Dilatométricos.** Es usual en sistemas líquidos en los cuales el volumen del sistema depende la extensión de la reacción. El recipiente de la reacción se llama dilatómetro.
- B) **Medición de viscosidades.** Es usual en sistemas líquidos y gaseosos, cuando hay un cambio en la viscosidad específica durante el curso de la reacción, regularmente se emplean para estudiar reacciones de polimerización.
- C) **Indicadores colorimétricos.** Este método es útil cuando una de las especies llega al equilibrio rápidamente, mediante el uso de una sustancia colorante que se ve afectada por la cantidad de especie presente.
- D) **Métodos Térmicos.** Son aplicables cuando el calor de la reacción es lo suficientemente grande para poderse medir fácilmente. Es un método bastante elegante cuando se usa junto a un calorímetro de hielo para reacciones corridas, a cero grados centígrados, ya que a temperaturas diferentes se requiere de equipo más sofisticado y de un buen equipo de agitación para mantener la temperatura constante.
- E) **Métodos de flujo.** Uno de los problemas que enfrentan los sistemas cinéticos complejos, es la variedad de reacciones secundarias que pueden seguir a la inicial. En algunos casos, es posible reducir la cantidad de estas reacciones a proporciones despreciables, limitando el estudio cinético a los primeros porcentajes de las especies iniciales. Esto se puede alcanzar en un sistema estático, con el método de muestreo. Sin embargo, hay un método muy popular que consiste en hacer fluir los reactivos del

recipiente de reacción en periodos de tiempo que pueden ser controlados. De esta forma gran cantidad de productos pueden acumularse sin permitir que las reacciones secundarias sean importantes, y también es conveniente, porque la concentración de reactivos se mantiene en condiciones casi constantes.

- F) Reacciones Rápidas. Algunos de los métodos de medición para reacciones rápidas, involucran sistemas de flujo, en los que los reactivos son rápidamente mezclados y enviados por un tubo, a través del cual se pueden medir propiedades ópticas, térmicas o eléctricas.

Algunos otros métodos, involucran sistemas estáticos en los cuales el mezclado se lleva rápidamente y el sistema es excitado con luz por un tiempo determinado. Otra variante, es la técnica de dispersión del sonido en sistemas en equilibrio-dinámico.

CAPITULO II

Análisis Numérico

2.1 Análisis numérico.

La definición propia de análisis numérico aún no esta determinada, pero sin embargo, se puede decir que el análisis numérico es un conjunto de métodos empleados para facilitar la labor de cálculo de un problema matemático en el que se realizan una gran cantidad de operaciones repetitivas.

Entonces es posible entender por análisis numérico, como el conjunto de métodos constructivos, siendo un método constructivo aquél que nos permite obtener la solución a un problema matemático con una precisión determinada en un número finito de pasos efectuados en forma ordenada.

Los métodos constructivos usualmente consten en un conjunto de instrucciones para la ejecución de ciertas operaciones aritméticas o lógicas en un orden predeterminado.

A su vez un conjunto de instrucciones para efectuar ciertas operaciones matemáticas para llegar a la solución de un problema dado se llama "algoritmo". La palabra algoritmo se empleo originalmente para designar procedimientos que terminaran después de un número finito de pasos.

Los algoritmos diseñados para la solución de análisis matemático, consisten necesariamente en una sucesión infinita (aunque numerable) de operaciones. Desde luego solamente puede efectuarse un número finito de estas, en cualquier operación práctica. La idea es sin embargo que la precisión de la respuesta aumente en la medida en que se incrementa el numero de pasos efectuados.

Desde los inicios de la computación, hasta los primeros años de la década de los cuarenta, la velocidad de cálculo se ha incrementado en forma muy importante debido al desarrollo de diversos instrumentos de cálculo, que en la actualidad pueden parecernos primitivos. Desde entonces la velocidad de cálculo ha aumentado en varios ordenes de magnitud con la invención de la computadora digital electrónica, por lo que en la

actualidad la ejecución de algoritmos complicados no representa mayor dificultad para estas máquinas.

2.2 Solución Numérica de Ecuaciones Diferenciales.

Se han formulado muchos métodos para resolver numéricamente ecuaciones diferenciales ordinarias. Por solución numérica de una ecuación diferencial se entiende una tabla de valores de la variable dependiente y sus derivadas sobre un intervalo limitado de la variable independiente. Cada ecuación de orden "n" se puede escribir en la forma de "n" ecuaciones de primer orden. No todos los métodos numéricos pueden ser aplicados a todas las ecuaciones diferenciales ordinarias, ni siquiera a todos los miembros de la clase menor de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales. Entre los métodos más importantes para la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias, destacan:

- Método de Euler modificado
- Método de Runge-Kutta.
- Método de extrapolación de Richardson.
- Método Predictor-Corrector

2.3 Algoritmo de Runge-Kutta-Fehlberg.

Este método es una adaptación al método original de Runge-Kutta, dicho algoritmo nos permite obtener una mejor aproximación y una mejor precisión de los resultados obtenidos, Fehlberg fue el descubridor del quinto orden haciendo la evaluación de seis funciones que son el resultado de la combinación de las funciones requeridas para el método original de cuarto orden. Este algoritmo comienza con un valor inicial de la variable dependiente y_i a un valor determinado de x para obtener un resultado y retornar con un nuevo valor de la variable dependiente a un valor $x + h$. Este algoritmo tiene la característica de decir si la precisión de los resultados es aceptable o no, a través de una subrutina que ajusta el tamaño del intervalo o paso de búsqueda h haciéndolo más pequeño, lo que permite una mayor precisión que el método clásico de Runge-Kutta.

Siendo $\frac{dx}{dy} = f(x_n, y_n)$ una ecuación diferencial y $h =$ tamaño de intervalo, entonces el procedimiento se desarrolla como sigue:

$$k_1 = hf(x_n, y_n),$$

$$k_2 = hf(x_n + a_2h, y_n + b_{21}k_1)$$

...

$$k_6 = hf(x_n + a_6h, y_n + b_{61}k_1 + \dots + b_{65}k_5)$$

$$y_{n+1} = y_n + c_1k_1 + c_2k_2 + c_3k_3 + c_4k_4 + c_5k_5 + c_6k_6 + o(h^6),$$

y el error estimado es

$$\Delta \equiv y_{n+1} - y_{n+1}^* = \sum_{i=1}^6 (c_i - c_i^*)k_i.$$

donde y_{n+1}^* esta dada por:

$$y_{n+1}^* = y_n + c_1^*k_1 + c_2^*k_2 + c_3^*k_3 + c_4^*k_4 + c_5^*k_5 + c_6^*k_6 + O(h^5)$$

Los valores de las constantes a , b , C y C^* se encuentran reportados por Cash y Karp¹⁷. El programa que ejecuta este algoritmo se lista en el apéndice A y en el apéndice B se muestra un ejemplo representativo con el cual se realizó una prueba para comprobar la validez del programa de cómputo.

CAPITULO III

Modelo De Prueba

3.1 Planteamiento del problema.

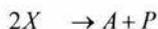
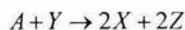
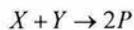
El presente proyecto se realiza como una alternativa a la solución de problemas que pueden encontrarse en la industria. El objetivo de este estudio de cinética química es encontrar la solución de forma simbólica de sistemas reaccionantes que presentan una alta dificultad para la obtención de las ecuaciones diferenciales que rigen la concentración de las especies, así como las leyes de la conservación.

3.2 Desarrollo del algoritmo.

Cuando se trata con grandes sistemas de reacción como es el caso del esquema propuesto para la pirolisis del metanol, que consiste de 66 reacciones¹⁶ reversibles, la reducción de sistemas semejantes empleando las leyes de conservación, o un análisis determinado de las condiciones que lleven a algunas especies al equilibrio, pueden ser realmente de difícil solución.

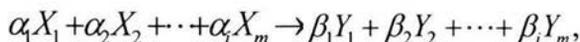
De hecho, la metodología desarrollada en este trabajo nos permite el aprovechamiento de soluciones simbólicas y numéricas para problemas semejantes, pudiendo obtener soluciones un poco más generales, y de este modo se determinan con relativa facilidad las leyes de conservación de la cinética de esquemas de reacción muy grandes. Esto es, haciendo uso del planteamiento de reacciones en estado estacionario, lo que nos permite estudiar casi cualquier tipo de reacción o de reactor ya que solo se analiza un balance de lo que entra y lo que sale, es decir, reactivos y productos.

El estudio se realizó utilizando un mecanismo de reacción desarrollado por Field, Körös y Noyes (FKN), llamado Oregonator^{9, 13}, el cual consta de cinco reacciones representativas:



3.3 Solución al Modelo de Prueba.

En general, se puede considerar que una reacción puede representarse de la siguiente forma:



donde X 's y Y 's representan a cada una de las especies químicas.

Para manipular simbólicamente esquemas semejantes, es necesario manejar una estructura algebraica equivalente, tal como una matriz. Asumiendo n reacciones y m especies, se puede construir una matriz basada en el esquema de reacción.

Puesto que nuestro interés es el estudio de esquemas consistentes en reacciones múltiples de este tipo, entonces dichos esquemas pueden representarse en la forma siguiente:

$$\sum_{j=1}^m \alpha_{ij} X_j \rightarrow \sum_{j=1}^m \beta_{ij} X_j \quad \text{para } i = 1, \dots, n$$

donde los coeficientes estequiométricos de todos los reactivos y productos (α_{ij} y β_{ij}), son positivos.

Dado el esquema de reacción, el primer paso en el algoritmo simbólico es la determinación de las especies involucradas. Una vez que se conocen las especies, se construyen las matrices de reactivos y productos, M_r y M_p , respectivamente, tomando conjuntamente un equivalente algebraico de los coeficientes del esquema de reacción representado por la ecuación 3.1 de acuerdo al desarrollo de la ecuación 3.2.

Las matrices de reactivos y productos obtenidas para el Oregonator, son:

$$M_r = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad M_p = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.5 \end{pmatrix}$$

Con estas matrices se determinan las velocidades de reacción r_i haciendo huso de la ley de acción de masas. Si el i -ésimo renglón de M_r contiene solamente ceros, entonces $r_i = 0$, de otro modo:

$$r_i = k_i \prod_{j=1}^m X_j^{M_r[i,j]}$$

que al aplicarlo al sistema de reacción en estudio se obtiene el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 AY \\ r_2 &= k_2 XY \\ r_3 &= k_3 XA \\ r_4 &= k_4 X^2 \\ r_5 &= k_5 Z \end{aligned}$$

En esta expresión, k_i es la constante de velocidad para la i -ésima reacción, $M_r[i, j]$ es el coeficiente estequiométrico de M_r y X_j designa la concentración de cada especie.

Una vez determinadas las velocidades cinéticas de reacción, se obtienen las ecuaciones que describen la evolución de la concentración de las especies en función del tiempo, esto es:

$$\frac{d}{dt} X_j = \sum_{i=1}^n (M_p[i, j] - M_r[i, j]) r_i \quad (3.6)$$

que aplicada a nuestro sistema en estudio resulta:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1 AY - k_2 XY + k_3 XA - 2k_4 X^2 \\ \frac{dP}{dt} &= k_1 AY + 2k_2 XY + k_4 X^2 \\ \frac{dA}{dt} &= -k_1 AY - k_3 XA + k_4 X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_1 AY - k_2 XY + 5k_5 Z \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_3 XA + k_5 Z \end{aligned} \quad (3.7)$$

El siguiente paso es determinar las ecuaciones linealmente independientes con la ecuación

$$M_s c = 0 \quad (3.8)$$

donde $M_s = M_p[i, j] - M_r[i, j]$, es la matriz estequiométrica.

Los valores de las constantes c_i , se obtiene resolviendo el sistema de ecuaciones lineales resultantes del producto de $M_s * c$.

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -2 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 2 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0.5 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix} = 0$$

El resultado es $c_1=6, c_2=4, c_3=8, c_4=2$ y $c_5=1$.

Entonces, la ley de la conservación para este conjunto de reacciones esta definido por:

$$6X + 4P + 8A + 2Y + Z = cte.$$

El algoritmo numérico empleado en la solución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, no lineales, que rigen la concentración de las especies en función del tiempo es el algoritmo de Runge-Kutta-Fehlberg¹⁷ cuyos parámetros empleados para las corridas se definieron en la tabla 3.1.

Parámetro	Valor inicial mol	k_i	Valor Constante
X	1.0	k_1	100
P	0.0	k_2	1
A	0.1	k_3	100
Y	1.0	k_4	1
Z	1.0	k_5	0.01

Para el caso particular del modelo estudiado en este capítulo, fue posible obtener el comportamiento de la concentración en función del tiempo, como se muestra en la

tabla3.2 y sus respectivas gráficas en las Figuras 3.1 y 3.2, donde se observa la velocidad de aparición y desaparición de los compuestos con respecto al tiempo.

TABLA 3.2			
Tiempo (seg)	A (mol)	Y (mol)	Z (mol)
0.0000	1.0000	1.0000	0.1000
0.0001	0.9989	1.0020	0.0981
0.0004	0.9954	1.0084	0.0920
0.0011	0.9886	1.0207	0.0806
0.0023	0.9796	1.0372	0.0655
0.0037	0.9698	1.0549	0.0499
0.0056	0.9603	1.0715	0.0361
0.0078	0.9515	1.0857	0.0250
0.0105	0.9436	1.0975	0.0169
0.0138	0.9360	1.1071	0.0114
0.0180	0.9283	1.1155	0.082
0.0234	0.9195	1.1236	0.0065
0.0310	0.9081	1.1330	0.0057
0.0431	0.8911	1.1465	0.0054
0.0616	0.8665	1.1656	0.0052
0.0863	0.8360	1.11892	0.0050
0.1123	0.8064	1.2117	0.0048
0.1341	0.7834	1.2291	0.0046
0.1567	0.7611	1.2457	0.0044
0.1813	0.7383	1.2625	0.0042
0.2081	0.7154	1.2792	0.0041
0.2354	0.6936	1.2949	0.0039

Fig. 3.1 Comportamiento de las concentraciones como funcion del tiempo.

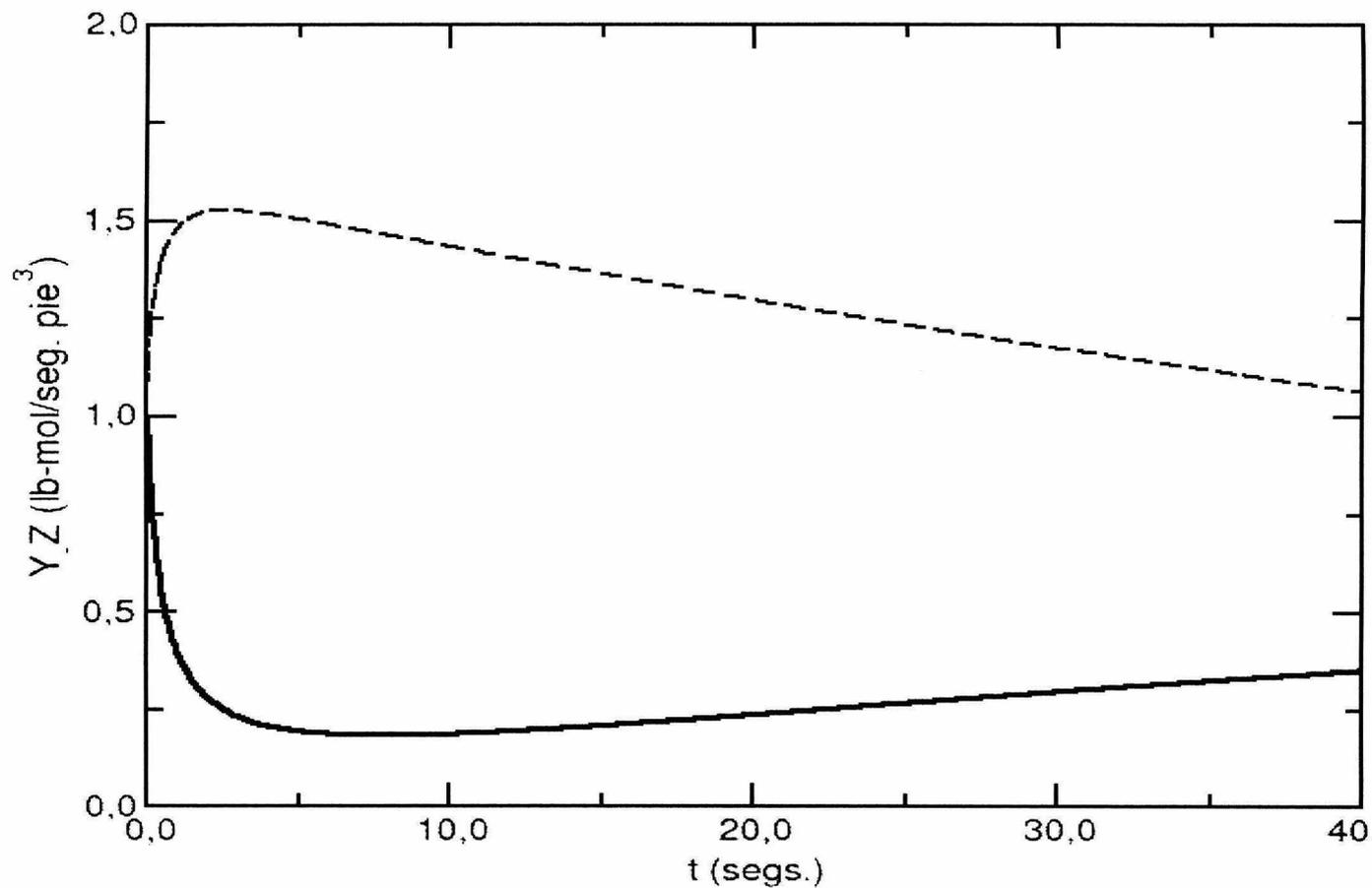
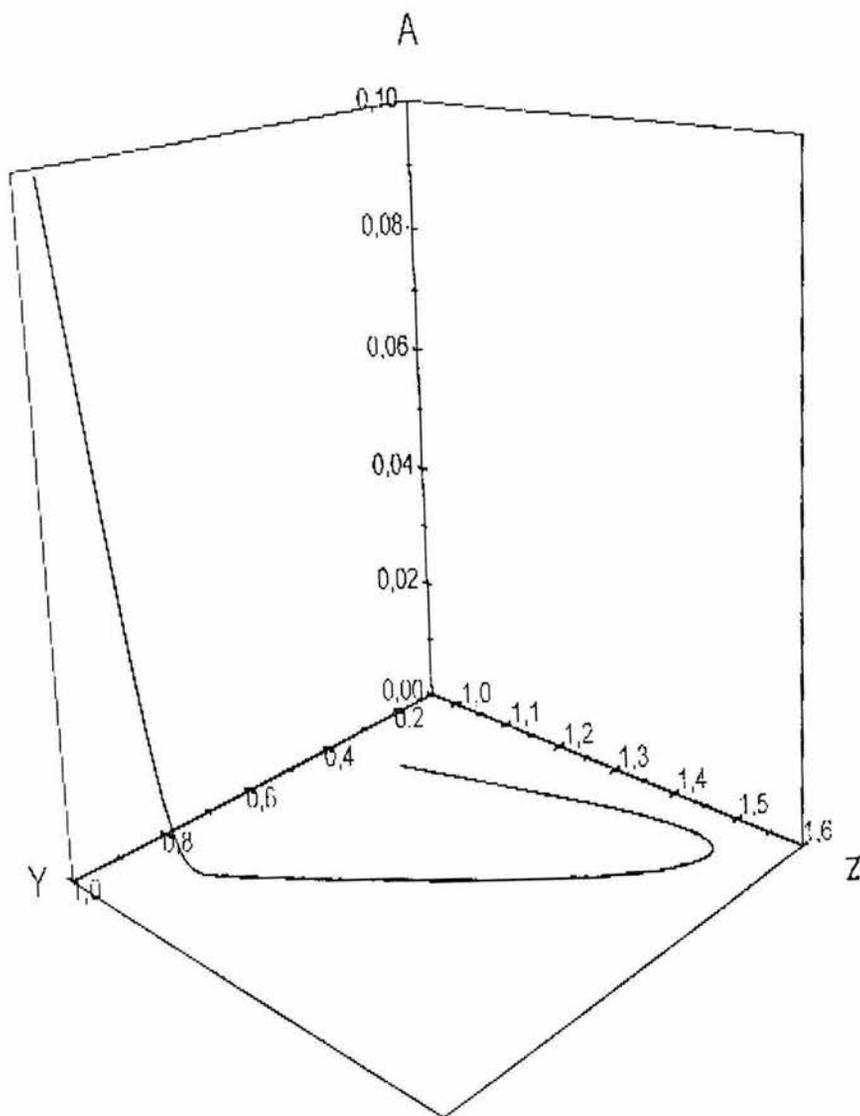


Fig. 3.2 comportamiento de Y vs. Z vs. A (lb-mol)



CAPITULO IV

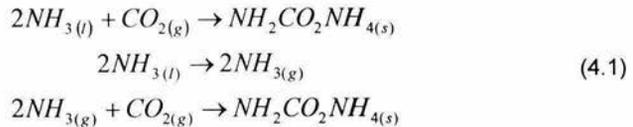
Modelo De Estudio

4.1 Modelo de Estudio

La primera etapa en la síntesis de la urea es la reacción de CO_2 y NH_3 para formar Carbamato de Amonio. Lo primero que se debe de hacer para desarrollar el proceso de la urea será estudiar esta reacción; a la cual dedicamos este capítulo que se le ha llamado modelo de estudio.

El Carbamato de Amonio es una sustancia que se forma por contacto simple del CO_2 anhidro y el NH_3 . Cuando estos dos compuestos están secos, solo se forma Carbamato de Amonio sin importar las proporciones relativas de los dos constituyentes. La reacción es una reacción en equilibrio y el sistema es divariante; o sea, la presión depende la temperatura y la composición de la fase gaseosa. Cuando el producto inicial es Carbamato de Amonio, su composición está fija y la presión de disociación depende solo de la temperatura.

La reacción de formación al emplear amoniaco líquido en lugar de amoniaco gaseoso está dada por el siguiente mecanismo de reacción:



que en forma simbólica esta representada por las siguientes tres ecuaciones:

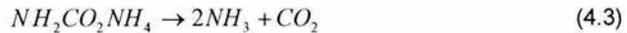


En la tabla 4.1 se pueden encontrar las constantes de velocidad de la reacción de Carbamato de Amonio a diferentes temperaturas.

Temperatura K	$K_1 \text{ atm}^3$	$k_2 \text{ atm}^3$	$K_3 \text{ atm}^3$
2293.15	0.9240	1	7.7128E-5
313.15	0.9289	1	4.0849E-3
318.15	0.9310	1	1.2587E-2
328.15	0.9364	1	7.7739E-2
333.15	0.9396	1	0.1854
338.15	0.9432	1	0.4310
343.15	0.9470	1	0.9778
253.15	0.9557	1	4.6804

(Los datos reportados en esta tabla fueron obtenidos como se muestra en el apéndice C)

Como puede apreciarse en la tabla 4.1 el Carbamato de amonio tiene una presión de disociación alta; por lo que en un proceso de fabricación de flujo continuo, la presión que se aplica al reactor debe ser mucho mayor que la presión de disociación del Carbamato de Amonio que corresponde a la temperatura de operación del reactor. De otra forma la reacción



cancelaría la reacción en que se forma el Carbamato de Amonio.

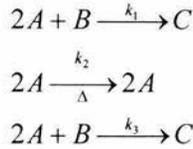
Así cuando el dióxido de carbono y el amoníaco reaccionan para formar Carbamato de Amonio, se desprende gran cantidad de calor el cual debe ser eliminado durante el proceso para evitar lo anterior.

El siguiente paso dentro de nuestro estudio es determinar la velocidad de formación del Carbamato de Amonio.

4.2 Solución al modelo de Estudio.

Al igual que nuestro modelo de prueba el procedimiento se inicia haciendo uso de la

ecuación (3.2) $\sum_{j=1}^m \alpha_{ij} X_j \rightarrow \sum_{j=1}^m \beta_{ij} X_j$ para obtener el equivalente algebraico que se encuentra representado por el esquema simbólico (4.2),



dando como resultado las siguientes matrices:

$$M_r = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad M_p = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Una vez que se obtuvieron estas matrices se procedió a obtener las constantes de velocidad de reacción que rigen a la concentración de las especies por medio de la ecuación 3.4 de donde se obtienen las siguientes velocidades de reacción.

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 A^2 B \\
 r_2 &= k_2 A^2 \\
 r_3 &= k_3 A^2 B
 \end{aligned} \quad (4.5)$$

empleando los datos de velocidad de reacción obtenidos arriba se llegó al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales no lineales que rigen la concentración de las especies:

$$\begin{aligned}
 \frac{dA}{dt} &= -2k_1 A^2 B - k_2 A^2 + k_3 A^2 B \\
 \frac{dB}{dt} &= k_1 A^2 B = \text{Cte.} \\
 \frac{dC}{dt} &= -2k_1 A^2 B - k_2 A^2 + k_3 A^2 B
 \end{aligned} \quad (4.6)$$

el siguiente paso en nuestro modelo fue determinar la ley de conservación por medio de la ecuación 3.8 haciendo uso de la matriz estequiométrica $M_s * c = 0$ donde $M_s = M_p[i, j] - M_r[i, j]$, que es la matriz estequiométrica.

Los valores de las constantes c_i se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones lineales resultantes del producto de $M_S * c$

$$\begin{pmatrix} -2 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -2 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (4.7)$$

donde los valores de las constantes c_i obtenidos de la solución del sistema de ecuaciones lineales resultante del producto anterior son: $c_1=0, c_2=1, c_3=1$.

Entonces la ley de conservación esta dada por $\sum_{j=1}^m c_j x_j = Cte$. Por lo tanto la ley de conservación para nuestro conjunto de reacciones esta definido por:

$$A + B = Cte. \quad (4.8)$$

Una vez que se conocen los parámetros anteriores se puede resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales que rigen el comportamiento de las especies haciendo uso del algoritmo de Runge - Kutta – Fehlberg¹⁷.

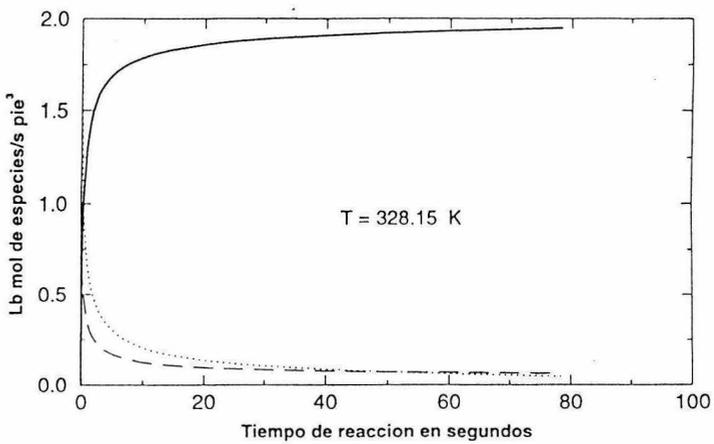
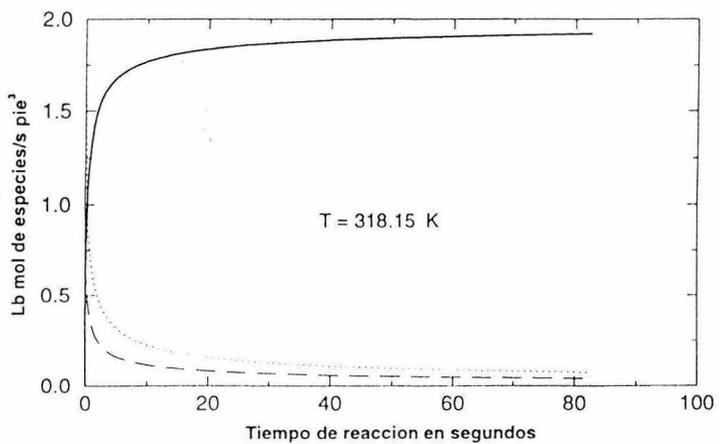
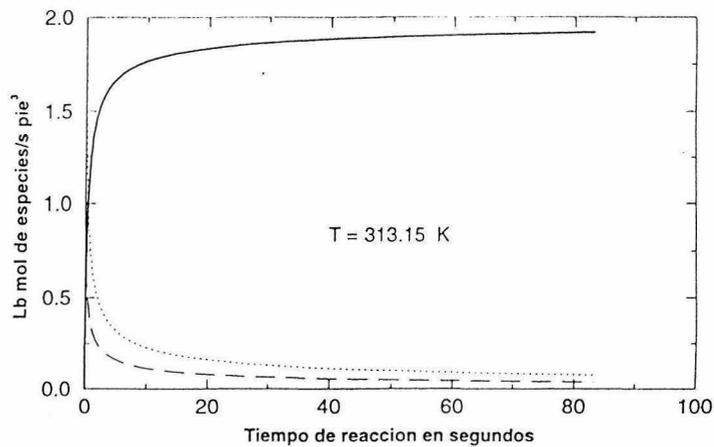
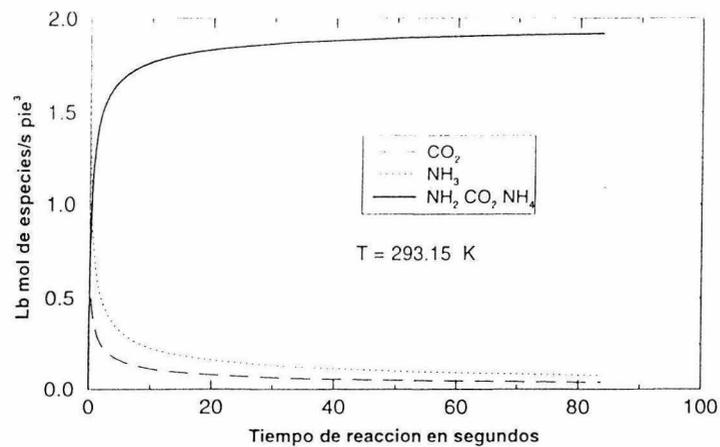


Fig. 4.1 Comportamiento de la reaccion del Carbamato de Amonio para diferentes temperaturas.

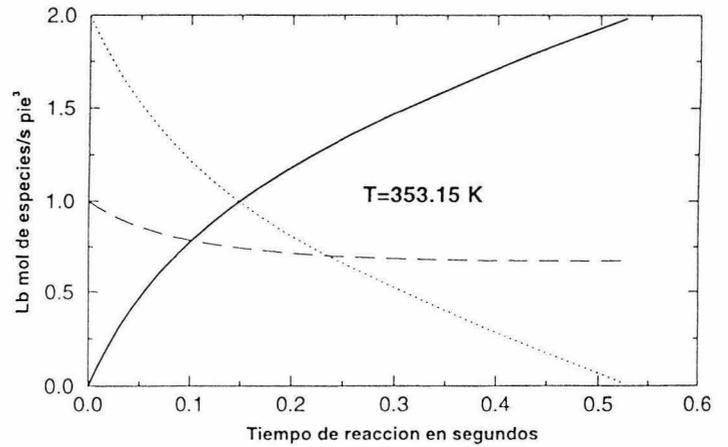
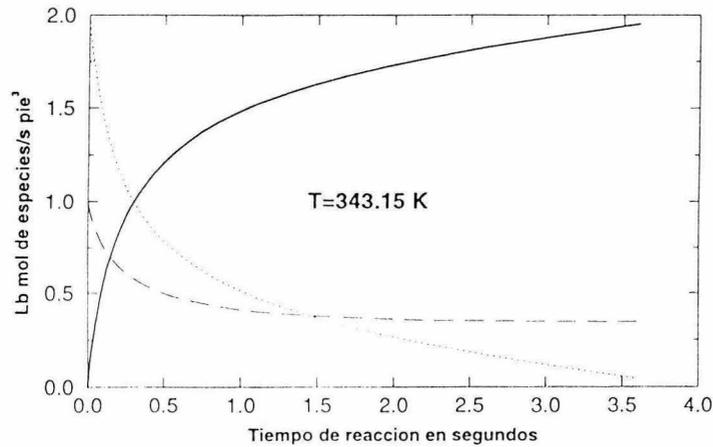
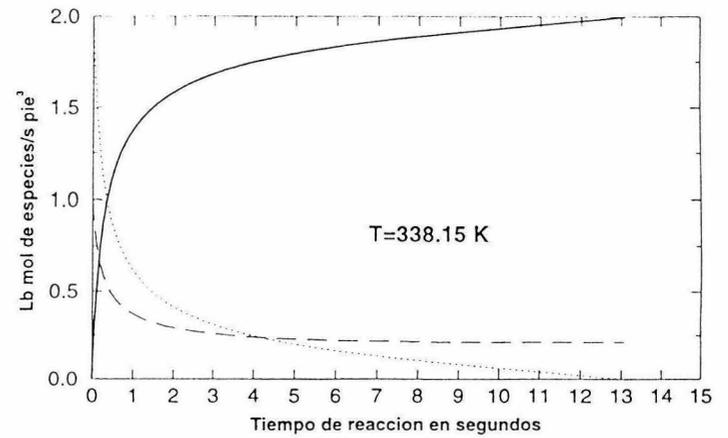
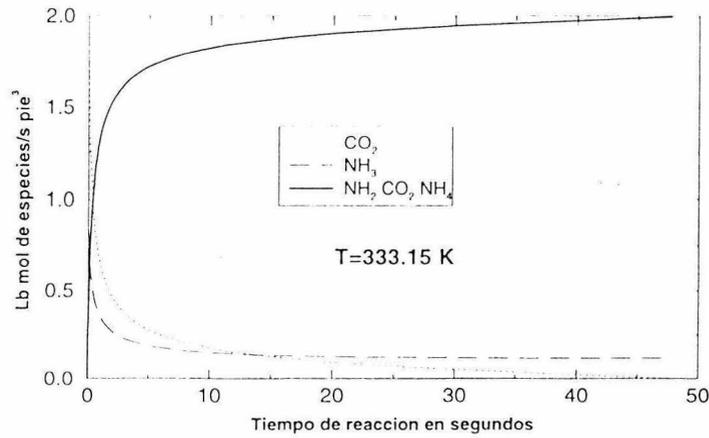


Fig. 4.2 Evolucion de la reaccion del Carbamato de Amonio a temperaturas relativamente altas.

Resultados

Los resultados numéricos que se obtuvieron se lograron a partir de varios ensayos realizados, donde los parámetros que se introducen en el programa de Runge-Kutta-Fehlberg¹⁷ son:

$$X_1(\text{concentración en moles de } \text{NH}_3)=2.0$$

$$X_2(\text{concentración en moles del } \text{CO}_2)=1.0$$

$$X_3(\text{concentración en moles del } \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4)=0.0$$

$$h(\text{incremento inicial}) = 0.001$$

$$EPS(\text{precisión})= 0.0001$$

$$t_f (\text{tiempo final para el cálculo}) = 100s$$

Mientras que los valores de las constantes k_1 , k_2 , k_3 corresponden a cada una de las temperaturas a las que se realizaron los cálculos tal como lo muestra la tabla 4.1.

Análisis de resultados

Como se observa de los resultados reportados en el presente trabajo, el método empleado para la solución de esquemas simbólicos, nos da una herramienta de gran utilidad para facilitar el estudio de las reacciones que presentan un número de secuencias considerables como es el caso del modelo de prueba denominado Oregonator y nuestro modelo, la reacción de formación de Carbamato de Amonio, reduciendo así el trabajo en el estudio de su comportamiento. Por este método es posible obtener el esquema simbólico, las leyes de conservación de masa y las ecuaciones diferenciales no lineales que rigen la concentración de las especies, las cuales fueron resueltas a través del algoritmo de Runge - Kutta - Fehlberg¹⁷ de quinto orden, observando que dicho programa trabaja mejor alimentando valores pequeños del paso de integración (h) y de la precisión (ϵ) EPS , con valores de tiempo final (t_f) grandes. Como se aprecia en las gráficas de las figuras 4.1 y 4.2 al aumentar la temperatura del sistema la velocidad de reacción se acelera muy lentamente a intervalos pequeños de temperatura lo cual es muy notorio en las cuatro gráficas de la figura 4.1; sin embargo, con un incremento de la temperatura del orden de 15 a 20 °C se observa un aumento notable en la pendiente de las curvas disminuyendo en forma importante el tiempo de reacción.

De igual forma se observa que el comportamiento cinético del Carnbamato de amonio es de primer orden con respecto al CO_2 y segundo orden respecto al NH_3 .

Conclusiones

De este trabajo de tesis se puede decir que el desarrollo y aplicación de algoritmos simbólicos combinados con algoritmos numéricos nos dan una metodología que facilita el estudio de la cinética de las reacciones. Nuestro estudio indica que el modelo Oregonator tiene un comportamiento cinético global de primer orden, del cual fue posible obtener el comportamiento de la concentración en función del tiempo, como lo muestran las figuras 3.1 y 3.2, donde se observa la velocidad de aparición y desaparición de los compuestos con respecto al tiempo. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Mark H. Holmes⁹, que sirvieron para realizar la comprobación del desarrollo de esta tesis. Por otra parte, para el caso del Carbamato de Amonio los resultados se comparan exitosamente con los estudios experimentales realizados por J. P. Egan⁷ y colaboradores tal como lo muestran las gráficas de las figuras 4.1 y 4.2.

APÉNDICE A

DESCRIPCION DEL PROGRAMA

Runge-Kutta-Fehlberg

```
C *****
INTEGER i,n,NMAX
COMMON n,i
COMMON/par/CT1,CT2,CT3,CT4,CT5
PARAMETER(NMAX=50)
REAL h,t,hsig,hpas,eps,E(NMAX),Eout(NMAX)
REAL tf,w,dedt(NMAX),Eerr(NMAX),Escal(NMAX)
EXTERNAL stepup,rungekut,derivs
WRITE(6,*)'Cuantas ecuaciones se van a evaluar'
READ(5,*) n
WRITE(6,*)' INTRODUCE EL VALOR DE LAS CONSTANTES K'
READ(5,*) CT1,CT2,CT3,CT4,CT5
do i=1,n
WRITE(6,*) 'INTRODUCE EL VALOR DE X',i
READ(5,*) E(i)
enddo
WRITE(6,*)'INTRODUCE EL INCREMENTO DE LA h'
READ(5,*) h
WRITE(6,*)'INTRODUCE LA PRECISION (eps)'
READ(5,*) eps
Write (6,*)'INTRODUCE EL TIEMPO FINAL (seg)'
Read (5,*) tf
t=0.0
do DELTA=1,25000
w=t*1
IF (w .GT. tf) GOTO 50
DO i=1,n
Escal(i)=1.0e0
ENDDO
call derivs(t,E,n,dedt)
call stepup(E,dedt,n,t,h,eps,Escal,hpas,hsig,derivs)
h=hsig
WRITE (10,*) w,E(1)
Write (11,*) w,E(2)
Write (12,*) w,E(3)
Write (13,*) w,E(4)
Write (14,*) w,E(5)
Write (15,*) E(4),E(5),E(3)
enddo
Stop
50 end
subroutine stepup(y,dydx,n,x,htry,eps,yscal,hdid,hnext,derivs)
INTEGER i,j,n,NMAX
PARAMETER (NMAX=50)
REAL eps,htry,hdid,hnext,dydx(NMAX),y(NMAX)
REAL x,yscal(NMAX)
EXTERNAL Derivs
REAL SAFETY,PGROW,PSHRNK,ERRCON
REAL h,xnew,err, errmax(5), yerr(NMAX), ytemp(NMAX)
PARAMETER (SAFETY=0.9,PGROW=-.2,PSHRNK=-.25,
ERRCON=1.89e-4)
h=htry
```

```

1  call rungekut(y,dydx,n,x,h,ytemp,yerr,derivs)
   errmax(1)=0.0
   errmax(2)=0.0
   errmax(3)=0.0
   errmax(4)=0.0
   errmax(5)=0.0
   do i=1,n
     errmax(i)=max(errmax(i),abs(yerr(i)/yscal(i)))
errmax(i)=errmax(i)/eps
   enddo
   err=max(errmax(1),errmax(2),errmax(3),errmax(4),errmax(5))
   if(err.GT.1.) then
     h=SAFETY*h*(err**PSHRNK)
     If (h .LT. 0.1*htry) then
       h=0.1*h
     endif
     xnew=x+h
     If(xnew .EQ. x)Pause 'stepsize underflow in rkqs'
     goto 1
   else
     if(err.GT.errcon)then
       hnext=SAFETY*h*(err**PGROW)
     Else
       hnext=5.*h
     endif
     hdid=h
     x=x+h
     do i=1,n
       y(i)=ytemp(i)
     enddo
     return
   endif
END

```

C *****

```

subroutine Derivs(x,y,n,dtdx)
INTEGER n,i,NMAX
COMMON/par/CT1,CT2,CT3,CT4,CT5
PARAMETER(NMAX=50)
REAL x,y(NMAX),dtdx(NMAX)
do 1020 i=1,n
  dtdx(1)=(CT1*y(3)*y(4)-(CT2*y(1)*y(4))+
1    (CT3*y(1)*y(3))-2*(CT4*y(1)**2.)
  dtdx(2)=(CT1*y(3)*y(4)+2*(CT2*y(1)*y(4))+
1    (CT4*y(1)**2.)
  dtdx(3)=(-CT1*y(3)*y(4))-(CT3*y(1)*y(3))+
1    (CT4*y(1)**2.)
  dtdx(4)=(-CT1*y(3)*y(4))-(CT2*y(1)*y(4))+
1    0.5*(CT5*y(5))
  dtdx(5)=2*(CT3*y(1)*y(3))-(CT5*y(5))
1020 CONTINUE
  return
END

```

C *****

```

subroutine Rungekut(y,dydx,n,x,h,yout,yerr,derivs)
INTEGER i,n,NMAX

```

```

PARAMETER(NMAX=50)
REAL xo,x,h,dydx(NMAX),y(NMAX),yout(NMAX),yerr(NMAX)
EXTERNAL derivs
REAL ak2(NMAX),ak3(NMAX),ak4(NMAX),ak5(NMAX),ak6(NMAX),
1  ytemp(NMAX),A2,A3,A4,A5,A6,B21,B31,B32,B41,B42,B43,B51
2  B52,B53,B54,B61,B62,B63,B64,B65,C1,C3,C4,C6,DC1,DC3,DC4
3  DC5,DC6
PARAMETER (A2=.2,A3=.3,A4=.6,A5=1.,A6=.875,B21=.2,B31=3./40.,
1  B32=9./40.,B41=.3,B42=-.9,B43=1.2,B51=-.11./454.,B52=2.5,
2  B53=-70./27.,B54=35./27.,B61=1631./55296.,B62=175./512.,
3  B63=575./13824.,B64=44275./110592.,B65=253./4096.,
4  C1=37./378.,C3=250./621.,C4=125./594.,C6=512./1771.,
5  DC1=C1-2825./27648.,DC3=C3-18575./48384.,
6  DC4=C4-13525./55296.,DC5=-277./14336.,DC6=C6-.25)

do i=1,n
  ytemp(i)=y(i)+B21*h*dydx(i)
enddo
  xo=x*A2*h
call Derivs(xo,ytemp,n,ak2)
do i=1,n

  ytemp(i)=y(i)+h*(B31*dydx(i)+B32*ak2(i))
enddo
  xo=x*A3*h
call Derivs(xo,ytemp,n,ak3)
do i=1,n
  ytemp(i)=y(i)+h*(B41*dydx(i)+B42*ak2(i)+
1  B43*ak3(i))
enddo
  xo=x*A4*h
call Derivs(xo,ytemp,n,ak4)
do i=1,n
  ytemp(i)=y(i)+h*(B51*dydx(i)+B52*ak2(i)+
1  B53*ak3(i)+B54*ak4(i))
enddo
  xo=x*A5*h
call Derivs(xo,ytemp,n,ak5)
do i=1,n
  ytemp(i)=y(i)+h*(B61*dydx(i)+B62*ak2(i)+
1  B63*ak3(i)+B64*ak4(i)+B65*ak5(i))
enddo
  xo=x*A6*h
call Derivs(xo,ytemp,n,ak6)
do i=1,n
  yout(i)=y(i)+h*(C1*dydx(i)+C3*ak3(i)+
1  C4*ak4(i)+C6*ak6(i))
enddo
do i=1,n
  yerr(i)=h*(DC1*dydx(i)+DC3*ak3(i)+
1  DC4*ak4(i)+DC5*ak5(i)+DC6*ak6(i))
enddo
return
END

```

Ejemplo de La Introducción de los Datos en el Programa

```

Cuantas ecuaciones se van a evaluar
3
INTRODUCE EL VALOR DE LAS CONSTANTES K
0.95597, 1, 4.987

INTRODUCE EL VALOR DE X          1
2
INTRODUCE EL VALOR DE X          2
1
INTRODUCE EL VALOR DE X          3
0
INTRODUCE EL INCREMENTO DE LA h
0.001
INTRODUCE LA PRECISION (eps)
0.0001
INTRODUCE EL TIEMPO FINAL (seg)
100

```

Nota: para poder resolver cualquier sistema de ecuaciones es importante cambiar las ecuaciones en la subrutina derivs en función de las incógnitas por CT1, CT2, etc.

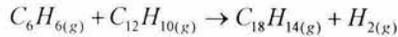
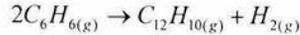
Los resultados son escritos en un archivo generado por el programa llamado Fort.15 desplegados en 4 columnas en la que la primera corresponde al tiempo y las siguientes a los valores de las especies reaccionantes como se presenta a continuación.

Tiempo	A	B	C
0.0000000E+00	2.000000	1.000000	0.0000000E+00
9.9999997E-05	1.999261	0.9996306	7.3879957E-04
5.9999997E-04	1.995579	0.9977898	4.4205557E-03
2.5207365E-03	1.981623	0.9908116	1.8377108E-02
6.8427725E-03	1.951259	0.9756297	4.8741169E-02
1.3944697E-02	1.904260	0.9521304	9.5740393E-02
2.3692695E-02	1.844951	0.9224765	0.1550491
3.5803825E-02	1.778447	0.8892251	0.2215529
5.0069779E-02	1.708632	0.8543181	0.2913678
6.6417187E-02	1.637924	0.8189647	0.3620757
8.4896594E-02	1.567679	0.7838427	0.4323208
0.1056571	1.498614	0.7493109	0.5013856
0.1289275	1.431094	0.7155513	0.5689058
0.1550056	1.365296	0.6826530	0.6347036
0.1842566	1.301303	0.6506568	0.6986972
0.2171151	1.239146	0.6195792	0.7608536
0.2540941	1.178835	0.5894240	0.8211653
0.2957953	1.120363	0.5601887	0.8796370
0.3429246	1.063720	0.5318677	0.9362802

APÉNDICE B

Ejemplo representativo del método de Runge-Kutta-Fehlberg.

En un análisis de los datos de Kasell para la deshidrogenación en fase vapor del benceno en un reactor continuo homogéneo. Houghton y Watson reportaron las reacciones:



y las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$r_1 = 14.96 * 10^6 e^{-\frac{15200}{T}} \left(P_B^2 - \frac{P_D P_H}{K_1} \right) \frac{\text{mol lb benceno que reaccionó}}{(h)(\text{pie}^3)}$$

$$r_2 = 8.67 * 10^6 e^{-\frac{15200}{T}} \left(P_B P_D - \frac{P_T P_H}{K_2} \right) \frac{\text{mol lb trifenilo que reaccionó}}{(h)(\text{pie}^3)}$$

donde:

P_B = presión parcial del benceno, en atmósferas.

P_D = presión parcial del difenilo, en atmósferas.

P_T = presión parcial del trifenilo, en atmósferas.

P_H = presión parcial del hidrógeno, en atmósferas.

T = temperatura en Kelvin.

K_1, K_2 = constantes de equilibrio para las dos reacciones en términos de presiones parciales.

Los datos sobre los que están basadas las ecuaciones de velocidad se obtuvieron a una presión total de 1 atm. Y a temperaturas de 1265 y 1400° F, en un tubo de 5 pulg. y 3 pies de largo.

En relación con este problema se pretende diseñar un reactor tubular que opere a una presión total de 1 atm y a temperaturas de 1265 y 1400° F, determinando el volumen requerido del reactor para procesar 10 000 lb/h de benceno (la alimentación es benceno puro) en función de la conversión total, suponiendo que el reactor opera isotéricamente y que no hay otras reacciones importantes.

Puesto que el reactor es isotérmico, las constantes de equilibrio k_1 y k_2 tendrán valores fijos. Estos pueden estimarse a 1400° F, mediante la ecuación, $k = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$

Dando como resultado:

$$K_1 = 0.312$$

$$K_2 = 0.480$$

Ya que estos valores no son grandes, las reacciones inversas pueden ser ya que estos valores no son grandes, las reacciones inversas pueden ser importantes. A 1400° F (1033° K) las dos velocidades de desaparición del benceno son.

$$r_1 = (14.96 * 10^6) e^{-14.7} \left(P_B^2 - \frac{P_D P_H}{0.312} \right) = 6.23 \left(P_B^2 - \frac{P_D P_H}{0.312} \right) \quad (1)$$

$$r_2 = (8.67 * 10^6) e^{-14.7} \left(P_B P_D - \frac{P_I P_H}{0.480} \right) = 6.23 \left(P_B^2 - \frac{P_I P_H}{0.480} \right) \quad (2)$$

si los balances de masa se realizan con relación al benceno, para cada reacción se puede escribir una ecuación del siguiente tipo:

$$\frac{V}{F} = \int \frac{dx_1}{r_1} \quad (3)$$

$$\frac{V}{F} = \int \frac{dx_2}{r_2} \quad (4)$$

donde la conversión de x_1 es el número de moles libra que desaparecen mediante la reacción 1, por libra de alimentación, y la conversión x_2 es el número de moles libra que desaparecen mediante la reacción 2, por mol libra de alimentación.

Si tomamos como base 1.0 mol de benceno que entra al reactor, las moles de cada componente con conversiones de x_1 y x_2 son:

$$H_2 = \frac{1}{2} x_1 + x_2$$

$$C_{12}H_{10} = \frac{1}{2} x_1 - x_2$$

$$C_6H_6 = 1 - x_1 - x_2$$

$$C_{10}H_{14} = x_2$$

$$\text{Moles totales} = 1.0$$

Puesto que el número de moles totales es igual a 1.0, independientemente de los valores de x_1 y x_2 , las fracciones molares también están dadas por estas cantidades. Si se supone que los componentes se comportan como gases ideales, las presiones parciales son:

$$P_H = 1.0(\frac{1}{2}x_1 + x_2)$$

$$P_D = \frac{1}{2}x_1 - x_2$$

$$P_B = 1 - x_1 + x_2$$

$$P_T = x_2$$

Con estas relaciones es posible expresar las ecuaciones de velocidad 1 y 2 en términos de x_1 y x_2 como

$$r_1 = 6.23 \left[(1 - x_1 - x_2)^2 - \frac{(\frac{1}{2}x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.312} \right] \quad (5)$$

$$r_2 = 3.61 \left[(1 - x_1 - x_2)^2 (\frac{1}{2} - x_1 - x_2) - \frac{2(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.480} \right] \quad (6)$$

En principio, las ecuaciones 5 y 6 pueden introducirse en las ecuaciones de diseño 3 y 4 para calcular las conversiones de salida de x_1 y x_2 para diversos valores de V/F.

En muchos casos no se puede llevar a cabo la integración analítica de las ecuaciones de diseño [ecuaciones 2 y 3]; sin embargo, se puede hacer una integración numérica mediante diversos métodos. El método de Euler es simple pero nos puede conducir a grandes errores. El método de Runge – Kutta de cuarto orden permite reducir este margen de error, sin embargo, cuando se hace uso del método de Runge – Kutta – Fehlberg se obtienen mejores con una mayor precisión.

Al sustituir las ecuaciones de velocidad (5 y 6) en las formas diferenciales de los balances de masa correspondientes, ecuaciones 3 y 4, se obtiene

$$d\left(\frac{x}{V_F}\right) = r_1(x_1, x_2) = 6.23 \left[(1 - x_1 - x_2)^2 - \frac{(\frac{1}{2}x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.312} \right] \quad (7)$$

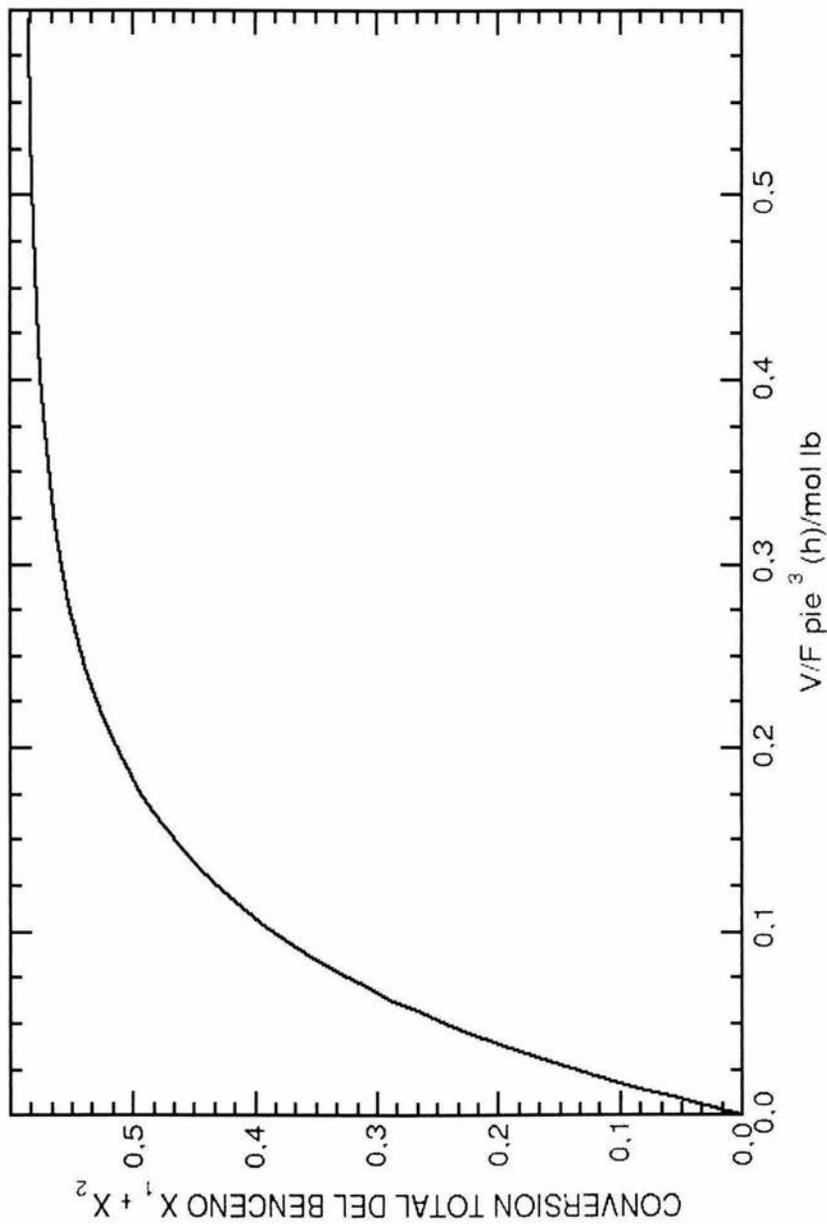
$$d\left(\frac{x}{V_F}\right) = r_2(x_1, x_2) = 3.61 \left[(1 - x_1 - x_2)^2 (\frac{1}{2} - x_1 - x_2) - \frac{2(x_1 + x_2)}{0.480} \right] \quad (8)$$

estas ecuaciones se resuelven haciendo uso del Runge – Kutta – Fehlberg, obteniendo los resultados presentados en la siguiente tabla y la representación gráfica que describe la deshidrogenación del benceno en términos de la conversión se encuentra en la tabla B.1

TABLA B.1	
Velocidad espacial (Pie ³ mol lb)	Conversión x_t mol lb
0.0000	0.00
0.0050	0.0303
0.0103	0.0607
0.0216	0.1199
0.0401	0.2029
0.0537	0.2537
0.0610	0.2777
0.0846	0.3441
0.0932	0.3643
0.1022	0.3835
0.1218	0.4192
0.1437	0.4509
0.1822	0.4913
0.1970	0.5029
0.2129	0.5134
0.2698	0.5394
0.2927	0.5463
0.3183	0.5522
0.3472	0.5572
0.3802	0.5614
0.4185	0.5648
0.4637	0.5675
0.5186	0.5695

Realizando un análisis comparativo de nuestros resultados con los que se encuentran reportados por J. M. Smith⁶ se observó que los datos obtenidos por el método de Runge – Kutta – Fehlberg, son semejantes a los obtenidos por la bibliografía, ya que sus diferencias son de ± 0.0001 , lo cual es bastante aceptable.

Fig. B.1 DESHIDROGENACION DEL BENCENO



APÉNDICE C

Presión de Disociación Del Carbamato de Amonio

Debido a la falta de información necesaria de las constantes cinéticas del Carbamato de Amonio, se realizó un análisis del trabajo desarrollado por J. P. Egan Jr., E. Potts Jr. Y Georgette D. Potts⁷, quienes midieron en el laboratorio la presión de disociación del Carbamato de Amonio a diversas temperaturas, dicho trabajo fue realizado en 1947 obteniendo para este compuesto una correlación que en su forma original es:

$$\log P = \frac{-2741.9}{T} + 11.1448$$

donde P esta en mm de Mercurio y T en grados Kelvin.

Dando seguimiento a los datos experimentales originales reportados en el artículo, se realizó el mismo análisis de regresión lineal, solamente en este caso se utilizó un equipo de cómputo más moderno para justificar los parámetros de la regresión, obteniendo los siguientes resultados:

Resultados de la Regresión Lineal	
Número de datos	36
Media de la variable independiente	-0.002991673
Media de la variable dependiente	6.771363
Desv. Estándar de la variable independiente	0.00001263562
Desv. Estándar de la variable dependiente	0.8005862
Coefficiente de correlación	0.9999807
Coefficiente de regresión	6335.825
Desviación estándar del coeficiente	6.7458956
valor t para el coeficiente	938.786
Coefficiente de Regresión	25.71608
Desviación estándar de la constante	0.02020817
Valor t de la Constante	1273.053

De los datos obtenidos por el análisis de regresión se concluye que:

$$\ln P = \frac{-6335.82}{T} + 2572608$$

donde P se encuentra dada en mm Hg. y T Kelvin.

La grafica que representa la regresión lineal se encuentra en la figura C.1 en la en que se puede apreciar que el comportamiento del ln de la presión de disociación del Carbamato de Amonio, como función de $\frac{1}{T}$ es el de una línea recta, lo que nos permite el cálculo de una gran cantidad de valores P a la temperatura T.

Entonces la constante de equilibrio para la disociación del Carbamato de Amonio puede ser deducida a partir de:

$$K_p = P_{CO_2} * P_{NH_3}^2$$

donde P_{CO_2} y P_{NH_3} son las presiones parciales del CO_2 y NH_3 , respectivamente. En el caso de la síntesis de la reacción estequiométrica de P_{CO_2} y K_p se puede calcular a partir de la presión total P_T , como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$P_{NH_3} = \left(\frac{2P_T}{3} \right)^2$$

$$P_{CO_2} = \frac{1P_T}{3}$$

finalmente la constante de disociación del Carbamato de Amonio es:

$$K_p = P_{CO_2} * P_{CO_2}^2 = \frac{4P_T^3}{27}$$

En la tabla C.1 se reportan los valores de la constante a las diferentes temperaturas a las que se trabajo el modelo de estudio.

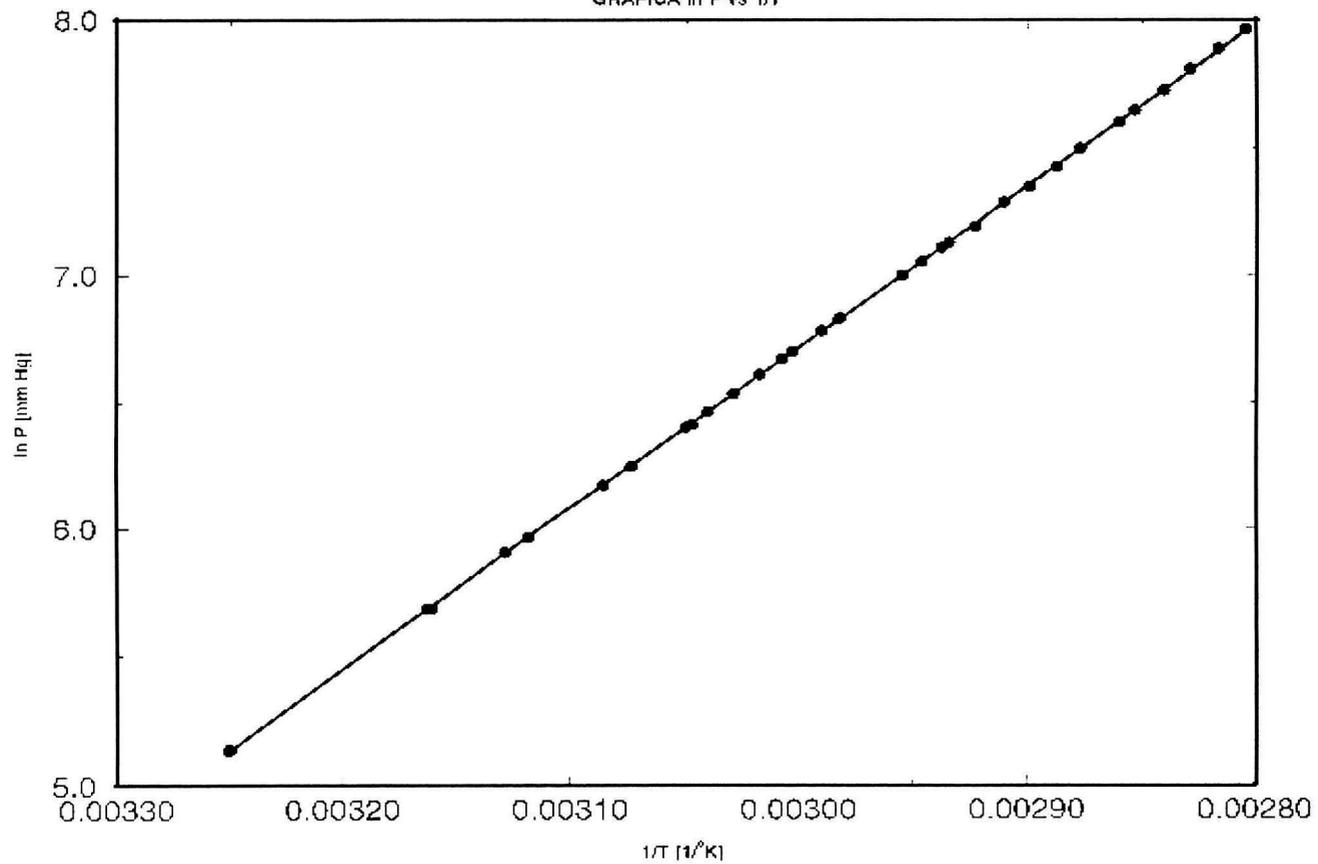
Tabla C.1		
Temperatura K	P, atm	$K_p \text{ atm}^3$
293.15	0.8044	7.7128E-5
303.15	0.1641	6.5479E-4
313.15	0.3198	4.8491E-3
333.15	1.0776	0.1854
353.15	3.1641	4.6930
373.15	8.2769	84.0054
403.15	29.2821	3.7196E3
423.15	61.5459	345377E3

Los datos T Vs. k_p se graficaron para observar el comportamiento de los datos, dando como resultado la grafica representada en la figura C.2 en la que puede observarse como a incrementos de entre 20 y 30 K, el valor de k_p se incrementa rápidamente.

Para poder continuar con nuestro estudio cabe destacar que los valores de k_i corresponden a los del K_p la presión de disociación del Carbamato de Amonio ya que debido a la falta de información respecto a datos cinéticos que permitieran evaluar las constantes de velocidad k_i , y ya que el objetivo de este trabajo no es el determinar dichas constantes se empleó el calculo del K_p ⁷ como un medio de calculo que permitiera continuar con el desarrollo de este trabajo, partiendo de $K = \frac{k_1}{k'_1}$ si hacemos $k'_1=1$ y consideramos que la reacción se encuentra en equilibrio y que no se trata de una reacción elemental, entonces $K = k_1$.

Figura C.1 Presion de Disociacion del Carbamato de Amonio

GRAFICA ln P vs 1/T



BIBLIOGRAFÍA

1. Alan C. Hindmarsh and Linda R. Petzoldo Computers in Physics, 9, 1 y 2, 1995.
2. Avery Cinética Química Básica y Mecanismos de reacción Edit. Reverte S. A. España 1982.
3. Babor e Ibarz Química General Moderna, Alhambra, S. A., 7a ED. España 1958.
4. Boudart M. Cinética de los Procesos Químicos, Edit Alhambra S. A. 1ª ED. España 1974.
5. J. M. Smith, Ingeniería de la Cinética Química, CECOSA, 1a ed. México 1995
6. J. P. Egan, J. E. Potts Jr. and G. D. Potts, Industrial Engineer Chemical 38, 454, 1946.
7. Janos Szamosi and Sandor Kistyan, Journal Computational Chemistry 5, 2, 1992.
8. Leveaspiel Octave Ingeniería de las reacciones Químicas, Reverte España 1997.
9. Mark Holmes, Yunklun Au, J. W. Stayman, Computers in Physics, 9, 6, 1995.
10. Perry R. H. Don W. Green, James O. M. Manual del Ingeniero Químico, Tomo I y II, Mc Grow Hill
11. Philippe Degoutte, Jean Cloud B. and M. Cathonnete, Int. Journal of Chem. Kinetics, 2, 641-664, 1990.

12. R. E. Weston Jr., Harold A. Schwarz Cinética Química, Alhambra, S. A., 1ª ed. España 1976
13. R. J. Field, R. M. Noyes, J. Chem. Physics, 60, 1877 (1974)
14. R. L. Burden J. D. Faires, Análisis Numérico, 5ª ed. (PWS-Kent, Boston, 1993)
15. Ralph E. Weston Jr. , Harold A. Schwartz Cinética Química Alhambra S. A. 1ª ed. España 1976.
16. Richard A. Jackson, Mecanismos de las Reacciones Orgánicas, El Manual Moderno, México 1978.
17. T. S. Norton F. L. Dryer, Intern. J. Chem. Kinetics, 22, 219 (1990)
18. William H. Press Saul A. Teukolsky, Computers in Physics, 6, 2 1992.