



Desarrollo de un programa con Python para la determinación de datos cinéticos en reacciones irreversibles de un solo componente en reactores intermitentes

S.A. Lemus-Contreras¹, T.B. Pavón-Silva¹, M. L. Hurtado Alva¹, Y. Zarazúa-Aguilar^{1*}

¹Unidad Académica Profesional Acolman, Universidad Autónoma del Estado de México, Camino de Caleros #11, Col. Ejidos de Santa Catarina 55875, Acolman Estado de México.

*Email del Autor de Correspondencia: yzarazuaa@uaemex.mx

Resumen

En el presente trabajo se reporta el uso del lenguaje de programación Python, para crear un programa que permite estimar datos cinéticos (constante de velocidad y orden de reacción) por el método integral para reacciones irreversibles homogéneas de un solo componente del tipo $A \rightarrow \text{Productos}$, en fase líquida o gaseosa para reactores intermitentes. En las pruebas realizadas, se demostró que los datos cinéticos obtenidos con el programa muestran una alta correspondencia con datos reportados en la literatura. Se encontró que, para la constante de velocidad el intervalo de error relativo entre los valores calculado y reportado es de entre 0.0001 % y 0.8 %. A través del uso del programa, el tiempo de obtención de los datos se reduce alrededor del 95% en comparación con el proceso analítico. Python es un lenguaje de programación altamente eficiente para el desarrollo de programas y se puede aplicar perfectamente en el área de química.

Palabras claves: Cinética química, Python, velocidad de reacción.

Abstract

In the present work, using of the Python programming language is reported to create a program for kinetic data estimation (reaction rate constant and reaction order) by the integral method for irreversible, homogeneous and single-component reactions of the type $A \rightarrow \text{Products}$, in liquid or gaseous phase and performed in intermittent reactors. In the tests carried out, it was determined that the kinetic data obtained through the program have a high correspondence with data reported in the literature. It was found that, for the reaction rate constant, the interval of the relative error between the calculated and reported values is about 0.0001% and 0.8%. When using the program, the data collection time is reduced nearly 95% compared to the analytical process. Python is a highly efficient programming language for program development and can be perfectly applied in the area of chemistry.

Keywords: Chemical kinetics, Python, reaction rate.

Recibido: 15 de febrero 2022. Aceptado: 05 de abril de 2022. Publicado: 15 de agosto 2022.

1. Introducción

Entre las actividades que realiza un Ingeniero Químico se encuentra diseñar, operar y administrar plantas industriales en las cuales se llevan a cabo reacciones químicas. En la industria química se llevan a cabo una gran cantidad de reacciones químicas heterogéneas y homogéneas, estas reacciones generalmente se llevan a cabo en un reactor químico, el cual debe estar diseñado de tal manera que se obtengan conversiones eficientes con el menor gasto energético y económico



posible. Para ello es importante determinar la cinética de reacción, la cual estudia el avance de una reacción química con respecto al tiempo, establece fórmulas matemáticas que relacionan la velocidad de reacción con las condiciones de trabajo [1] y puede estimarse principalmente empleando dos métodos: método diferencial y método integral. Es común el uso de calculadoras científicas o programas especializados para simplificar el proceso y dichos programas son generados con diversos lenguajes de programación entre los cuales se encuentran: Fortran, Turbo Pascal, C++, Modula, Matlab, Python, entre otros.

En el presente trabajo se utilizó Python para crear un programa que permita estimar la constante de velocidad y el orden de reacción por el método integral para reacciones irreversibles de un solo componente en fase líquido o gaseoso en reactores intermitentes.

2. Antecedentes

La cinética química estudia la velocidad de reacción considerando todos los factores que influyen en una reacción química y es una herramienta fundamental en el diseño de reactores químicos. También permite, en conjunto con otras herramientas predecir y desarrollar procesos, por lo cual, está presente en las industrias que conllevan una reacción química [2]. De acuerdo con sus aplicaciones, la cinética química se puede dividir en tres grandes áreas (Fig. 1).

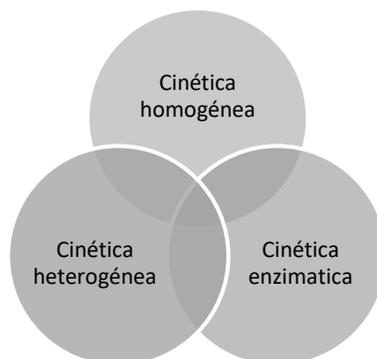
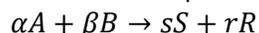


Fig. 1. Clasificación de la cinética.

El tipo de cinética química está determinado por la naturaleza de las reacciones químicas y el sistema, el cual puede ser constante o variable. La velocidad de reacción se define como la derivada de la concentración de un reactante o producto con respecto al tiempo [3].

Las unidades de la constante de velocidad (k) se determinan de acuerdo al orden estableciendo por el modelo cinético [2], este dato toma como factor principal la temperatura. El orden global de la reacción (n) se define como la suma de los órdenes parciales, por ejemplo, se tiene la reacción:



En la cual $n = \alpha + \beta$, siempre y cuando sea una reacción elemental [4]. Para determinar el orden se requiere tener datos experimentales partiendo de la medición inicial de sus propiedades. Los datos obtenidos experimentalmente se ajustan a un modelo propuesto y si este es satisfactorio, los parámetros cinéticos pueden ser obtenidos.



La estimación de datos cinéticos de reacciones químicas se puede realizar mediante el método de vida media, método de presión, método diferencial o método integral. En el área de cinética química se han empleado diferentes lenguajes de programación o softwares para determinar datos cinéticos. Se desarrolló un módulo de cálculo para simular la dinámica de un reactor químico empleando el programa SimdinUC, el cual presenta desviaciones aceptables con los resultados reportados [5]. Otro programa usado para resolver ecuaciones diferenciales asociadas a un esquema cinético químico es el SimKinet el cual proporciona resultados gráficos, sin embargo, presenta el inconveniente de que una vez que se obtiene el gráfico no se puede retroceder a los datos ingresados inicialmente [6]. Por otro lado, fue desarrollado un programa de un módulo de cinética química en fase gaseosa para simulaciones 3D de motores de combustión interna empleando Fortran, C, C++ y Kiva-4 [7]. Se desarrolló un programa en Excel para determinación de cinética química homogénea. También muestra parámetros cinéticos particulares del sistema [8]. En otro trabajo reportado se emplearon programas como Comsol, Multhiphysics, Aspen Hysys y Aspen Plus para optimizar variables de un reactor, al realizar la validación se logró indicar que los resultados obtenidos replican a los perfiles teóricos obteniendo. Se estudió desde un perfil inicial, la cual muestra el consumo del reactivo y la formación de productos, con la creación del modelo se pudieron conseguir mediante el procesamiento de la información obtenida diversos perfiles como la velocidad de reacción, la temperatura, la concentración para la optimización, etc. [9]. Los programas Matlab y Simulink también han sido empleados de manera conjunta para estudiar el comportamiento de un reactor [10] y para modelación de reactores químicos específicos [11]. En general estos programas proporcionan resultados precisos y repetitividad, sin embargo, en todos los casos se trata de programas con un costo elevado para su adquisición. Por tal motivo en este trabajo se utilizó el programa Python, el cual es de libre acceso y relativa fácil instalación, para el desarrollo de un programa denominado “Cinética Química” desarrollado con el lenguaje de programación Python empleando el método integral para la obtención de datos cinéticos por el método integral para reacciones irreversibles de un solo componente en reactores intermitentes.

3. Metodología experimental

3.1 Equipo y software

El equipo de cómputo que se empleó para el desarrollo del programa fue una PC Notebook HP 15-r2351a, para la instalación del software Anaconda Navigator. Para la codificación se utilizó el launcher Spyder (Scientific Python Development Environment), el cual es un IDE (Integrated Development Environment) interactivo para computación científica en Python.

Al seleccionar el software para codificar, se procedió a establecer el código fuente tomando la modelación matemática que se presenta a continuación.

3.2 Modelación Matemática

La modelación matemática consiste en la traducción del modelo conceptual a una serie de ecuaciones. En el presente proyecto se tomó como referencia al libro de Cinética Química para Sistemas Homogéneos [4].

El desarrollo del programa se basa reacciones irreversibles de un componente que tienen la siguiente forma:





Con el modelo cinético:

$$-r_A = kC_A^n$$

Para el método integral se debe seleccionar una ecuación específica del modelo cinético suponiendo un orden de reacción (n), luego se integra y se despeja directamente de la ecuación la constante de velocidad de reacción (k), para realizar las iteraciones de manera analítica usando los datos experimentales, si k no presenta una variación significativa, el modelo cinético supuesto es el adecuado. Por lo cual se debe seguir una serie de pasos, que a continuación se enuncian:

- 1) Los datos experimentales obtenidos se deben transformar, ya sea a concentración molar o conversión del reactivo limitante. Para la concentración (C_A) del reactivo limitante con respecto

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A) \quad (3.1)$$

al grado de conversión (X_A):

- 2) Determinar el tipo de sistema, si es densidad constante o densidad variable, tomando en cuenta la estequiometría, tipo de reacción y condiciones en las que se está trabajando, y seleccionar la forma de la expresión de velocidad de reacción a emplear partiendo del sistema:

Densidad Constante

$$(-r_A) = \frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (3.2)$$

$$(-r_A) = C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0}^n (1 - X_A)^n \quad (3.3)$$

Densidad Variable

$$(-r_A) = \frac{C_{A_0}}{1 - \varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = \frac{kC_{A_0}^n (1 - X_A)^n}{(1 + \varepsilon_A X_A)^n} \quad (3.4)$$

Donde;

r_A = Velocidad de reacción (dependiente del orden de reacción)

k = Constante de velocidad de reacción

n = Orden de reacción

C_{A_0} = Concentración inicial de A $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

C_A = Concentración del reactivo A $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

X_A = Grado de conversión con respecto a A



$\varepsilon_A =$ Coeficiente de expansión volumetrico

$t =$ tiempo (s; min; h)

- 3) Conociendo el tipo de sistema, suponer el orden de reacción n ($0 \leq n \leq 3$) sustituyendo en la ecuación específica. Es recomendable iniciar las iteraciones considerando la reacción elemental.
- 4) Sustituir el orden de reacción supuesto en las Ecuaciones 3.2/3.3-3.4 según sea el caso.
- 5) Separar las variables e integrar desde el estado inicial ($t = 0, C_A = C_{A_0}, X_A = 0$) hasta el estado final (t, C_A, X_A).
- 6) Después de integrar, verificar si el orden de reacción supuesto es el correcto, mediante el método de sustitución o analítico. Para el valor de k se puede calcular el promedio acorde a la cantidad de datos que tiene para modelo cinético.
- 7) Si el orden supuesto no se logra ajustar adecuadamente, se regresa al punto 3 a suponer un nuevo orden de reacción.

Cada uno de los pasos del método integral se siguieron para obtener las ecuaciones y poder traducir al código fuente, en la Tabla 1 se muestran las Ecuaciones para un sistema de densidad constante, para determinar el valor de k de acuerdo al orden supuesto.

Tabla 1. Ecuaciones para el sistema de densidad constante.

Ecuaciones para el sistema de densidad constante			
	$- \int_{C_{A_0}}^{C_A} dC_A^n = k \int_0^t dt$		
ORDEN CERO	$k = \frac{C_{A_0} X_A}{t} = \frac{C_{A_0} - C_A}{t}$	$\frac{mol}{L * s}$	(3.5)
PRIMER ORDEN	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - X_A}$	s^{-1}	(3.6)
SEGUNDO ORDEN	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right) = \frac{X_A}{C_{A_0} t (1 - X_A)}$	$\frac{L}{mol * s}$	(3.7)
ORDEN n	$k = \frac{1}{(n-1)t} [C_A^{1-n} - C_{A_0}^{1-n}] = \frac{1}{(n-1) C_{A_0}^{n-1} kt} [(1 - X_A)^{1-n} - 1]$	$\frac{L^{n-1}}{mol^{n-1} s}$	(3.8)

En la Tabla 2 se muestran las ecuaciones para un sistema variable, para determinar el valor de k de acuerdo al orden supuesto [4].



Tabla 2. Ecuaciones para el sistema de densidad variable.

Ecuaciones para el sistema de densidad variable.		
$\int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^{n-1}}{(1 - X_A)^n} dX_A = C_{A0}^{n-1} kt$		
ORDEN CERO	$k = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A t} \ln(1 + \varepsilon_A X_A)$	$\frac{mol}{L * s}$ (3.9)
PRIMER ORDEN	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - X_A} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_{A0} + \varepsilon_A C_A}{C_A + \varepsilon_A C_A} \right)$	s^{-1} (3.10)
SEGUNDO ORDEN	$k = \frac{1}{C_{A0} t} \left[\frac{(1 + \varepsilon_A) X_A}{1 - X_A} + \varepsilon_A \ln(1 - X_A) \right] = \frac{1}{C_{A0} t} \left[\frac{(1 + \varepsilon_A)(C_{A0} - C_A)}{C_A + \varepsilon_A C_A} + \varepsilon_A \ln \left(\frac{C_A + \varepsilon_A C_A}{C_{A0} + \varepsilon_A C_A} \right) \right]$	$\frac{L}{mol * s}$ (3.11)

Al obtener las ecuaciones para diferentes modelos cinéticos en un sistema constante o un sistema variable se procedió a codificar.

3.3 Codificación

En este apartado, se presenta la algoritmia del programa desarrollado que se empleó en el editor de Spyder usando el lenguaje de programación Python. El programa permite realizar determinadas acciones como seleccionar el tipo de sistema, fase de reacción, introducción de datos requeridos para ser procesados seguido de la selección del orden que se ha supuesto para obtener k en reacciones irreversibles de un solo componente en sistema constante o variable en reactores intermitentes en fase gaseoso o líquido y finalmente comparar los datos de la bibliografía con los obtenidos. La secuencia que sigue el programa se presenta en la Fig. 2.

3.3.1 Algoritmia del programa

A continuación, se presenta el algoritmo del programa Cinética Química.

```
import math
print("Sistema de Reacción: \n"
      "1. Densidad Constante \n"
      "2. Densidad Variable")
option = int(input("Seleccione el Sistema de Reacción: "))
if option == 1: #Sistema de Densidad Constante
    print("Estado de la Reacción: \n"
          "1. Líquido \n"
          "2. Gaseoso")
    option = int(input("Seleccione el Estado de la Reacción: "))
    if option == 1: #Sistema Constante en Fase Líquido
        print("Con que cuenta: \n"
              "1. Con Concentración inicial (CAi)\n"
              "2. Concentraciones (C_A)")
        option = int(input("Opción: "))
```



Fig. 2. Diagrama de funcionamiento del programa.

```

while True:
    x_A = float(input("Grado de Conversión: "))
    t = float(input("Tiempo: "))
    if option == 1:
        cAi = float(input("Concentración Inicial en mol/Lt: "))
        c_A = cAi*(1-x_A)
    elif option == 2:
        c_A = float(input("Concentración mol/Lt: "))
        cAi = c_A/(1-x_A)
    print("Seleccione el Orden de Reacción \n"
          "1. Orden Cero \n"
          "2. Orden Uno \n"
          "3. Orden Dos \n"
          "4. Orden Tres o Más")

```



```
option = int(input("Orden de Reacción: "))

if option == 1: #Orden Cero
    k = (cAi*x_A)/t
    print("k =", format(k, '.7f'))
    print("Unidades = mol(Lt*s)^-1 // mol(Lt*min)^-1 // mol(Lt*h)^-1\n"
          "El Sistema es de n = 0")
elif option == 2: #Orden Uno
    k = (1/t)*(math.log(1/(1-x_A)))
    print("k =", format(k, '.7f'))
    print("Unidades = s^-1 / min^-1 / h^-1\n"
          "El Sistema es de n = 1")
elif option == 3: #Orden Dos
    k = x_A/((cAi*t)*(1-x_A))
    print("k =", format(k, '.7f'))
    print("Unidades = Lt(mol*s)^-1 // Lt(mol*min)^-1 // Lt(mol*h)^-1\n"
          "El Sistema es de n = 2")
elif option == 4: #Orden Diferente a Uno
    n = float(input("orden de Reacción: "))
    k = (1/((n-1)*t))*((c_A**(1-n))-(cAi**(1-n)))
    print("k =", format(k, '.7f'))
    print("Unidades = (Lt*mol)^2(s^-1) // (Lt*mol)^2(min^-1) // (Lt*mol)^2(h^-1)\n"
          "El Sistema es de n = 3")
else:
    exit()
elif option == 2: #Sistema Constante en Fase Gaseoso
    tK = float(input("Temperatura en Kelvin: "))
    rC = float(input("Constante de Gases: "))
    t = float(input("Tiempo: "))
    pAo = float(input("Presión Inicial de A: "))
    a = int(input("Coeficiente de Reactante: "))
    r = int(input("Coeficiente de Producto R: "))
    s = int(input("Coeficiente de Producto S: "))
    yA = float(input("Alimentación mol de A: "))
    dn=(r+s)-a
    eA = (dn*yA)/a
    print ("Coeficiente de Expansión: ",eA)
    cAi = (yA*pAo)/(rC*tK)
    print ("Concentración Inicial: ", cAi, "M")
    if eA > 0:
        print ("Se conoce los Grados de Conversión: \n 1. Sí \n 2. No")
        option = int(input("Opción: "))
        if option == 1:
            x_A = float(input("Grado de Conversión: "))
        elif option == 2:
            pA = float(input("Presión de A: "))
            x_A = -(pAo-pA)/(eA*pAo)
```



```
print ("X_A = ",x_A)
p_T = pAo*(1+(eA*x_A))
print ("Presión = ", p_T)
else:
    pAo
c_A = cAi*(1-x_A)
while True:
    print("Seleccione el Orden de Reacción \n"
          "1. Orden Cero \n"
          "2. Orden Uno \n"
          "3. Orden Dos \n"
          "4. Orden Tres o Más \n")
    option = int(input("Orden de Reacción: "))
    if option == 1:
        k = (cAi*x_A)/t
        print("k =", format(k, '.7f'))
        print("Unidades = mol(Lt*s)^-1 // mol(Lt*min)^-1 \n"
              "El Sistema es de n = 0")
    elif option == 2:
        k = (1/t)*(math.log(1/(1-x_A)))
        print("k =", format(k, '.7f'))
        print("Unidades = s^-1 / min^-1 \n"
              "El Sistema es de n = 1")
    elif option == 3:
        k = (1/t)*((1/c_A)-(1/cAi))
        print("k =", format(k, '.7f'))
        print("Unidades = Lt(mol*s)^-1 // Lt(mol*min)^-1 \n"
              "El Sistema es de n = 2")
    elif option == 4:
        n = float(input("orden de Reacción: "))
        k = (1/((n-1)*t))*((c_A**(1-n))-(cAi**(n-1)))
        print("k =", format(k, '.7f'))
        print("Unidades = (Lt*mol)^2(s^-1) // (Lt*mol)^2(min^-1) \n"
              "El Sistema es de n = 3")
    elif option == 2: #Sistema de Densidad Variable
        print("Estado de la Reacción: \n"
              "1. Líquido \n"
              "2. Gaseoso")
        option = int(input("Seleccione el Estado de la Reacción: "))
        a = int(input("Coeficiente de Reactante: "))
        r = int(input("Coeficiente de Producto R: "))
        s = int(input("Coeficiente de Producto S: "))
        yA = float(input("Alimentación mol de A: "))
        dn =(r+s)-a
        eA = (dn*yA)/a
        print ("Coeficiente de Expansión: ",eA)
    if option == 1: #Sistema Variable en Fase Líquido
        print("Con que cuenta: \n")
```



```
"1. Con Concentración inicial (CAi)\n"
"2. Concentraciones (C_A)"
option = int(input("Opción: "))
while True:
    x_A = float(input("Grado de Conversión: "))
    t = float(input("Tiempo: "))
    if option == 1:
        cAi = float(input("Concentración Inicial en mol/Lt: "))
        c_A = cAi*(1-x_A)
    elif option == 2:
        c_A = float(input("Concentración mol/Lt: "))
        cAi = c_A/(1-x_A)
    print("Seleccione el Orden de Reacción \n"
          "1. Orden Cero \n"
          "2. Orden Uno \n"
          "3. Orden Dos \n"
          "4. Orden Tres o Más")
    option = int(input("Orden de Reacción: "))
    if option == 1:
        k = (cAi/(eA*t))*(math.log(1+(eA*x_A)))
        print("k =", format(k, '.7f'))
        print("Unidades = mol(Lt*s)^-1 // mol(Lt*min)^-1 \n"
              "El Sistema es de n = 0")
    elif option == 2:
        k = (1/t)*(math.log(1/(1-x_A)))
        k1 = (1/t)*(math.log((cAi+(eA*x_A))/(c_A+(eA*x_A))))
        print("k =", format(k, '.7f'))
        print("k =", format(k1, '.7f'))
        print("Unidades = s^-1 / min^-1 \n"
              "El Sistema es de n = 1")
    elif option == 3:
        k=(1/(cAi*t))*(((1+eA)*x_A)/(1-x_A)+(eA*(math.log(1-x_A))))
        print("k =", format(k, '.7f'))
        print("Unidades = Lt(mol*s)^-1 // Lt(mol*min)^-1 \n"
              "El Sistema es de n = 2")
elif option == 2: #Sistema Variable en Fase Gas
    tK = float(input("Temperatura en Kelvin: "))
    rC = float(input("Constante de Gases: "))
    t = float(input("Tiempo: "))
    pAo = float(input("Presión Inicial de A: "))
    cAi = (yA*pAo)/(rC*tK)
    print ("Concentración Inicial: ", cAi, "M")
    while True:
        if eA > 0:
            print ("Se conoce los Grados de Conversión: \n 1. Sí \n 2. No")
            option = int(input("Opción: "))
            if option == 1:
```



```
x_A = float(input("Grado de Conversión: "))
elif option == 2:
    pA = float(input("Presión de A: "))
    x_A = -(pAo-pA)/(eA*pAo)
    print(x_A)
    p_T = pAo*(1+(eA*x_A))
    print(p_T)
else:
    pAo
    c_A = cAi*(1-x_A)
    print("Seleccione el Orden de Reacción \n"
          "1. Orden Cero \n"
          "2. Orden Uno \n"
          "3. Orden Dos \n"
          "4. Orden Tres o Más \n")
    option = int(input("Orden de Reacción: "))
if option == 1:
    k = (cAi/(eA*t))*(math.log(1+(eA*x_A)))
    print("k =", format(k, '.7f'))
    print("Unidades = mol(Lt*s)^-1 // mol(Lt*min)^-1 \n"
          "El Sistema es de n = 0")
elif option == 2:
    k = (1/t)*(math.log(1/(1-x_A)))
    print("k =", format(k, '.7f'))
    print("Unidades = s^-1 / min^-1 \n"
          "El Sistema es de n = 1")
elif option == 3:
    k = (1/(cAi*t))*(((1+eA)*x_A)/(1-x_A)+(eA*(math.log(1-x_A))))
    print("k =", format(k, '.7f'))
    print("Unidades = Lt(mol*s)^-1 // Lt(mol*min)^-1 \n"
          "El Sistema es de n = 2")
```

Ejecución del programa

Para ejecutar el programa se debe realizar lo siguiente:

- Al iniciar la ejecución se muestra un primer menú, en el cual debe seleccionar el sistema de la reacción, es decir, tiene que escribir “uno” si el sistema es de densidad constante o “dos” si el sistema es variable.
- Después de seleccionar el sistema, se despliega un segundo menú en el cual debe definir la fase de la reacción, en el cual, escribir “uno” representa fase líquida o “dos” para fase gas.
- Una vez conociendo el sistema y fase de la reacción, introducir los datos solicitados para una reacción tanto en fase gas como en fase líquido.

Datos para la reacción en fase líquido

- Se desplegará otro menú en el cual debe seleccionar sí o no, si es que se conoce C_{A_0} , si esta no se conoce se introduce el valor de C_A para obtener C_{A_0} ; seguido del valor de X_A y t .

Datos para la reacción en fase gaseosa



- Al seleccionar esta fase, el programa solicitará los siguientes datos: $T, R, t, P_{A_0}, a, r, s, b, y_A$ para calcular Δn y obtener el coeficiente de expansión volumétrico (ε_A), en fase gas se suele calcular la C_{A_0} con la fórmula de gases ideales que es $C_{A_0} = \frac{P_{A_0} y_A}{RT}$, teniendo estos datos se despliega otro menú en el que se ha de ingresar X_A , si se conoce. Si X_A se desconoce, se debe ingresar el dato de la presión de A y de la presión total.
- Teniendo todos los datos solicitados en el programa al ejecutar se procede a seleccionar el orden de reacción supuesto en el menú correspondiente. Se debe escribir uno si es de orden cero, dos si es de orden uno, tres para orden dos y cuatro para un orden n diferente a la unidad en este se solicitará el valor n que se supone.
- Una vez seleccionado el orden se da "enter", para finalizar e imprimir el valor de k y el orden del sistema ($n = X$) en la consola de Spyder.

3. Resultados experimentales

La validación del programa Cinética Química se realizó tomando como referencia problemas reportados en libros de texto enfocados en la cinética de las reacciones químicas tales como Román [2], Smith [3], Valenzuela[4].y Fogler [12]. Adicionalmente el programa se validó con datos experimentales de reacciones de isomerización obtenidos de las publicaciones de Verissimo [13] y Hosseinieh [14]. Para el esquema de validación de cada uno de los casos presentados a continuación , se estimó el error relativo porcentual resultante entre el valor reportado y el valor calculado por el programa y además, para fines de comparación se incluyen los perfiles de concentración reportados y calculados mediante el programa.

Ejercicio 1. En la reacción de pirolisis del dimetiléter, efectuada a 504°C en un reactor intermitente a densidad constante se obtuvieron los siguientes datos experimentales que se encuentran reportados en la Tabla 3. El problema solicita encontrar la expresión cinética para esta reacción [4].

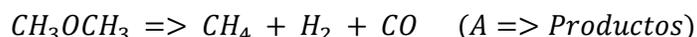


Tabla 3. Datos experimentales de una reacción de sistema constante en fase gas.

<i>Corrida</i>	<i>t (seg)</i>	<i>P (KPa)</i>	<i>X_A</i>
0	0	41.6	0
1	390	54.4	0.1538
2	777	65.1	0.2825
3	1195	74.9	0.4002
4	3155	103.9	0.7488

Se requirió evaluar al coeficiente de expansión volumétrico (ε_A), partiendo de los datos iniciales $t = 0$ s la presión total inicial es $P_0 = 41.6$ KPa

$$\Delta n = [\Sigma \text{Coeficiente de los Productos}] - [\Sigma \text{Coeficiente de los Reactivos}]$$



$$\varepsilon_A = \frac{y_{A_0} \Delta n}{a} = \frac{(1)(3-1)}{1} = 2$$

Al determinar el valor de ε_A , se prosigió a calcular el grado de conversión para cada par de datos experimental reportado. Por lo que para $t = 390 \text{ s}$ y $P = 54.4 \text{ KPa}$:

$$X_A = \frac{P - P_0}{\varepsilon_A P_0} = \frac{P - 41.6}{(2)(41.6)} = \frac{P}{83.2} - 0.5 = \frac{54.4}{83.2} - 0.5 = 0.1538$$

Los valores de X_A obtenidos se encuentran reportados en la Tabla 4. Para el método integral se recomienda suponer el orden acuerdo a la reacción elemental, por lo cual en este caso se parte de un primer orden, por lo tanto se aplica la Ecuación 3.6 en función al X_A , los valores obtenidos se encuentran reportados en la Tabla 4, para el cálculo de la constante de velocidad de reacción para primer orden (k_1) se basa en los datos de t y X_A .

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - X_A} = \frac{1}{390 \text{ s}} \ln \frac{1}{1 - 0.1538} = 4.283 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Al determinar k_1 , también se determinó analíticamente para un segundo orden la constante de velocidad de reacción (k_2) aplicando la Ecuación 3.7, esta ecuación se requiere conocer la concentración inicial del reactivo (C_{A_0}) la cual para dicho caso se determina por medio de la Ecuación de Gases Ideales.

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{P_0 y_{A_0}}{RT} = \frac{(41.6 \text{ KPa})(1)}{\left(0.08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{gmol} \cdot \text{K}}\right) (504^\circ\text{C} + 273.15)\text{K}} \left(\frac{1 \text{ atm}}{101.325 \text{ KPa}}\right) = 6.439 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}}{\text{L}}$$

$$k_2 = \frac{X_A}{C_{A_0} t (1 - X_A)} = \frac{0.1538}{(6.439 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}}{\text{L}})(390 \text{ s})(1 - 0.1538)} = 7.241 \times 10^{-2} \frac{\text{L}}{\text{gmol} \cdot \text{s}}$$

La determinación analítica para la obtención de datos cinéticos con el método integral conlleva una serie de iteraciones hasta que el valor de la constante de velocidad de reacción no presente una diferencia significativa; el procedimiento anterior se realizó para determinar k_1 y k_2 analíticamente para cada par de datos experimentales reportados.

En este caso para el sistema constante en fase gas, el programa determina valores como ε_A , C_{A_0} , C_A , X_A y k al orden que se desee suponer, en la Fig.2 se muestra el programa corrido para determinar en un solo escenario el primer orden y segundo orden.

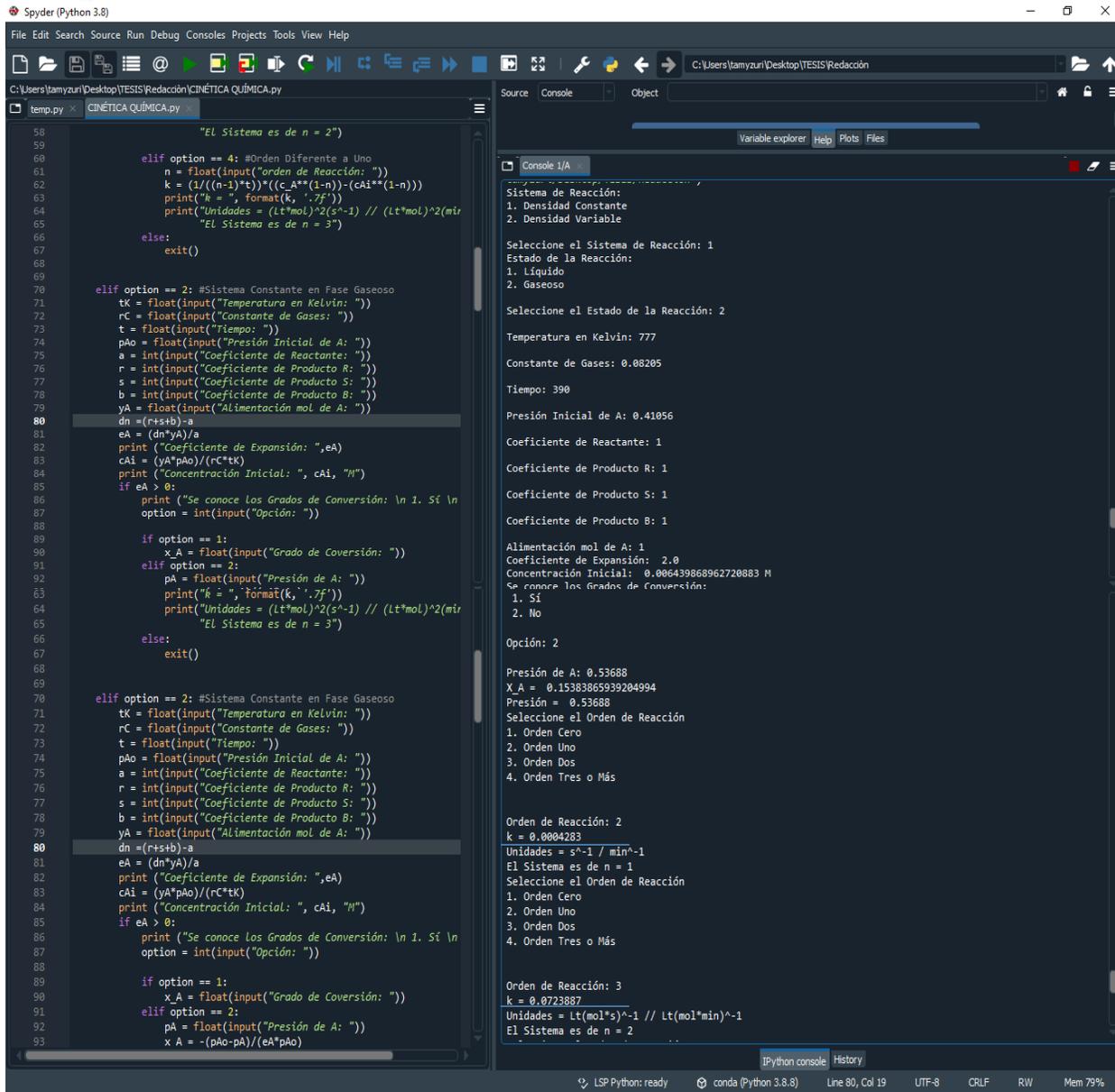


Fig. 2. Datos Introducidos ($T, R, t, P_{A0}, a, r, s, b, y_{A0}$ y X_A si se conoce, o se procede a calcular introduciendo un dato más que es P_A mostrando como resultado ϵ_A, C_{A0}, C_A seguido de la selección del orden supuesto en el caso para determinar primer y segundo orden en una sola corrida; Primera Corrida.

En el programa se llevaron a cabo 4 escenarios en el cual se calculo k_1 y k_2 , los valores obtenidos de cada escenario se encuentran reportados en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados reportados del caso a resolver vs Resultados obtenidos en el programa.

	Resultados reportados	Resultados del Programa
Corrida	$k_1(s^{-1})$	$k_2\left(\frac{L}{gmol * s}\right)$
	$k_1(s^{-1})$	$k_2\left(\frac{L}{gmol * s}\right)$



1	4.283E-4	7.241E-2	4.283E-4	7.241E-2
2	4.272E-4	7.868E-2	4.272E-4	7.868E-2
3	4.278E-4	8.673E-2	4.278E-4	8.673E-2
4	4.370E-4	10.674E-2	4.379E-4	14.674E-2
<i>k Prom.</i>	4.30E-4	8.61E-2	4.30E-4	9.61E-2

La solución general del problema indica que la reacción es de primer orden debido a que los valores estimados no presentan variación significativa, por lo cual el valor de la constante de velocidad es de:

$$k = 4.3 \times 10^{-4} (\text{seg})^{-1}$$

Por lo tanto, la ecuación cinética queda representada de la siguiente forma:

$$-r_A = 4.3 \times 10^{-4} (\text{seg})^{-1} C_A$$

Como se mencionó al inicio, el esquema de validación es en base al error relativo porcentual, el cual ayuda a determinar la aproximación entre cada valor numérico. En la Tabla 5 se encuentra reportado el error relativo porcentual

Tabla 5. Error relativo porcentual absoluto.

Corrida	k_1 (%)	k_2 (%)
1	0.00	4.42E-03
2	0.00	3.43E-03
3	0.00	3.00E-03
4	2.06E-1	3.74E+01
<i>k Prom.</i>	5.23E-02	1.16E+01

Con el error relativo porcentual se llegó a la conclusión de que el programa es eficiente, los valores de velocidad de reacción obtenidos en el programa son muy próximos a los reportados en la literatura, el error relativo porcentual muestra un valor menor de 0.2%.

En la Fig. 4 se presentan las concentraciones reportadas a cuatro diferentes tiempos y el perfil de concentración obtenido con los datos del programa para el intervalo de tiempo comprendido entre 500 y 3000 s. Se observa una alta correspondencia entre los datos experimentales y los resultados del programa.

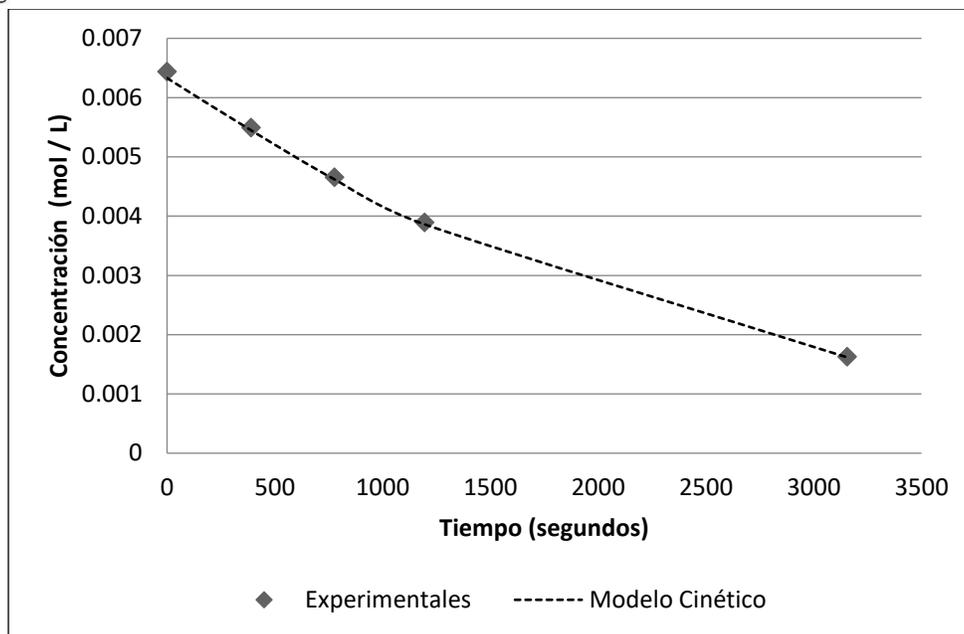


Fig. 4. Reacción de pirolisis del dimetiléter efectuada a 504°C.

Ejercicio 2. Sistema Constante Fase Gaseoso

En un reactor intermitente, que opera a 200 °C y 1 atm de presión inicial, se lleva a cabo la reacción $A \rightarrow 2R$ en fase gas y a volumen constante. Se realizó un experimento alimentando al reactor 50% del reactivo A y 50% de inertes, los datos obtenidos se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Datos experimentales del Ejercicio 2.

<i>Corrida</i>	<i>t (min)</i>	<i>P_T (psia)</i>	<i>X_A</i>
1	5	15.53	0.1129
2	15	16.72	0.2748
3	30	17.93	0.4394
4	50	18.81	0.4993
5	80	19.65	0.6734

Con los datos experimentales obtenidos se determinó de forma analítica los valores reportados por la bibliografía [3], al tener la estimación de los valores de la k para diferentes órdenes supuestos en diferentes tiempos a ciertas condiciones, contando con dichos datos y conociendo el tipo de sistema se procedió a hacer uso del programa para estimar el valor de la k para cada escenario (se llevaron a cabo 5 escenarios en el cual en cada uno se obtuvieron dos valores de k con el mismo par de datos), los resultados obtenidos en el programa se encuentran reportados en la Tabla 6.



Tabla 6. Resultados reportados del problema a resolver Smith [3] vs resultados obtenidos en el programa.

Resultados Analíticos			Resultados en el Programa	
Corrida	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2\left(\frac{L}{\text{mol} * \text{min}}\right)$	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2\left(\frac{L}{\text{mol} * \text{min}}\right)$
1	2.397E-2	1.9762	2.410E-2	1.98835
2	2.142E-2	1.9611	2.148E-2	1.96792
3	1.929E-2	2.0284	1.934E-2	2.03460
4	1.729E-2	1.9352	1.641E-2	1.97551
5	1.399E-2	2.0011	1.402E-2	2.00849
k Prom.	1.92E-2	1.987	1.91E-2	1.99

Como resultado se tiene que, la reacción es de segundo orden, así que la reacción es no elemental; sus resultados no presentan una tendencia significativa, por lo cual se determina que el valor de la constante de velocidad de reacción es de:

$$k = 1.98 \left(\frac{L}{\text{mol} * \text{min}} \right)$$

Por lo tanto, la ecuación cinética queda de la siguiente forma:

$$-r_A = 1.98 \left(\frac{L}{\text{mol} * \text{min}} \right) C_A^2$$

Los datos estimados en el programa no muestran una variación significativa con los datos reportados en la bibliografía, para conocer la aproximación de los valores estimados se aplicó como herramienta el error relativo porcentual, los porcentajes obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7. Error relativo porcentual del ejercicio 2.

Corrida	k_1 (%)	k_2 (%)
1	0.000	0.612
2	0.000	0.347
3	0.052	0.306
4	5.147	2.083
5	0.071	0.365
k Prom.	0.908	0.734



Como se puede apreciar en la Tabla 7, el error relativo porcentual en su mayor parte presenta valores menores del 1.0%. No obstante, en este caso se presentan 2 casos con valores mayores de 2% y 5% por lo cual tiene una variación significativa en el ajuste del programa, esto puede atribuirse al uso de todas las decimales del programa mientras que de forma analítica se restringe a una cierta cantidad de cifras significativas.

En la Fig. 5 se presentan las concentraciones reportadas y las obtenidas con el programa, se puede observar que en el tiempo de 50 min la concentración experimental reportada es ligeramente mayor que el dato calculado sin embargo, el resto de los datos experimentales de concentración muestran una alta correspondencia con el cálculo en Phytion.

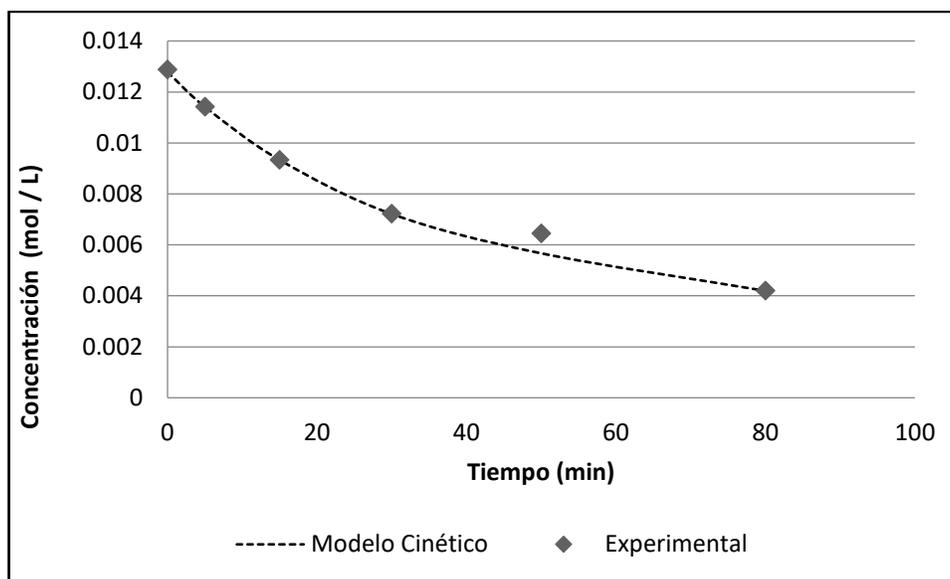


Fig. 5. Comparación entre concentraciones y el modelo cinético del Ejercicio 2

Ejercicio 3. Sistema Variable Fase Gaseoso

Determinar el modelo cinético de la reacción a densidad variable presentada.

En la siguiente Tabla 8 se muestran los datos experimentales para efectuar la siguiente reacción de descomposición $A \Rightarrow R + S$. El reactivo A se prepara bajo refrigeración y se introduce en un capilar delgado que actúa como recipiente de reacción. Este recipiente se introduce rápidamente en un baño de agua hirviendo. Durante el manejo no hay reacción. Al realizar la experimentación se tomaron lecturas. Adicionalmente se dispone de la información de la Tabla 8.

Estequiometría de la reacción: $A \Rightarrow R + S$

Durante la reacción, la presión total se mantiene constante, y es igual a la presión atmosférica más la presión ejercida por el mercurio:

$$P = P_{atm} + 1000 \text{ mmHg} = 1760 \text{ mmHg}$$

Como el recipiente de reacción está sumergido en un baño de agua hirviendo la temperatura es:

$$T = 100 \text{ }^\circ\text{C} + 273.15 = 373.15 \text{ K}$$



Tabla 8. Datos experimentales del ejercicio 3.

<i>Corrida</i>	<i>Tiempo (min)</i>	X_A
1	0.5	0.2979
2	1.5	0.5319
3	2.0	0.5957
4	4.0	0.7234
5	6.0	0.7872

Con los datos experimentales obtenidos se determinó de forma analítica los valores reportados por la bibliografía [4], al tener la estimación de los valores de la k para diferente suposición de orden a diferentes tiempos a ciertas condiciones se procedió a hacer uso del programa para estimar el valor de la k para cada escenario (5 corridas), los resultados obtenidos en el programa se encuentran reportados en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados reportados del problema a resolver [3] vs Resultados obtenidos en el programa.

<i>Corrida</i>	Resultados Analíticos		Resultados en el Programas	
	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2\left(\frac{L}{\text{mol} * \text{min}}\right)$	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2\left(\frac{L}{\text{mol} * \text{min}}\right)$
1	0.7074	13.087	0.70736	13.0866
2	0.5060	13.341	0.50605	13.3401
3	0.4528	13.495	0.45280	13.4935
4	0.3213	13.042	0.32130	13.0407
5	0.2579	12.894	0.25790	12.8928
<i>k Prom.</i>	0.4491	13.1718	0.4491	13.171

Como resultado se tiene que, la reacción es de segundo orden, así que la reacción es no elemental; sus resultados no presentan una tendencia significativa, por lo cual se determina que el valor de la constante de velocidad de reacción es de:

$$k = 13.171 \left(\frac{L}{\text{mol} * \text{min}} \right)$$

Por lo tanto, la ecuación cinética queda de la siguiente forma:

$$-r_A = 13.171 \left(\frac{L}{\text{mol} * \text{min}} \right) C_A^2$$

Los datos estimados en el programa no muestran una variación significativa con los datos de la bibliografía, para conocer el error de los valores estimados se aplicó como herramienta el error relativo porcentual, los porcentajes obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 10.



Tabla 10. Error relativo porcentual del Ejercicio 3.

Corrida	k_1 (%)	k_2 (%)
1	0.0058	0.0033
2	0.0097	0.0067
3	0.0002	0.0114
4	0.0013	0.0097
5	0.0002	0.0090
k Prom.	0.0001	0.0080

Como se puede apreciar en la Tabla 10, el error relativo porcentual en los escenarios es menor del 0.01%, el cual demuestra bien ajuste del programa y con un rendimiento eficiente para la estimación de datos cinéticos, y es más rápido por medio del programa en lugar de realizarlo de forma analítica optimizando gran parte del tiempo.

En la Fig.6 se presentan las concentraciones reportadas y las obtenidas con el programa. No se observa diferencia significativa entre los datos reportados y los que fueron determinados por el programa

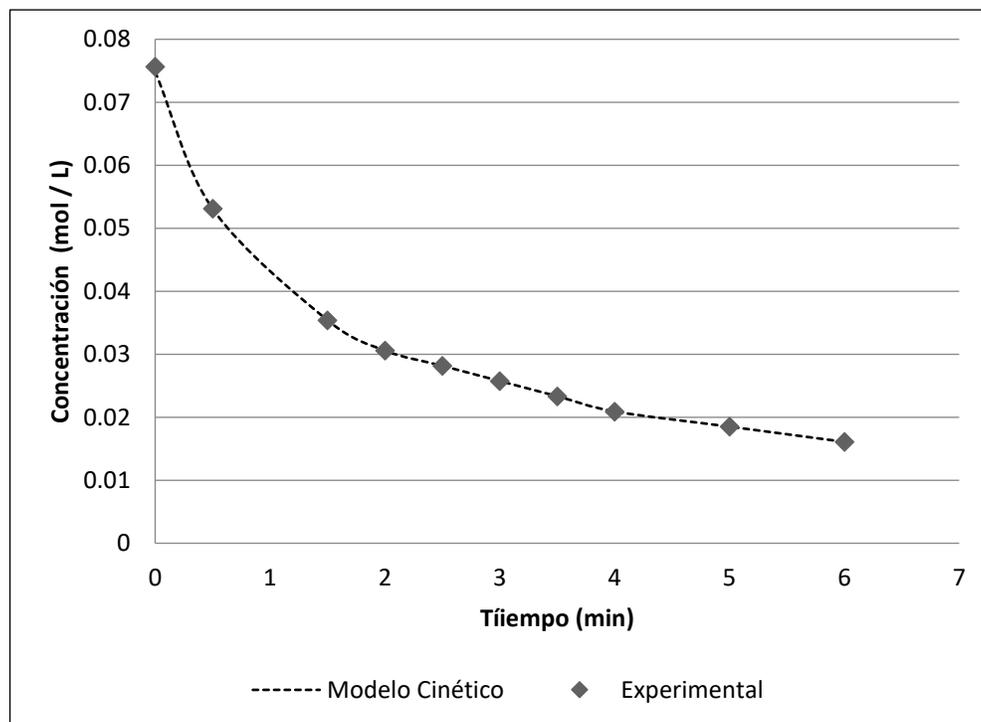


Fig. 6. Comparación entre concentraciones y el modelo cinético del sistema Variable Fase Gaseoso

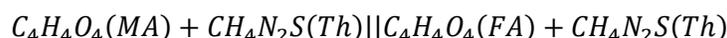


Ejercicio 4. Isomerización de ácido maleico a ácido fumárico

Se llevó a cabo la isomerización de ácido maleico (MA) a ácido fumárico (FA) catalizada al 10% por tiourea. El experimento se realizó en un reactor isotérmico automatizado con agitación, usando metanol como disolvente para asegurar un sistema homogéneo de igual forma evitando una posible reacción de hidratación paralela al ácido málico [13].

Las condiciones iniciales de dicha reacción se llevan a cabo en temperaturas de 30-130 °C, una presión aproximada de 15.5 bar. El experimento parte de una concentración de 0.502 mol/L y una temperatura de 40 °C, teniendo un orden de reacción de 0.99.

La isomerización de MA a FA catalizada por tiourea está representada de la siguiente forma:



En la Fig.7 se muestran las concentraciones reportadas y la cinética determinada en el programa para el ejercicio 4. El cálculo de datos en Phyton es factible debido a que los valores de las concentraciones son prácticamente los mismos que los datos reportados.

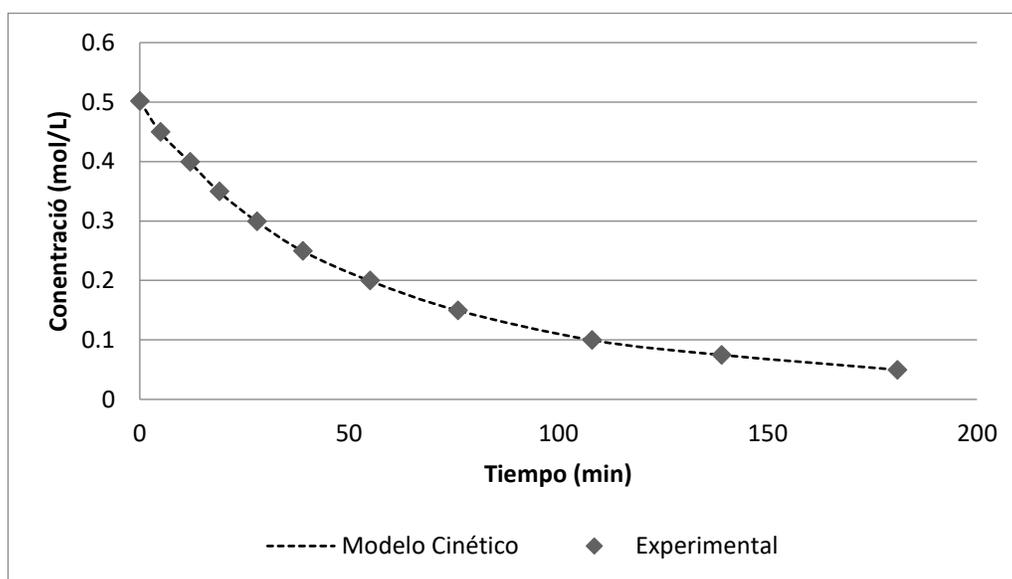


Fig. 7. Comparación entre concentraciones y el modelo cinético de reacción de isomerización de MA a FA.

Ejercicio 5. Sistema Constante Fase Líquido

La reacción fase líquida $2A \rightarrow 3R + S$ se llevó a cabo a 36°C en un reactor intermitente con $C_{A0} = 0.2 \text{ mol/L}$. Los resultados experimentales se encuentran reportados en la Tabla 11, que fueron:

Tabla 11. Datos experimentales del Ejercicio 5.

Corrida	Tiempo (h)	X_A
---------	------------	-------



1	0.5	0.095
2	1.5	0.225
3	3.0	0.345
4	4.0	0.4
5	7.0	0.505
6	13.0	0.615

Con los datos experimentales obtenidos, se determinó de forma analítica los valores reportados por la bibliografía [2], al tener la estimación de los valores de la k para diferente suposición de orden a diferentes tiempos a ciertas condiciones, se procedió a hacer uso del programa para estimar el valor de la k para cada escenario, los resultados obtenidos en el programa se encuentran reportados en la Tabla 12.

Tabla 12. Resultados reportados del problema a resolver del libro de Román [2] vs Resultados obtenidos en el programa.

Corrida	Resultados Analíticos			Resultados del Programa		
	$k_1(h^{-1})$	$k_2\left(\frac{L}{mol * h}\right)$	$k_3\left(\frac{L^2}{mol^2 h}\right)$	$k_1(h^{-1})$	$k_2\left(\frac{L}{mol * h}\right)$	$k_3\left(\frac{L^2}{mol^2 h}\right)$
1	0.1996	1.0497	5.5241	0.19964	1.04972	5.52410
2	0.1699	0.9677	5.5411	0.16993	0.96774	5.54110
3	0.1410	0.8778	5.5452	0.14104	0.87786	5.54528
4	0.1277	0.8333	5.5555	0.12771	0.83333	5.55556
5	0.1005	0.7287	5.5021	0.10005	0.72872	5.50217
6	0.0734	0.6144	5.5255	0.07342	0.61439	5.52548
k Prom.	0.1354	0.8453	5.5322	0.13530	0.84529	5.53228

Como resultado se tiene que, la reacción es de tercer orden, sus estimaciones no presentan una diferencia significativa, por lo cual se determina que el valor de la constante de velocidad de reacción es de:

$$k = 5.5322 \frac{L^2}{mol^2 h}$$

Por lo tanto, la ecuación cinética queda de la siguiente forma:

$$-r_A = 5.5322 \frac{L^2}{mol^2 h} C_A^3$$

Los datos estimados en el programa no muestran una variación significativa con los datos de la bibliografía, para conocer el error de los valores estimados se aplicó como herramienta el error relativo porcentual, los porcentajes obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 13.



Tabla 13. Error relativo porcentual del Ejercicio 5.

Corrida	k_1 (%)	k_2 (%)	k_3 (%)
1	0.0204	0.0023	2.1723E-05
2	0.0166	0.0043	5.4141E-05
3	0.0284	0.0071	0.0014
4	0.0050	0.0040	0.0010
5	0.4521	0.0022	0.0013
6	0.0327	0.0023	0.0003
<i>k</i> Prom.	0.0739	0.0012	0.0014

El error relativo porcentual en los escenarios es menor del 0.5%, lo cual demuestra el programa permite la estimación de datos cinéticos en un periodo de tiempo relativamente corto.

5. Conclusiones

El programa desarrollado facilita el cálculo de la constante de velocidad por el método integral suponiendo desde un orden cero a orden n , partiendo de una reacción elemental, por lo cual, se reduce el tiempo de solución de problemas de cinética química para reacciones homogéneas del tipo $aA \rightarrow \text{Productos}$ en reactores intermitentes.

En las pruebas realizadas se demostró que el programa es eficaz y eficiente de acuerdo con los resultados obtenidos en comparación a los que se encuentran reportados en la literatura, y los valores obtenidos se evaluaron por medio del error relativo porcentual para conocer la precisión.

En las pruebas realizadas, se demostró que los datos cinéticos obtenidos con el programa muestran una alta correspondencia con datos reportados en la literatura. Se encontró que, para la constante de velocidad el intervalo de error relativo porcentual entre los valores calculado y reportado es de entre 0.0004 % y 1.16 %.

A través del uso del programa, el tiempo de obtención de los datos se reduce alrededor del 95% en comparación con el proceso analítico. Python es un lenguaje de programación altamente eficiente para el desarrollo de programas y se puede aplicar en el área de química.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo a la Unidad Académica Profesional Acolman de la Universidad Autónoma del Estado de México.

7. Referencias

- [1] González, & G., J. (1999). Cinética Química Aplicada. Síntesis.
- [2] Ramírez, L. R. (2014). Diseño de Reactores Homogéneos. México: CENGAGE Learning.
- [3] Smith, J. M. (1984). Ingeniería de la Cinética Química. México: McGraw Hill.
- [4] Valenzuela, M. J. (2002). Cinética Química para Sistemas Homogéneos. México: Instituto Politécnico Nacional.



- [5] Camacho, C., Niño, Z., & Pérez, S. (2002). Desarrollo de un módulo de cálculo para la simulación dinámica de un reactor químico por cargas compatible con el programa SimdinUC. INGENIERÍA UC, 9(1).
- [6] Caravaca, G. M. (2015). El Software SIMKINET: Una Herramienta de Uso Sencillo para Resolver Ecuaciones Diferenciales Asociadas a un Esquema Cinético Químico. RIDHyC, 2, 73-88.
- [7] Forigua, R. C. (2015). Desarrollo software de un módulo de cinética química en fase gaseosa para simulación 3D de motores de combustión interna. Bogotá, Colombia: Facultad de Ingeniería, Departamento de ingeniería Mecánica y Mecatrónica.
- [8] Leal, J., E, J., & Medina Valtierra, J. (Diciembre de 2000). "SIMULEX". Simulador en Excel para Cinética Química Homogénea. Conciencia Tecnológica, 15.
- [9] Luna, J. C. (2017). En Optimizar Variables de un Reactor, para deposición de Vapores Químicos Metálicos (CVD), Mediante un Simulador Comercial. Arequipa.
- [10] Nuñez, O. C. (2011). Comportamiento Dinámico de la Saponificación del Acetato de Etilo en un Reactor de Tanque con Reacción Continua.
- [11] Peña, T. E., Pérez, R. A., Miranda, J. A., & Sánchez, L. J. (2008). Modelado de un reactor químico tipo CSTR y evaluación del control predictivo aplicando Matlab-Simulink. INGENIERIA UC., 15(3), 97-112.
- [12] Fogler, H. (2008). Elementos de Ingenierías de las Reacciones Químicas. México: Pearson Educat
- [13] Verissimo L., V., Pacheco O., R., & Ottonio O., V. (14 de Mayo de 2020). Kinectic modelling of maleic acid isomerization to fumaric acid catalyzed by thiourea determined by attenuated total reflectance Fourier-transform infrared (ATR/FT-IR) spectroscopy. (I. d. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ed.) Organic process research & development.