Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Química

Cinética y Catálisis

Determinación de Parámetros Cinéticos (Energía Cinética, Factor de Frecuencia y Coeficiente cinético de velocidad de reacción) utilizando el software comercial Comsol Multiphyscs ®.

Elaborado por: Dr. Armando Ramírez Serrano

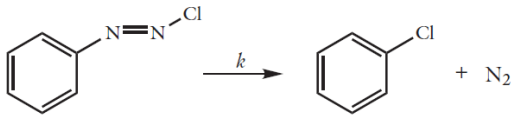
Fecha: Julio, 2018.

Caso de Estudio

Este ejemplo muestra cómo se puede evaluar los parámetros cinéticos de una reacción química de primer orden con base en datos experimentales utilizando el módulo de Optimización en Comsol Multiphysics.

Definición del modelo

La reacción de descomposición del cloro de diazonio de benceno a cloruro de benceno y nitrógeno:



La reacción es de primero orden: $r = kC_{PhN2Cl}$

Donde la temperatura es función del coeficiente de velocidad de reacción.

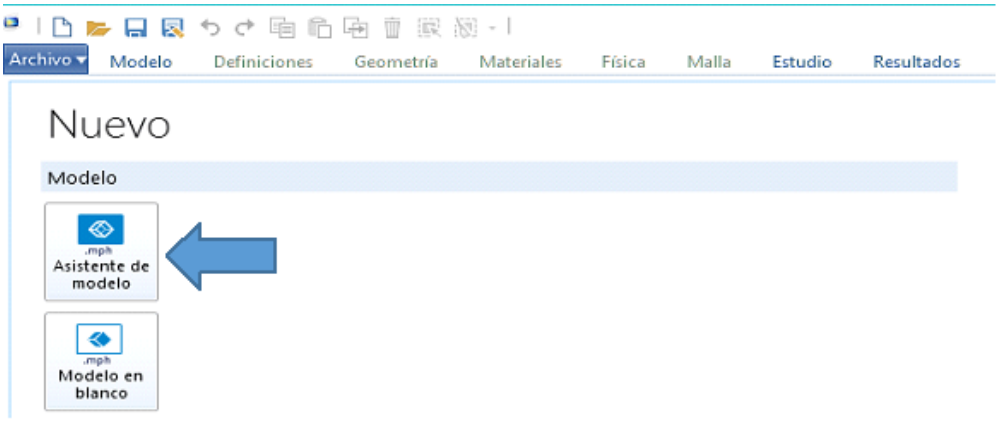
$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}}$$

Donde A es el factor de frecuencia y E es la energía de activación.

El modelo de optimización ofrece los mejores resultados de A y E con base a experimentos a diferentes temperaturas realizadas en un reactor por lotes. La concentración del cloruro de diazonio de benceno se monitoreó como función del tiempo a la temperatura: $T = 313\ K, 319\ K, 323\ K, 328\ K\ y\ 333\ K$.

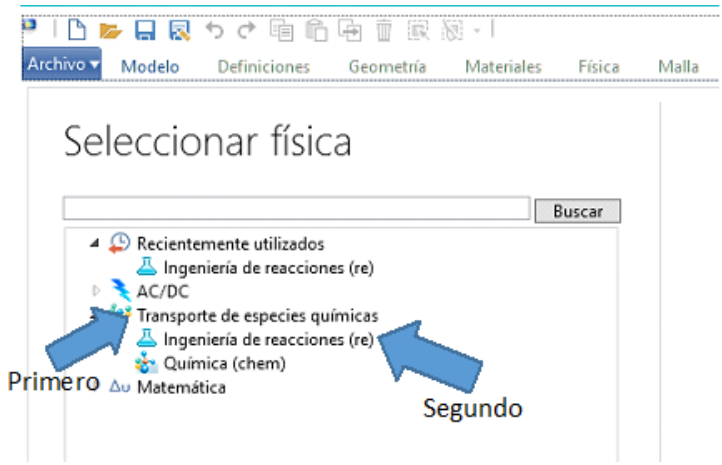
Instrucciones para el modelado en Comsol Multiphysics ®

1. Abrir el programa Comsol Multiphysics. Del menú de archivos, elegir **Asistente de modelo**.

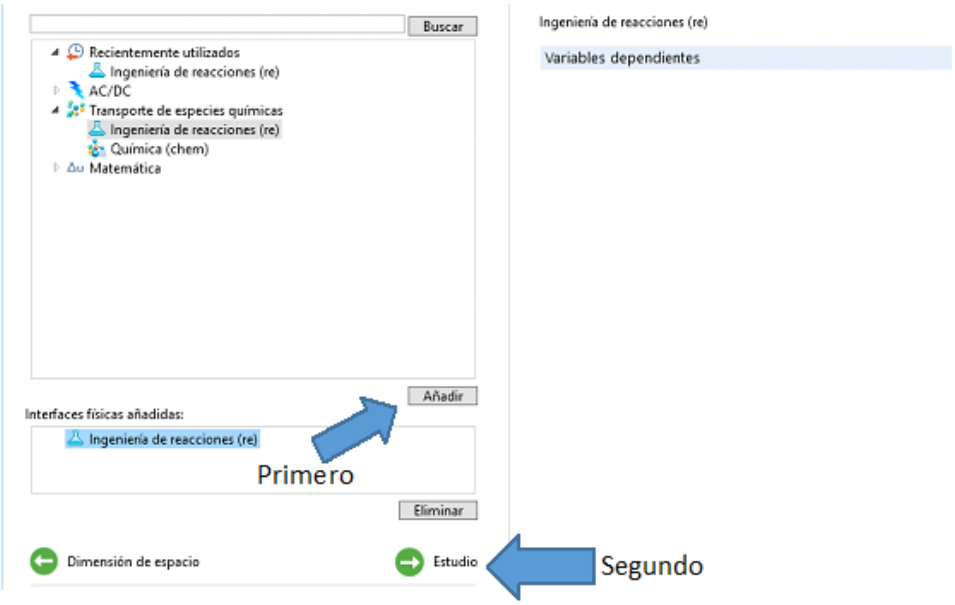


2. En la ventana de Asistente de modelo, elegir la dimensión espacial **OD.**

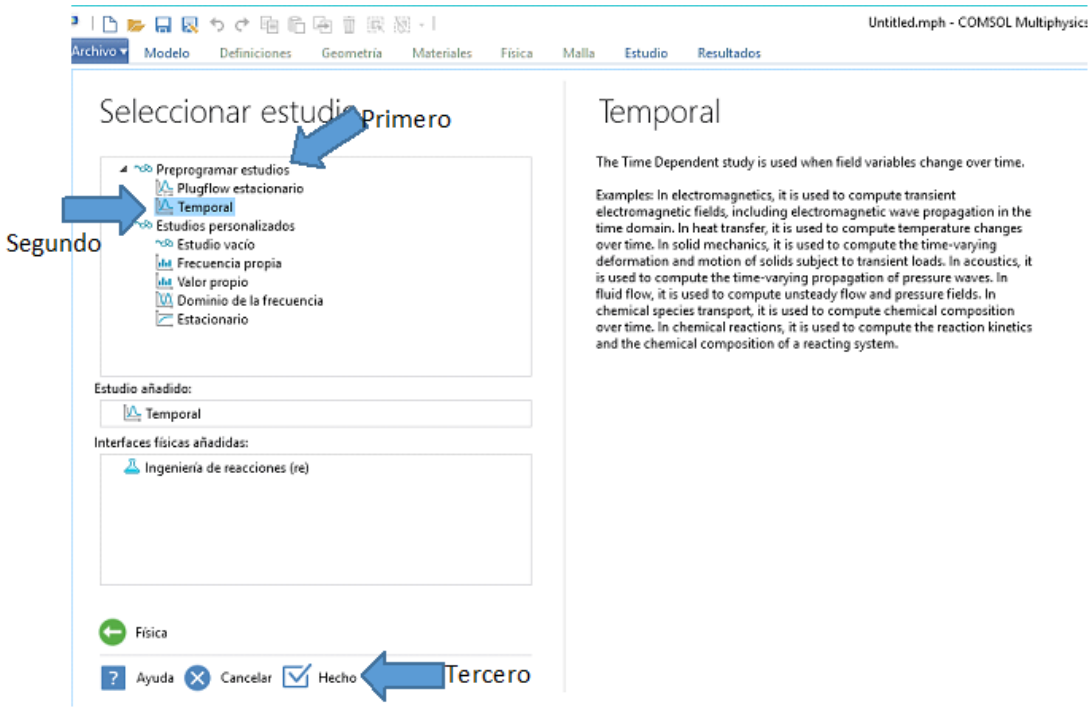
3. En la opción de Seleccionar física, elegir **Transporte de especies químicas > ingeniería de reacciones.**



4. Hacer clic en **Añadir** y posteriormente en **Estudio**.



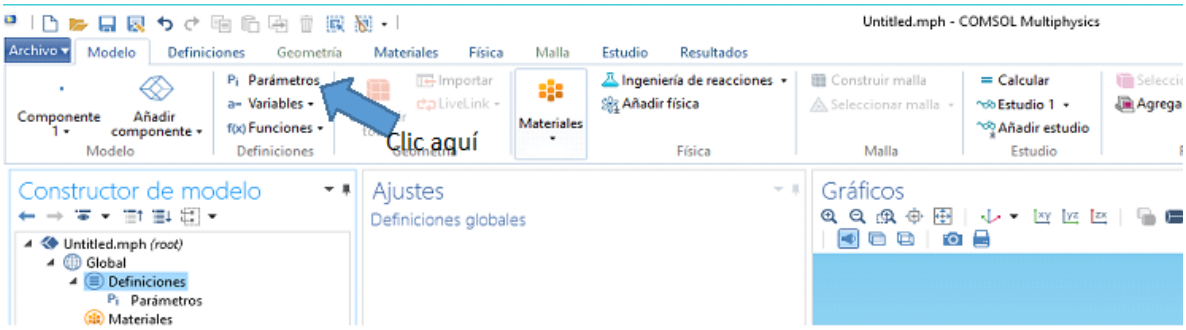
5. En la opción de Seleccionar estudio, elegir **programar estudios > Temporal**. Una vez terminado, hacer clic en **Hecho**.



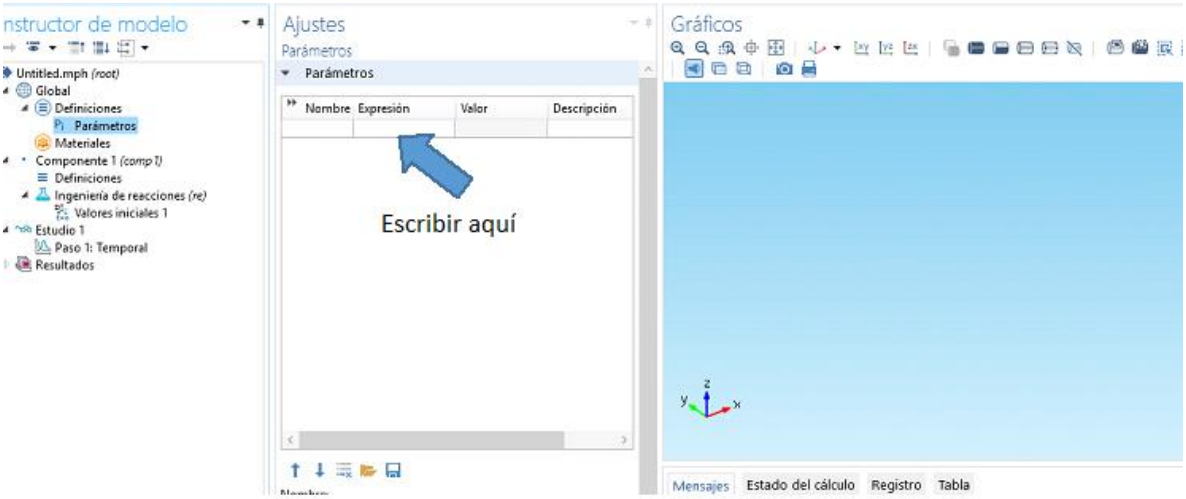
Definiciones globales

Parámetros

6. En la barra de herramientas principal, hacer clic en **Parámetros**.



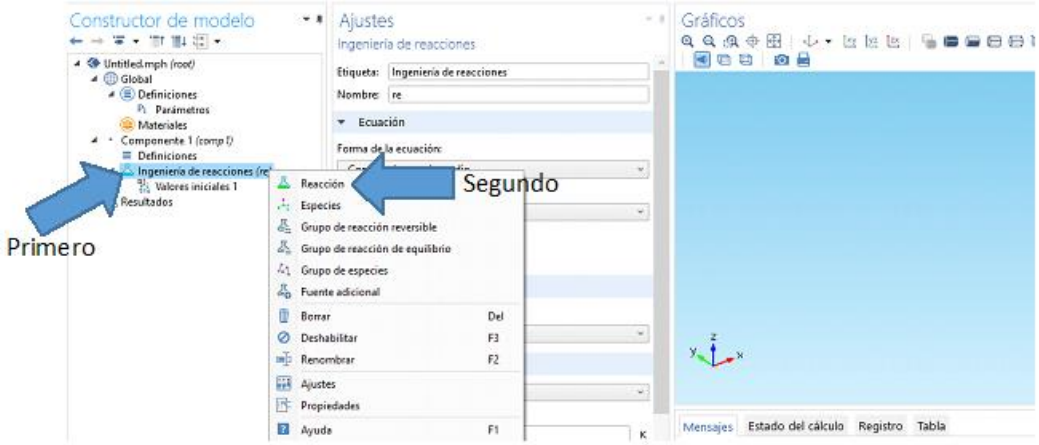
7. En la ventana de ajustes para Parámetros, localizar la sección con el mismo nombre y en la tabla que aparece, introducir los siguientes datos:



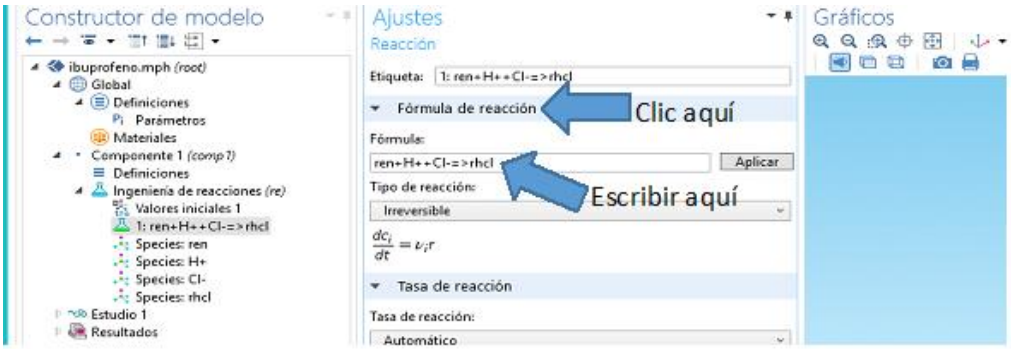
Name	Expression	Value	Description
T_iso	313[K]	313 K	Temperature
c_init_PhN2Cl	1000[mol/m^3]	1000 mol/m³	Initial concentration PhN2Cl

Ingeniería de la reacción
Reacción 1

8. En la barra de herramientas **Ingeniería de la reacción**, hacer clic en la opción **Reacción**.

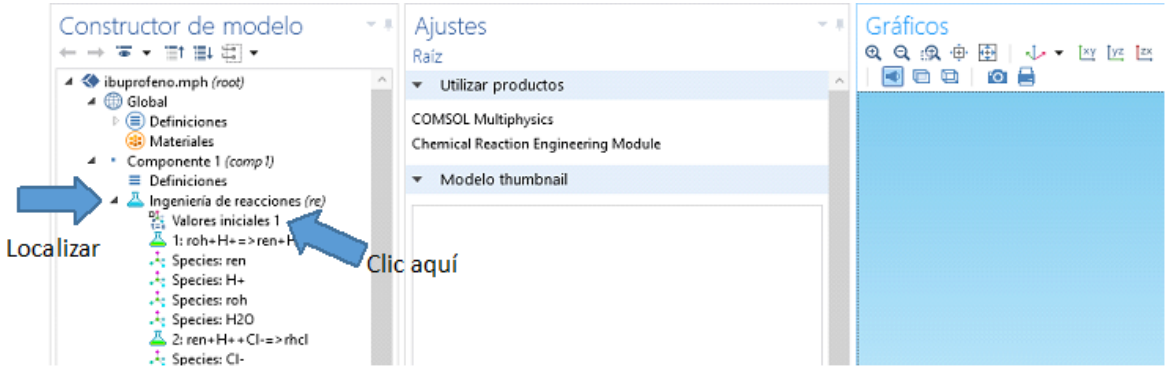


9. En la ventana de ajustes para Reacción, localizar la sección **Fórmula de reacción**. En el campo de texto, escribir $PhN_2Cl=>PhCl+N_2$.

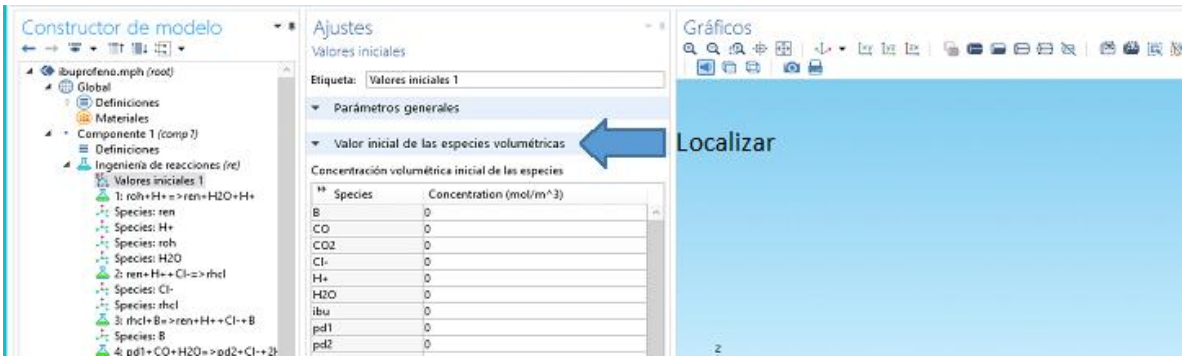


Valores iniciales 1

10. En la ventana de Constructor de modelo, bajo el Componente 1 > Ingeniería de la reacción, hacer clic en **Valores iniciales 1**.



11. En la ventana de ajustes de la sección anterior, localizar la opción **valor inicial de las especies volumétricas**. En la tabla que aparece, introducir los siguientes datos.

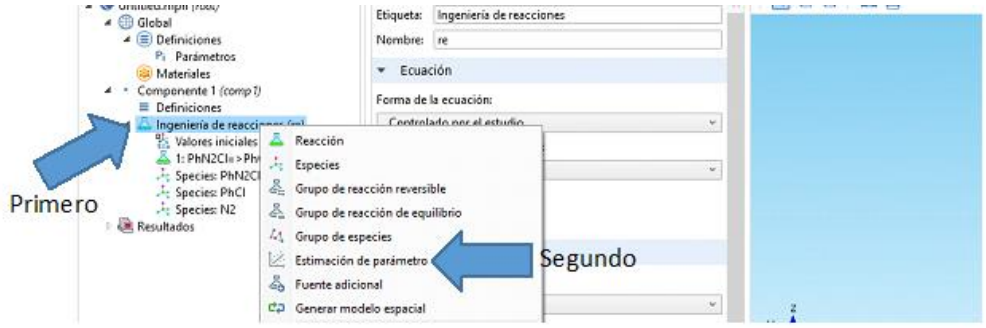


Species	Concentration (mol/m^3)
PhN2Cl	c_init_PhN2Cl

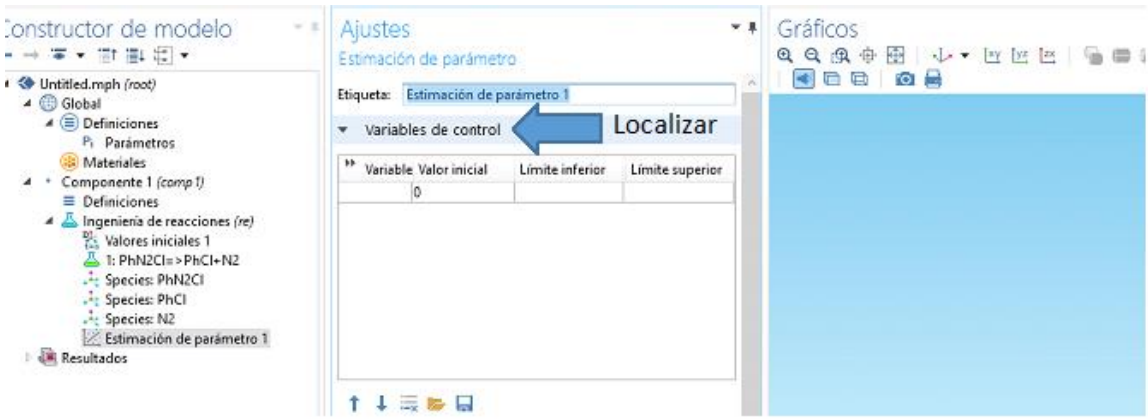
Estimación de parámetros 1

Se tiene que agregar una estimación de parámetros, para definirlos y ajustar valores iniciales.

12. En la barra de herramientas de Ingeniería de reacciones, hacer clic en **Estimación de parámetro.**



13. En la ventana de ajustes de esta sección, localizar la sección **Variables de control**.



14. En la tabla que aparece, introducir los siguientes valores

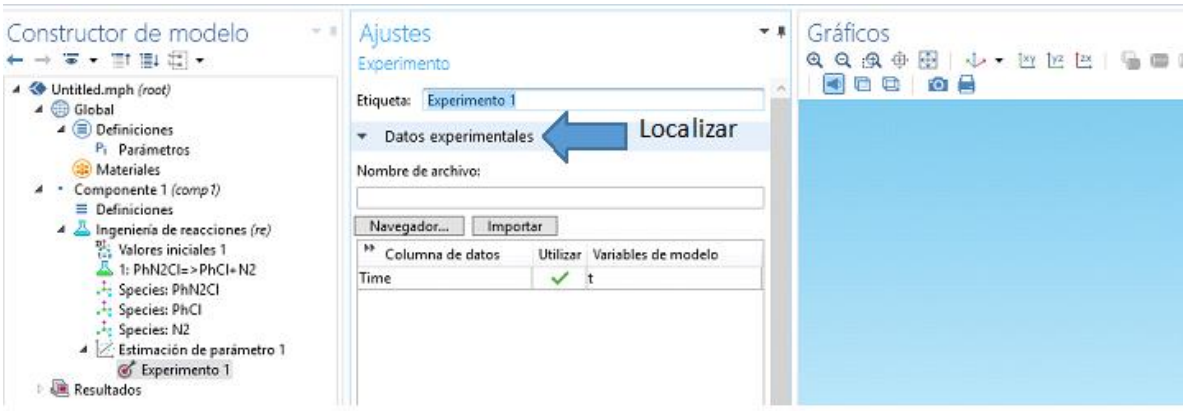
Variable	Initial value	Lower bound	Upper bound
Aex	49		
E	150e3[J/mol]		

Experimento 1

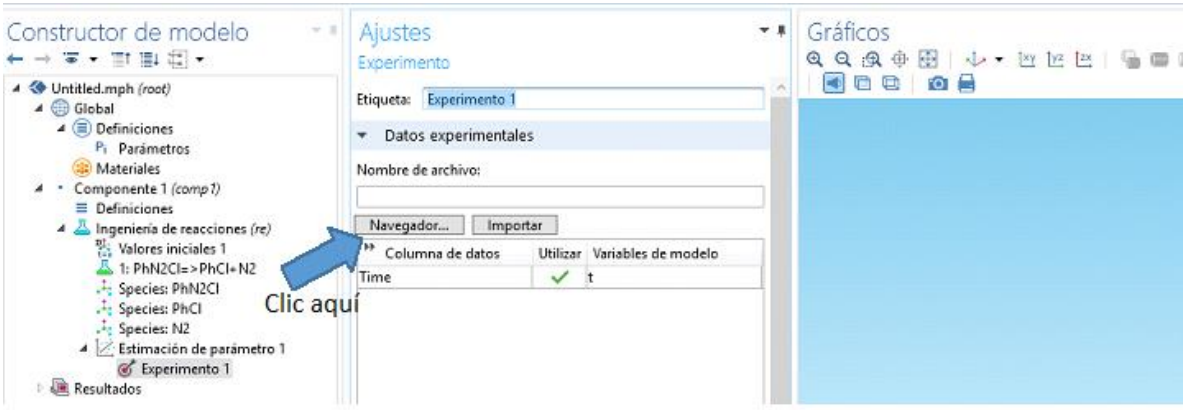
Se crearán distintos experimentos para recolectar datos a distintas temperaturas.

15. En la barra de herramientas de Ingeniería de la reacción, hacer clic en **Atributos** y elegir la opción **Experimento**.

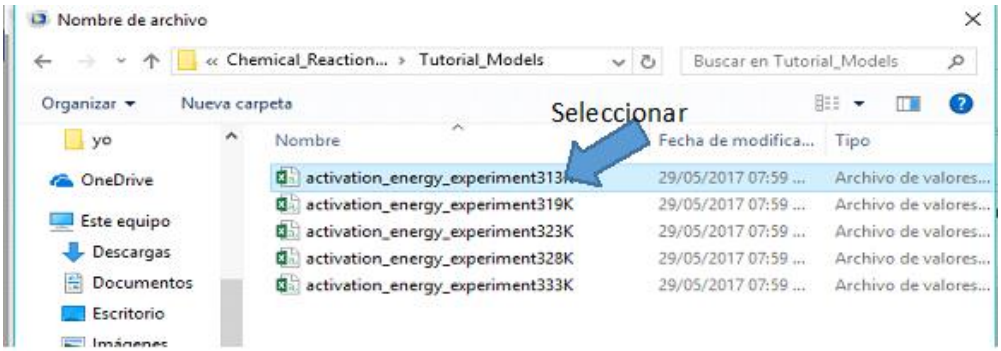
16. En la ventana de ajustes de Experimento, localizar la sección **Datos experimentales**.



17. Hacer clic en **Navegador**.



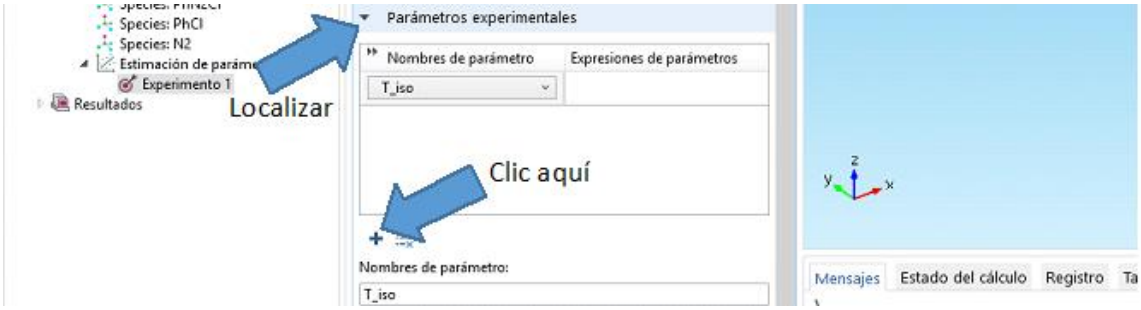
18. En la biblioteca de archivos, elegir el de nombre **activation_energy_experiment313K.csv** y hacer clic en **Abrir**.



19. En la tabla, introducir los siguientes datos.

Data column	Use	Model variables
conc_PhN2Cl_313K	√	c_PhN2Cl

-Localizar la sección **Parámetros experimentales**. Hacer clic en **Añadir**.

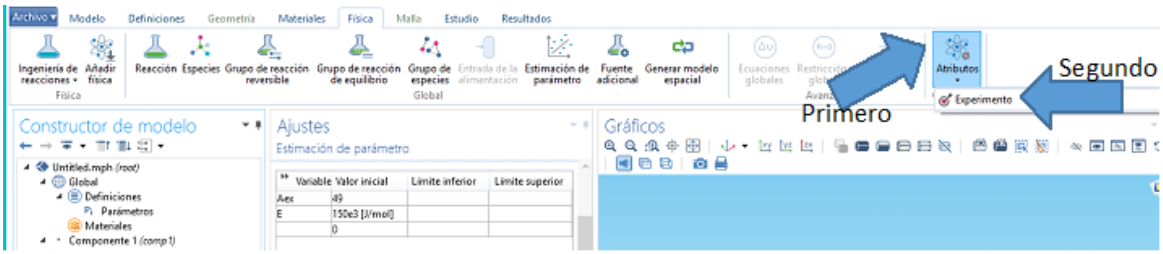


20. En la tabla, introducir los siguientes datos:

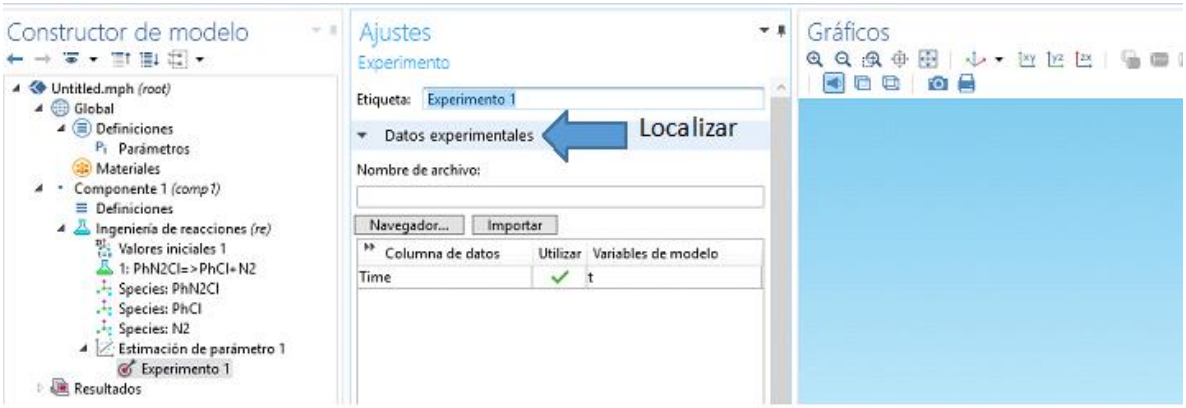
Parameter names	Parameter expressions
T_iso	313

Experimento 2

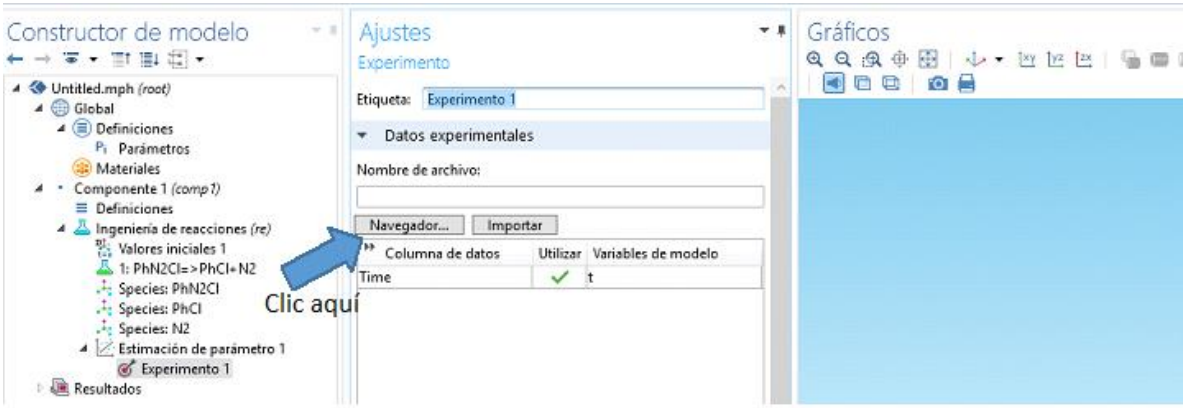
21. En la barra de herramientas de Ingeniería de la reacción, hacer clic en **Atributos** y elegir la opción **Experimento**.



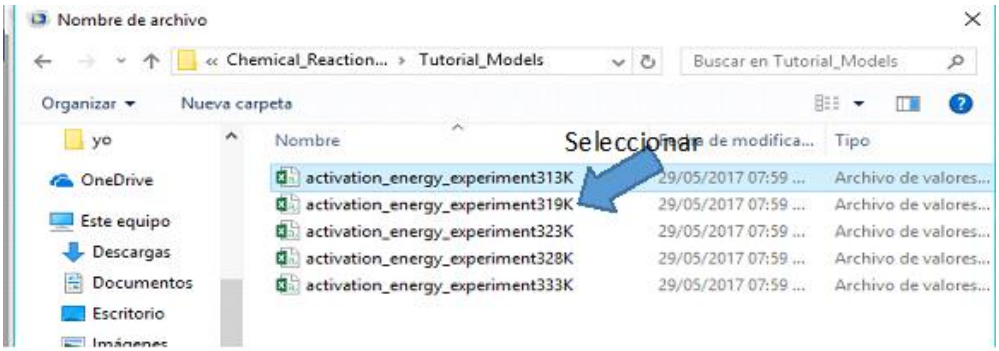
22. En la ventana de ajustes de Experimento, localizar la sección **Datos experimentales**.



23. Hacer clic en **Navegador**.



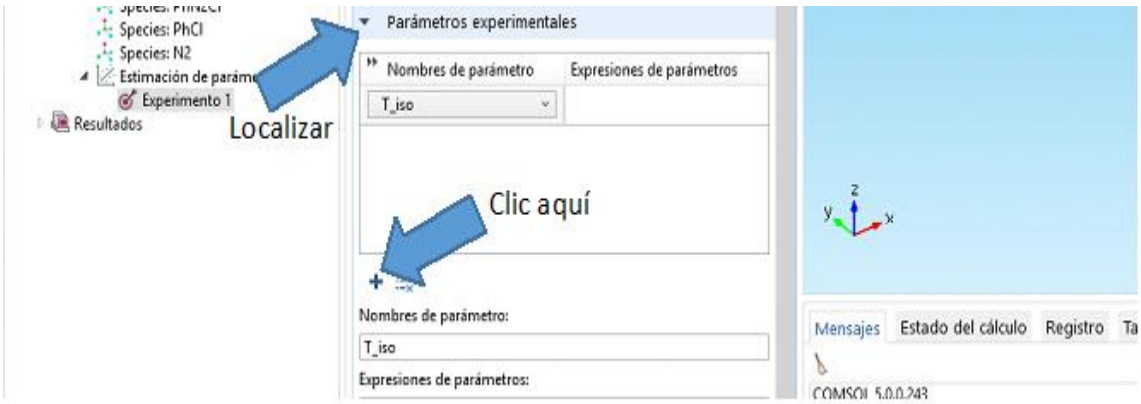
24. En la biblioteca de archivos, elegir el de nombre **activation_energy_experiment319K.csv** y hacer clic en **Abrir**.



25.En la tabla, introducir los siguientes datos.

Data column	Use	Model variables
conc_PhN2Cl_319K	√	c_PhN2Cl

26.Localizar la sección **Parámetros experimentales**. Hacer clic en **Añadir**.



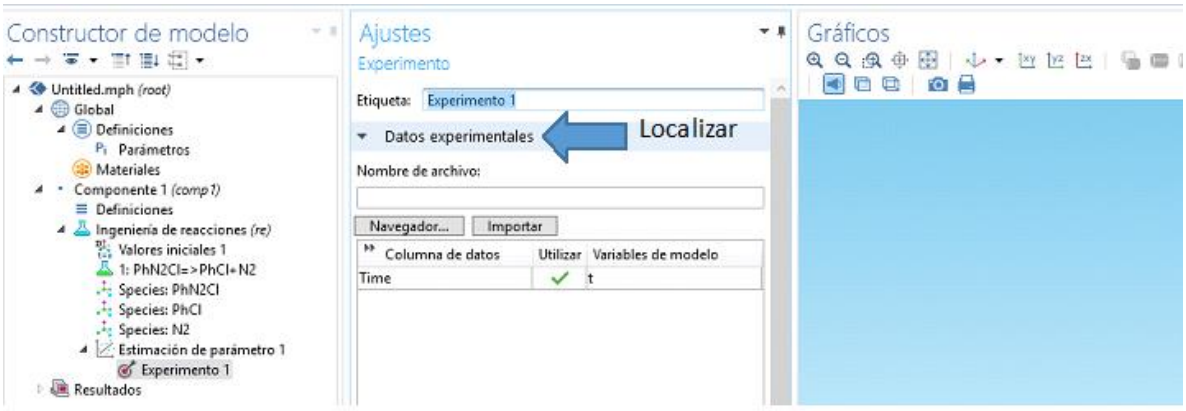
27.En la tabla, introducir los siguientes datos.

Parameter names	Parameter expressions
T_iso	319

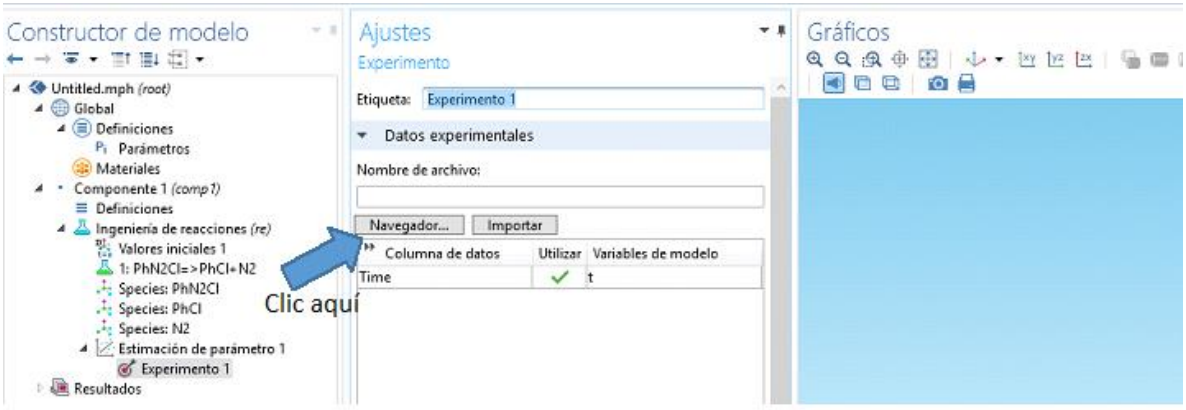
Experimento 3

28. En la barra de herramientas de Ingeniería de la reacción, hacer clic en **Atributos** y elegir la opción **Experimento**.

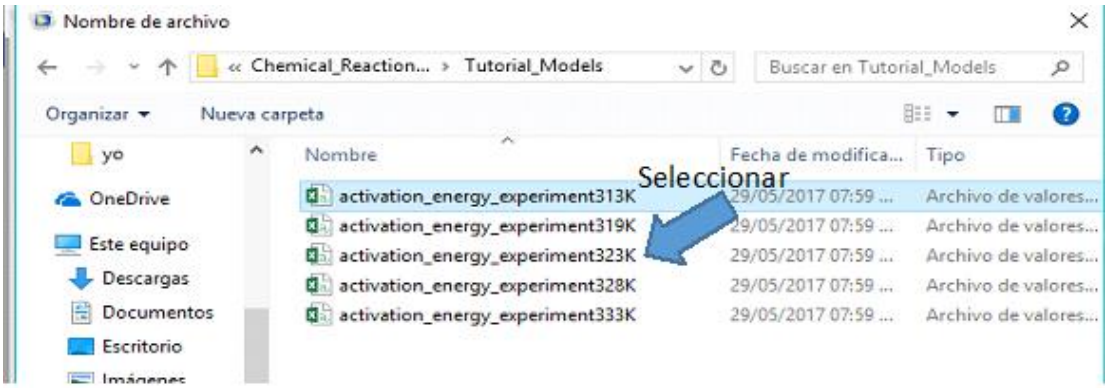
29. En la ventana de ajustes de Experimento, localizar la sección **Datos experimentales**.



30. Hacer clic en **Navegador**.



31. En la biblioteca de archivos, elegir el de nombre **activation_energy_experiment323K.csv** y hacer clic en **Abrir**.



32. En la tabla, introducir los siguientes datos.

Data column	Use	Model variables
conc_PhN2Cl_323K	√	c_PhN2Cl

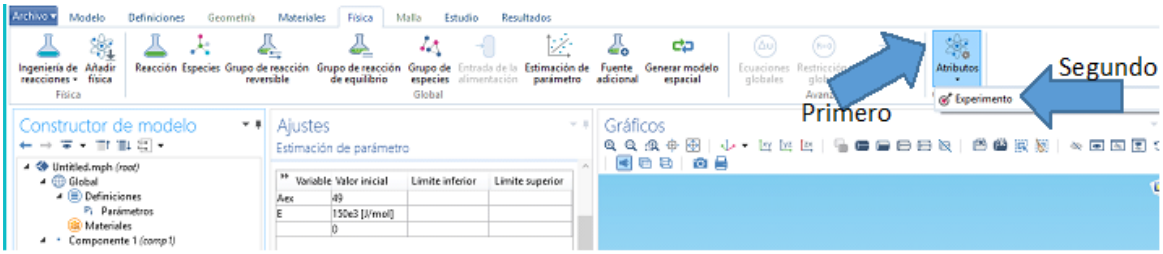
33. Localizar la sección **Parámetros experimentales**. Hacer clic en **Añadir**.

34. En la tabla, introducir los siguientes datos.

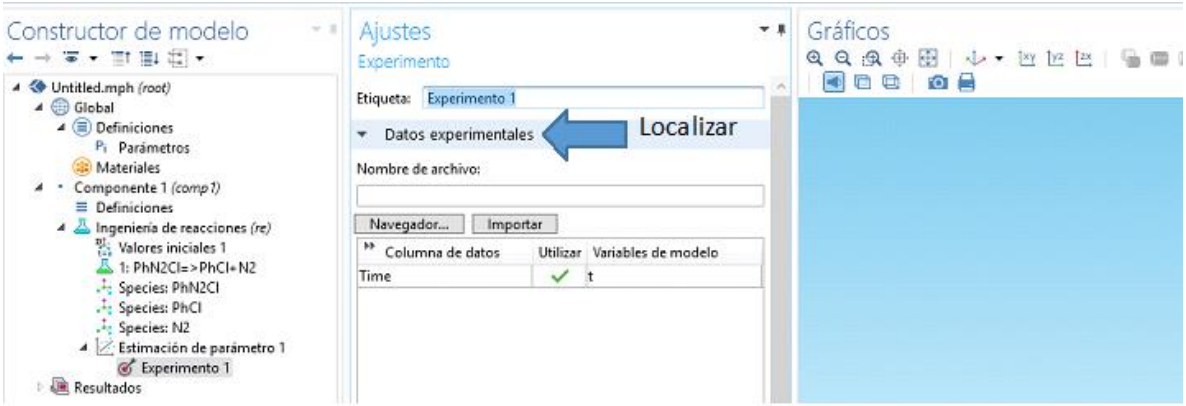
Parameter names	Parameter expressions
T_iso	323

Experimento 4

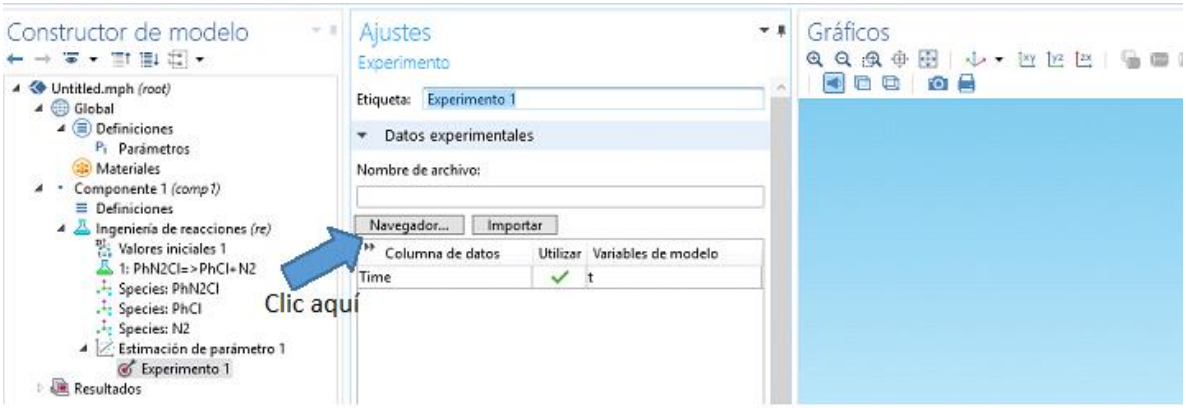
35. En la barra de herramientas de Ingeniería de la reacción, hacer clic en **Atributos** y elegir la opción **Experimento**.



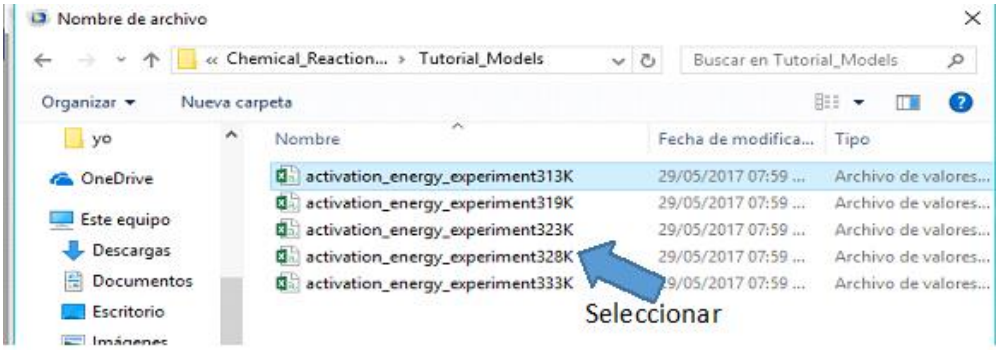
36. En la ventana de ajustes de Experimento, localizar la sección **Datos experimentales**.



37. Hacer clic en **Navegador**.



38. En la biblioteca de archivos, elegir el de nombre **activation_energy_experiment328K.csv** y hacer clic en **Abrir**.



39. En la tabla, introducir los siguientes datos.

Data column	Use	Model variables
conc_PhN2Cl_328K	√	c_PhN2Cl

40. Localizar la sección **Parámetros experimentales**. Hacer clic en **Añadir**.

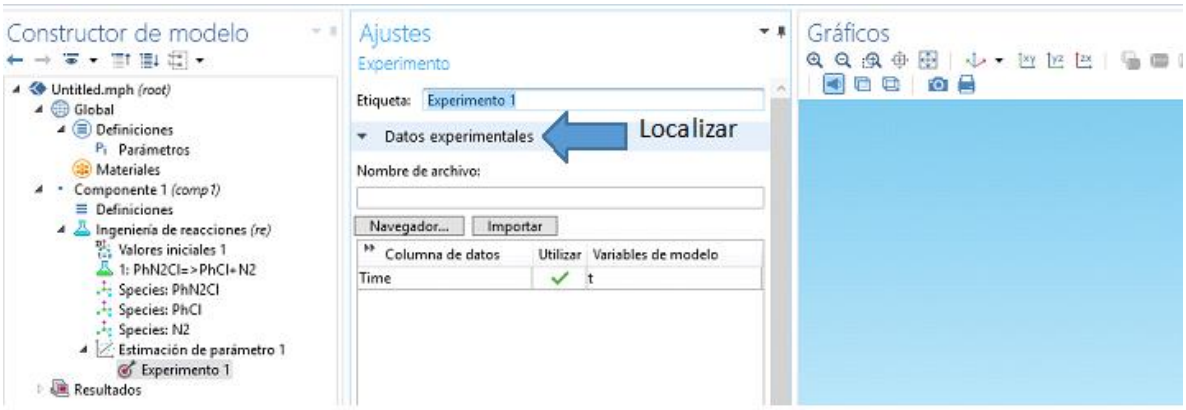
41. En la tabla, introducir los siguientes datos.

Parameter names	Parameter expressions
T_iso	328

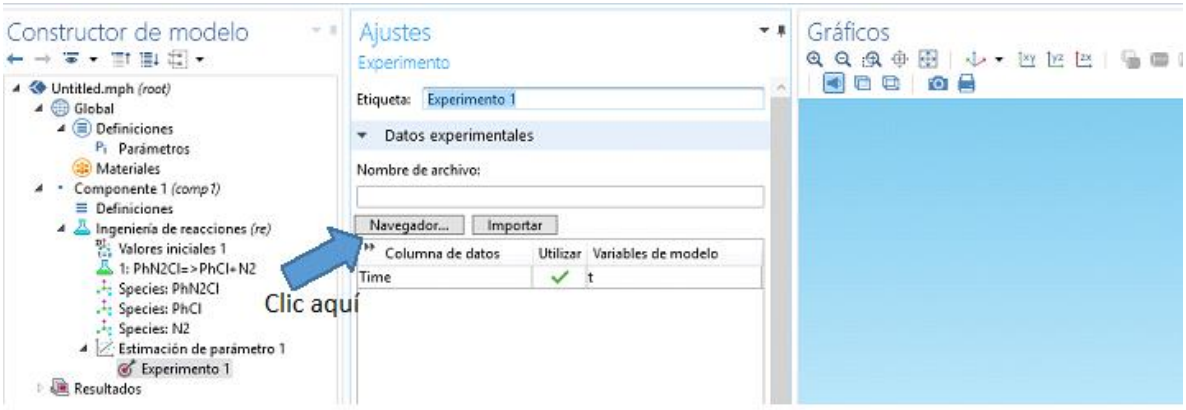
Experimento 5

42. En la barra de herramientas de Ingeniería de la reacción, hacer clic en **Atributos** y elegir la opción **Experimento**.

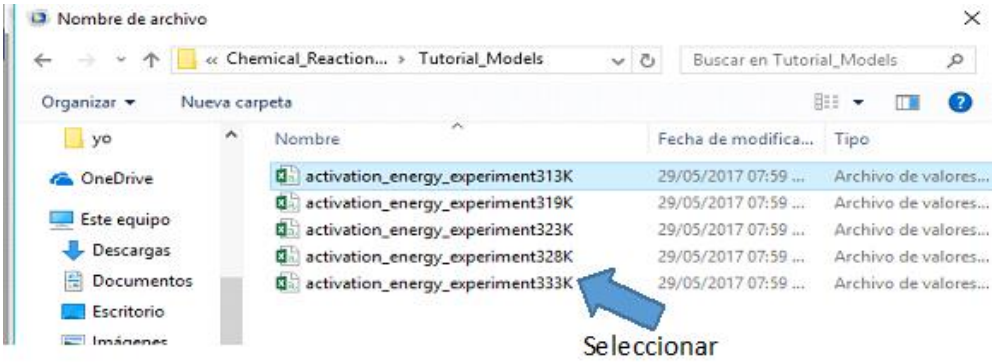
43. En la ventana de ajustes de Experimento, localizar la sección **Datos experimentales**.



44. Hacer clic en **Navegador**.



45. En la biblioteca de archivos, elegir el de nombre **activation_energy_experiment333K.csv** y hacer clic en **Abrir**.



46. En la tabla, introducir los siguientes datos.

Data column	Use	Model variables
conc_PhN2Cl_333K	√	c_PhN2Cl

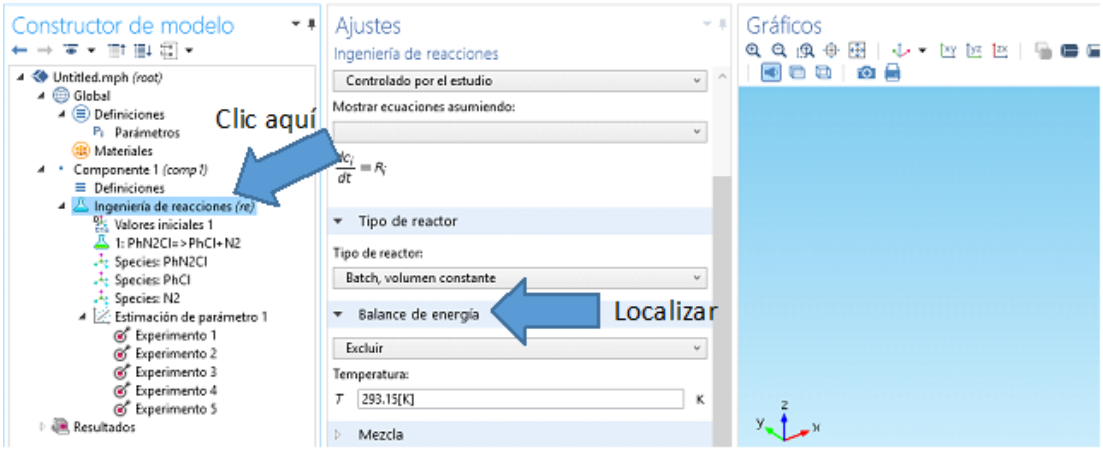
47. Localizar la sección **Parámetros experimentales**. Hacer clic en **Añadir**.

48. En la tabla, introducir los siguientes datos.

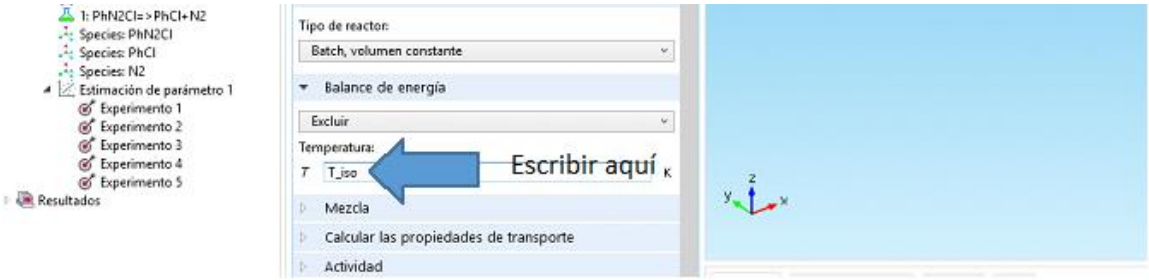
Parameter names	Parameter expressions
T_iso	333

Ahora, es necesario regresar al apartado de Ingeniería de la reacción para introducir los parámetros en el modelo de la reacción.

49. En la ventana de Constructor de modelo, hacer clic en **Ingeniería de la reacción** y localizar la opción **Balance de energía.**



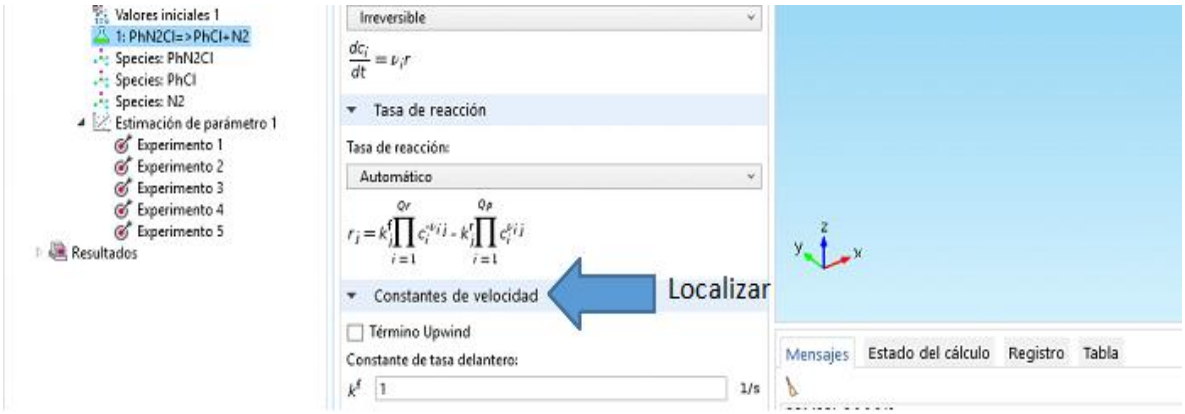
50.En el campo de texto para la temperatura, escribir T_iso.



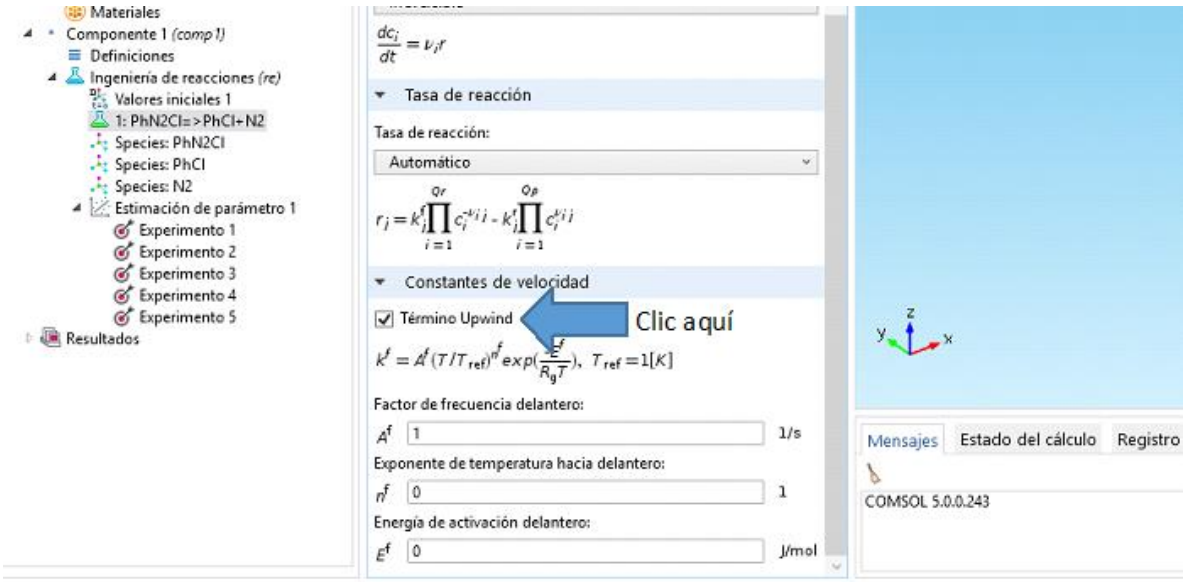
1. PhN_2Cl => PhCl + N_2

51.En la ventana de Constructor de modelo, bajo la sección Componente 1 > Ingeniería de la reacción, hacer clic en la opción **PhN_2Cl => PhCl + N_2**.

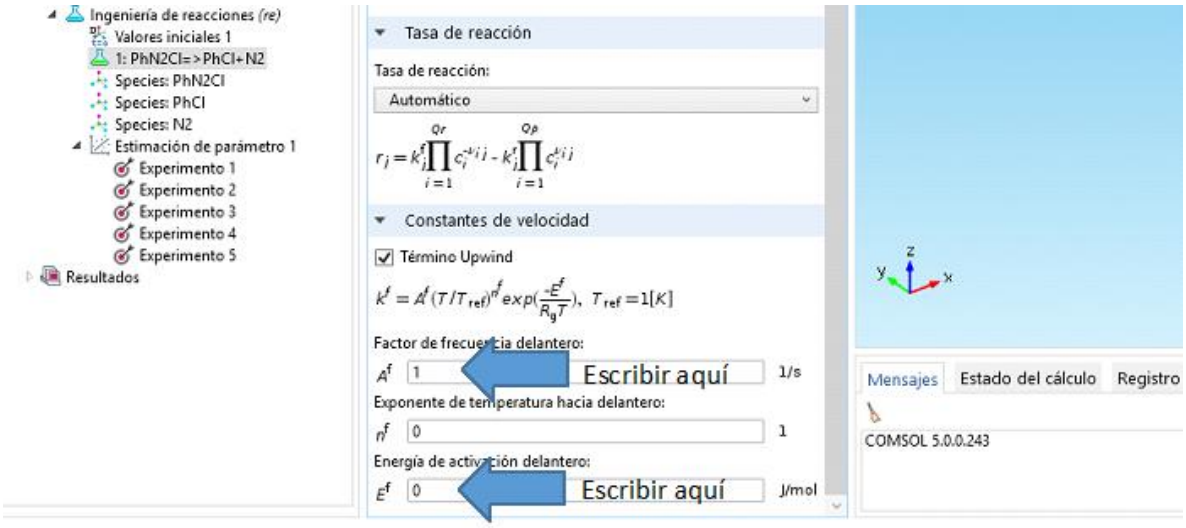
52. En la ventana de ajustes para Reacción, localiza la sección **Constantes de velocidad**.



53. Marcar la opción **Término Upwind**.



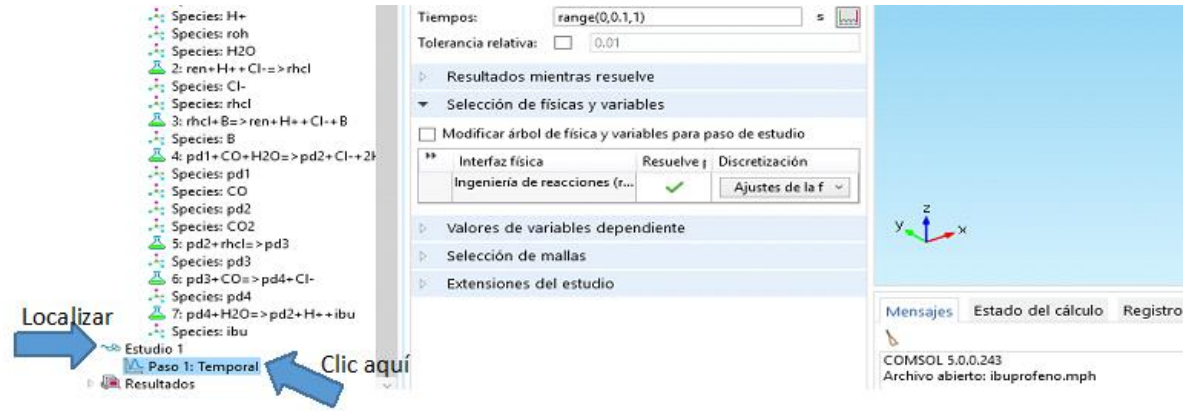
54. En el campo de texto para A^f, escribir exp(Aex) y en el campo de texto para E^f, escribir E.



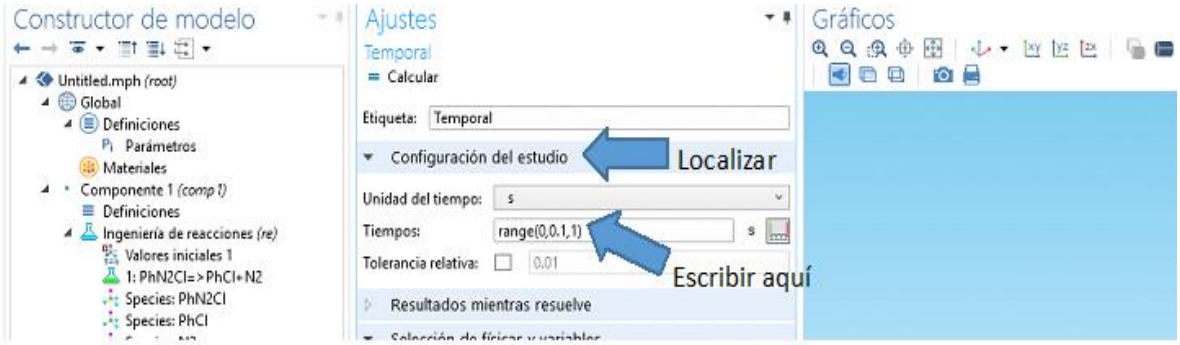
Estudio 1

Paso 1. Temporal.

55. En la ventana de Constructor de modelo, bajo la opción Estudio 1, seleccionar **Paso 1: Temporal**.

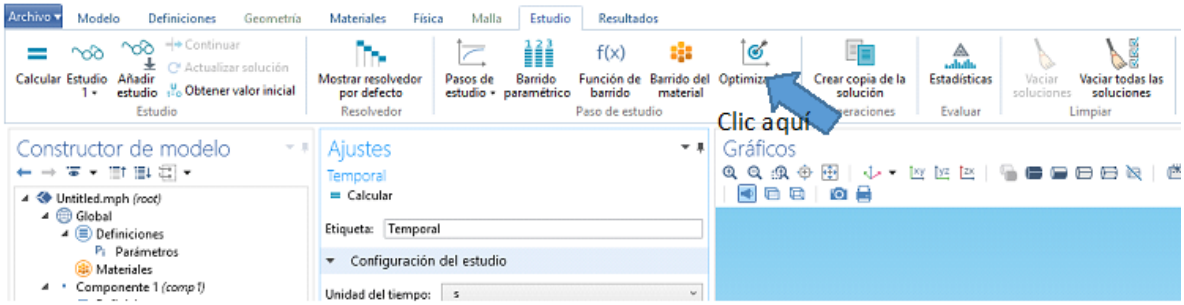


56. En la ventana de ajustes para Temporal, localizar la sección **Configuración de estudio** y en el campo de texto para Tiempos, escribir (0, 50, 5000)

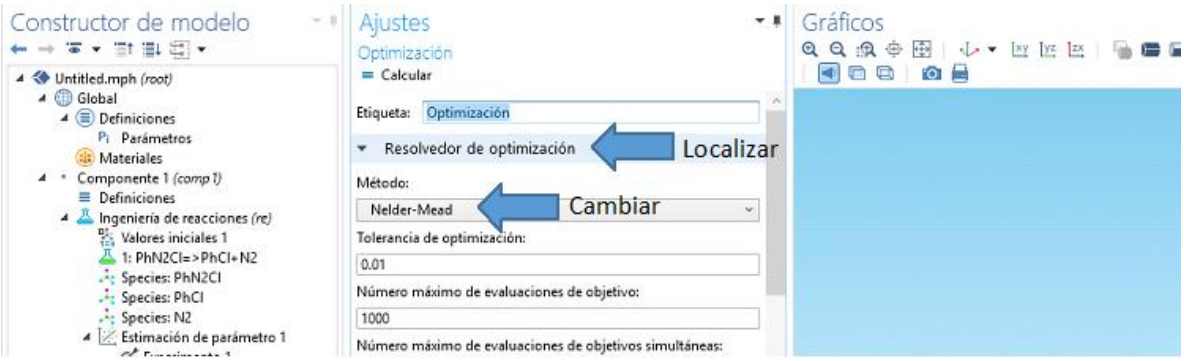


Optimización

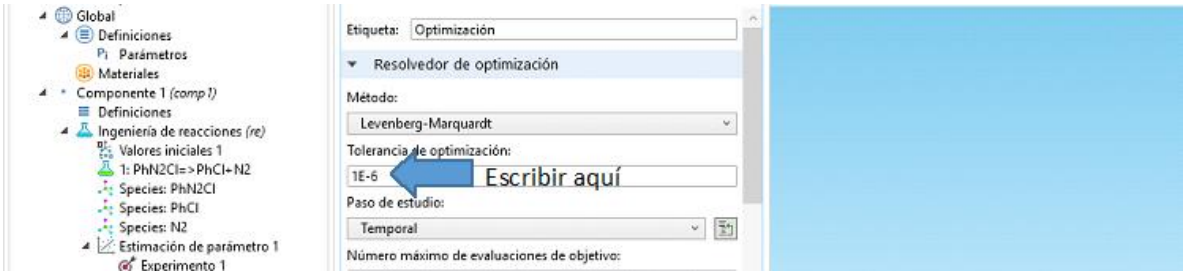
57. En la barra de herramientas Estudio, hacer clic en **Optimización**.



58. En la ventana de ajustes de esta sección, localizar la sección **Resolvedor de optimización** y de la lista de métodos, elegir **Levenberg-Marquardt**.

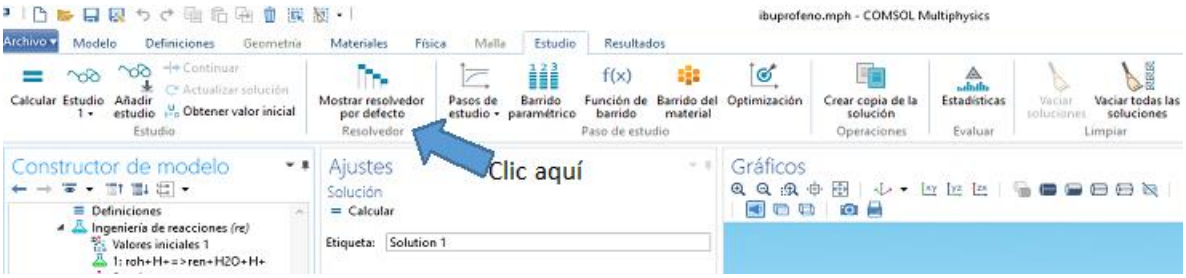


59. En el campo de texto para Tolerancia de optimización escribir $1E^{-2}$.

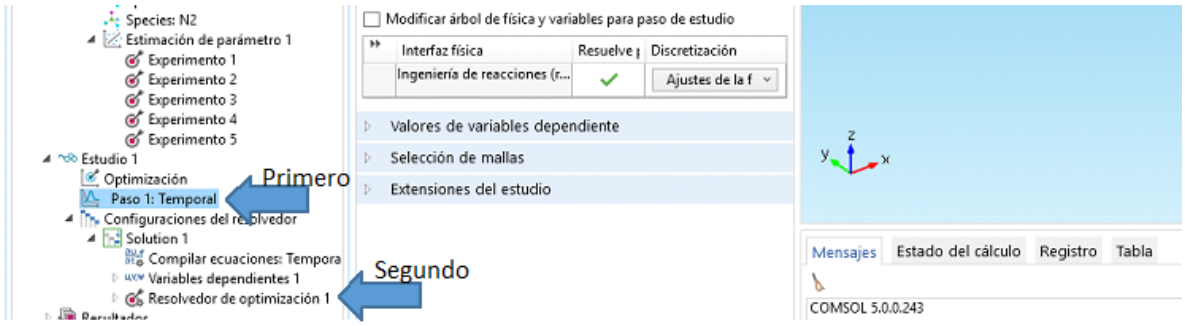


Solución 1

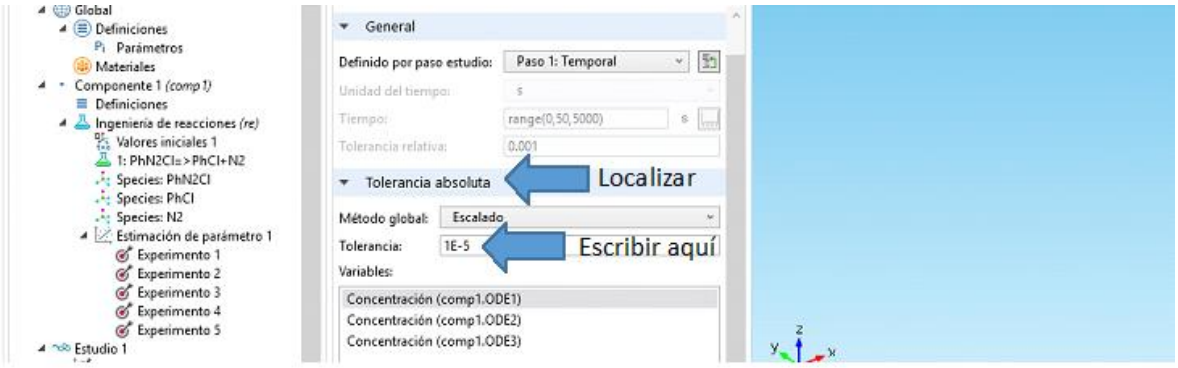
60. En la barra de herramientas Estudio, hacer clic en **Mostrar resolvedor por defecto**.



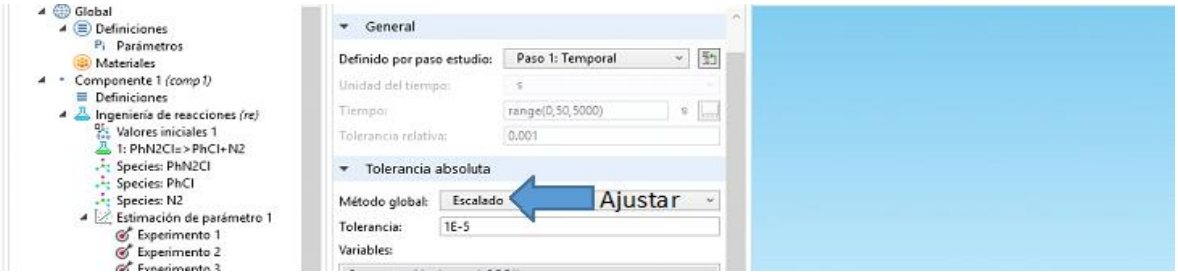
61. En la ventana de Constructor de modelo, hacer clic en **Solución 1 > Resolvedor de optimización 1 > Resolvedor temporal 1**.



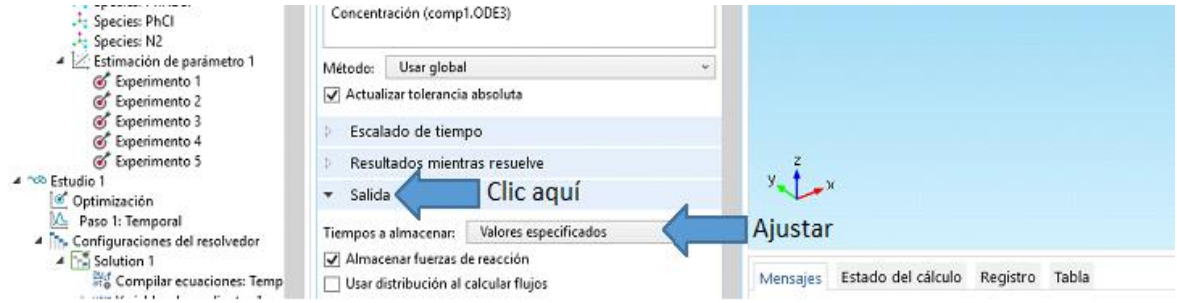
62. En la ventana de ajustes de esta sección, localizar la opción **Tolerancia absoluta**. En el campo de texto para Tolerancia, escribir $1E^{-5}$.



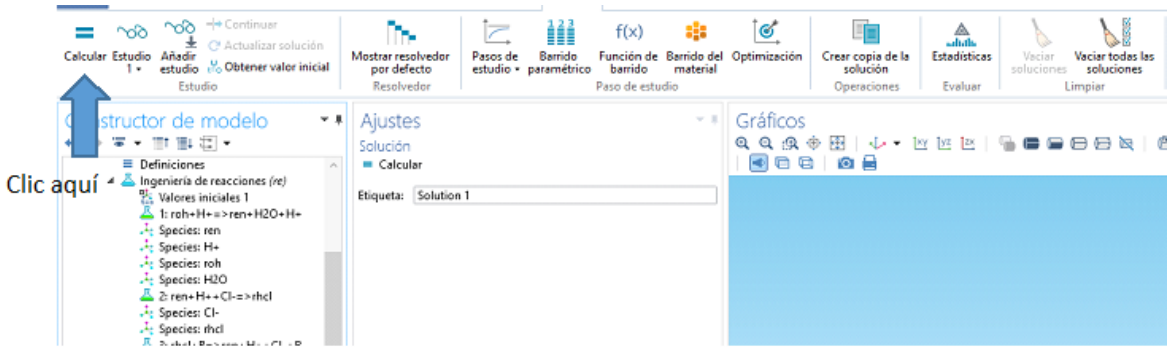
63. De los métodos de la lista, elegir **Sin escala.**



64. Hacer clic en la opción **Salida.** De la lista que aparece, elegir **Valores especificados**.



65. En la barra de herramientas Estudio, dar clic en **Calcular**.

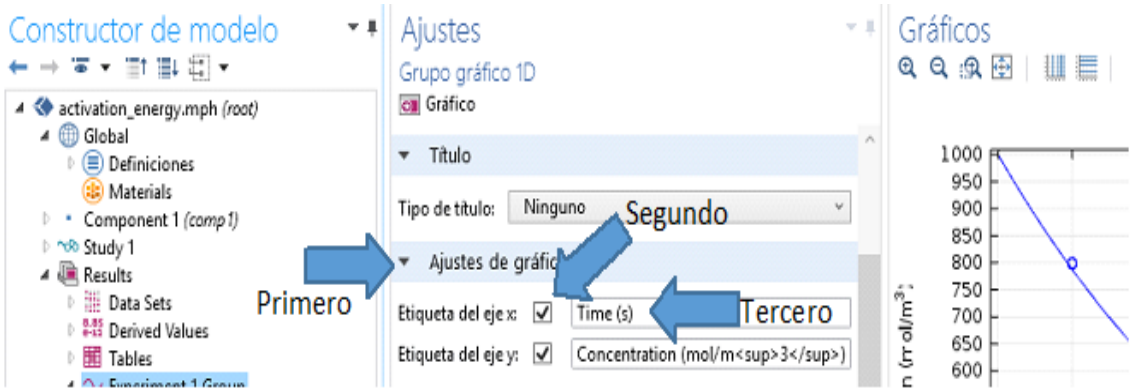


Resultados

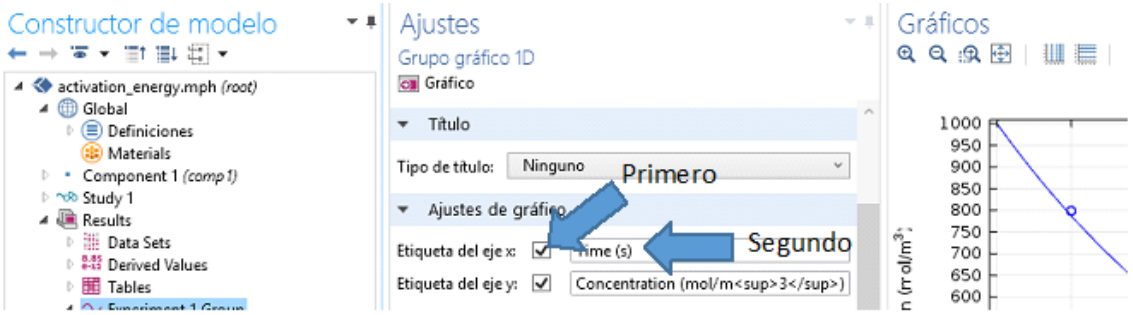
Experimento 1 Grupo

66. En la ventana de ajustes para Grupo gráfico 1D, hacer clic para expandir la sección **Título** y en la lista que aparece, elegir **Ninguno**.

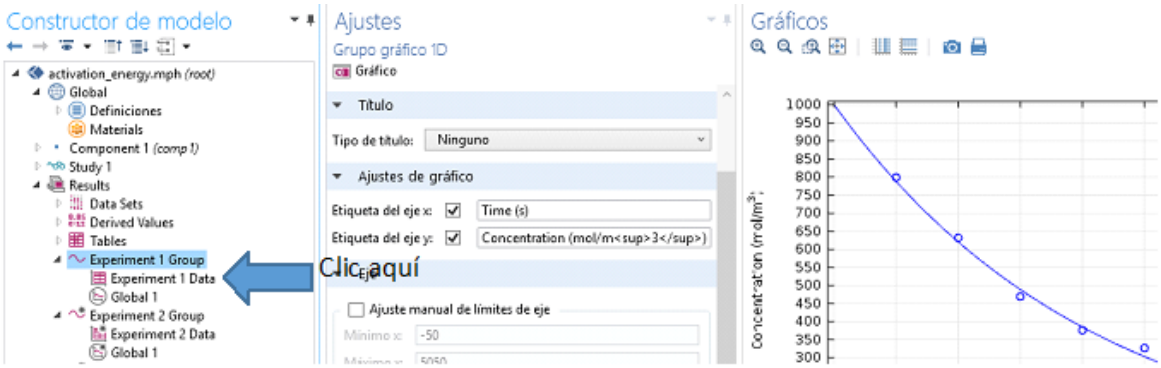
67. Localizar la sección **Ajustes de gráfico**. Marcar la Etiqueta del eje x y en el campo de texto, escribir **Tiempo (s)**.



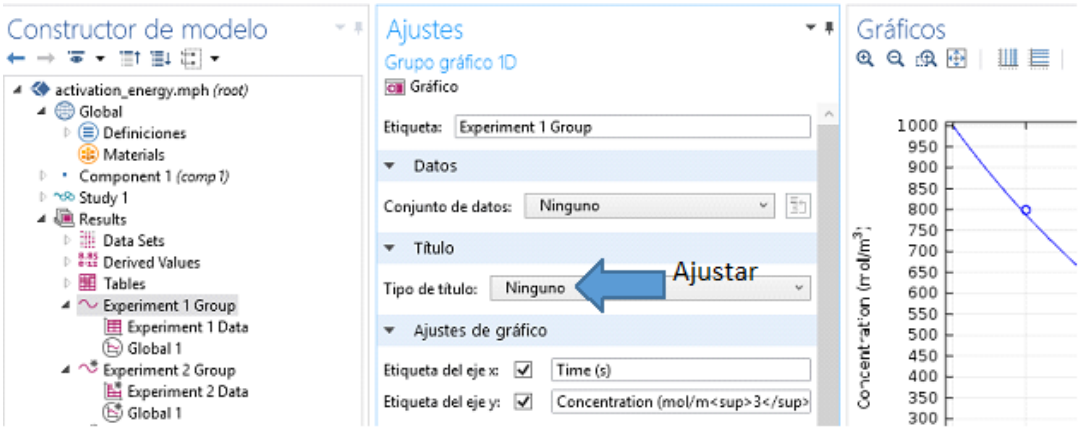
68. Marcar la Etiqueta del eje y. En el campo de texto escribir **Concentración (mol/m³)**.



69. En la ventana de constructor de modelo, hacer clic en **Datos del experimento 1**.



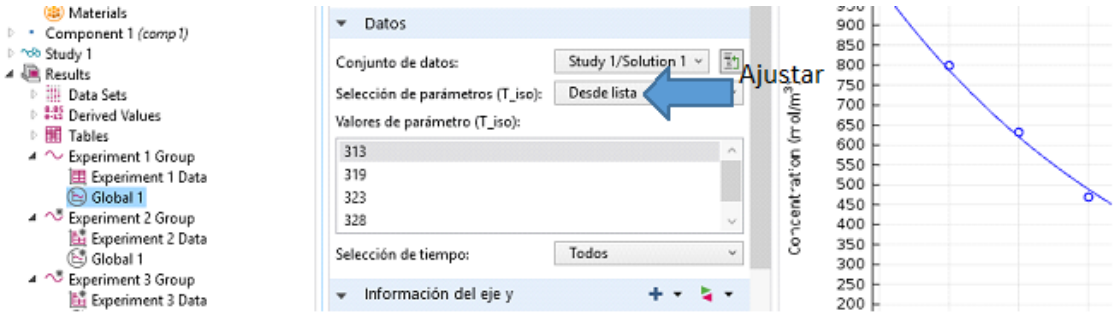
70. En la ventana de ajustes para Tabla del gráfico, expandir la sección **Título** y elegir la opción **Manual**.



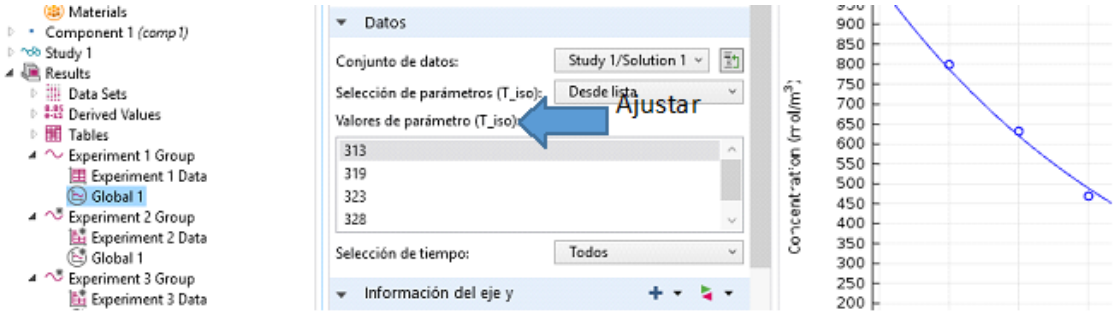
71. En la tabla que aparece, introducir los siguientes valores:

Legends
PhN₂Cl at 313 K

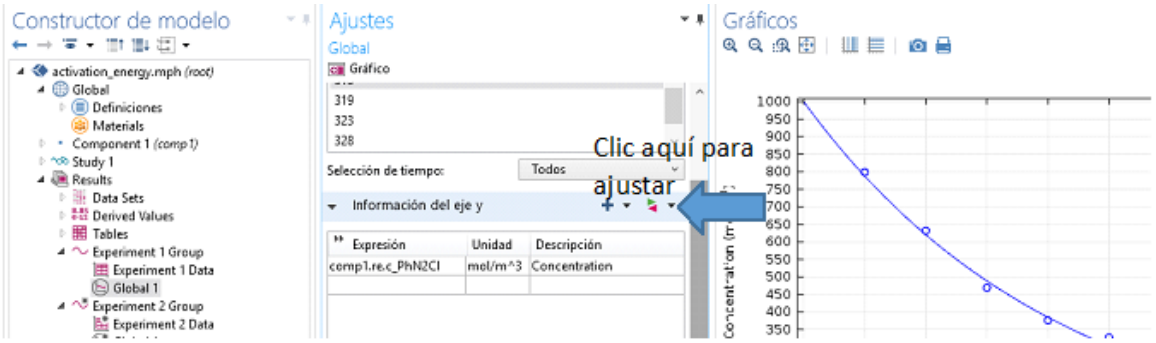
72. En la ventana de Constructor de modelo, hacer clic en **Global 1** y localizar la sección **Datos**, de la lista Selección de parámetros, elegir **Desde lista**.



73. De la lista Valores de parámetros, elegir **313**.



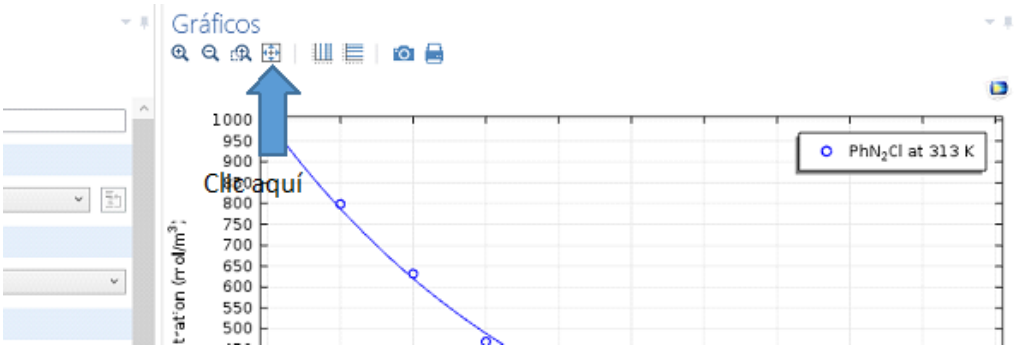
74. Hacer clic en **Reemplazar expresión** en la esquina superior izquierda de la sección Datos de eje y. Del menú, elegir **Componente 1 > Ingeniería de la reacción > comp1.re.c_PhN2Cl_concentration**.



75. Hacer clic en **Reemplazar expresión** en la esquina superior izquierda de la sección Datos del eje x. Del menú, elegir **Resolvedor > t-Tiempo**.

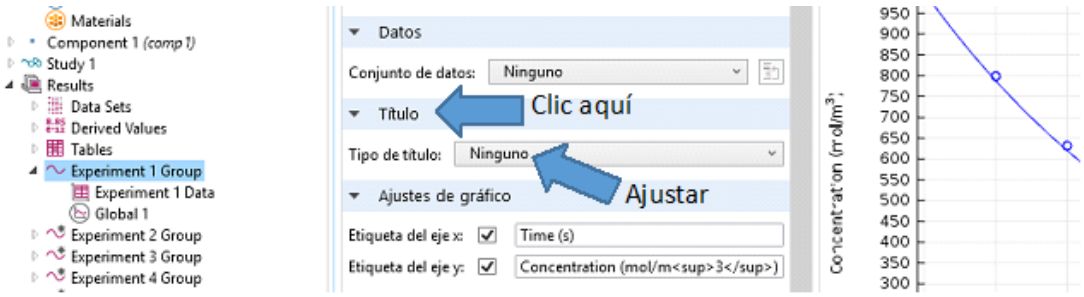
76. En la barra de herramientas de Experimento 1 Grupo, hacer clic en **Gráfico**.

77. Hacer clic en el botón **Ajuste de frontera** de la barra de herramientas para Gráfico.

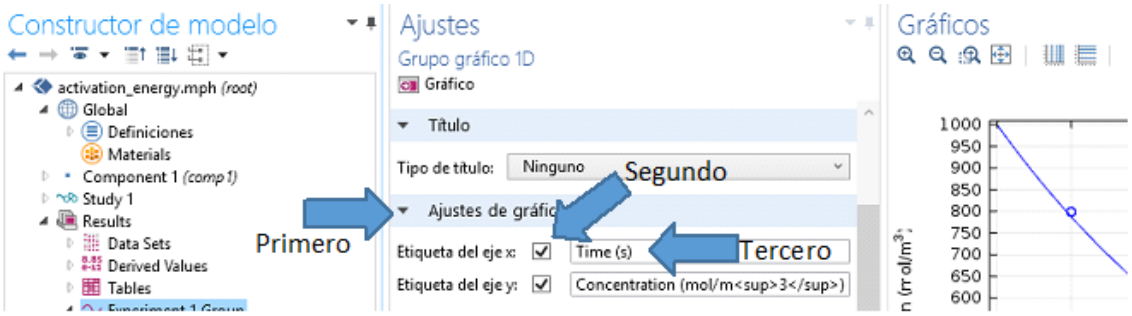


Experimento 2 Grupo

78. En la ventana de ajustes para Grupo gráfico 1D, hacer clic para expandir la sección **Título** y en la lista que aparece, elegir **Ninguno**.

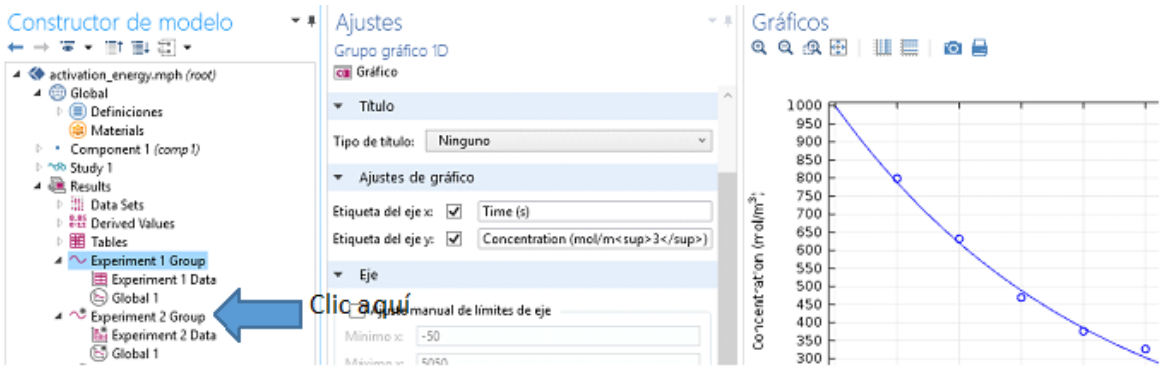


79. Localizar la sección **Ajustes de gráfico**. Marcar la Etiqueta del eje x y en el campo de texto, escribir **Tiempo (s)**.

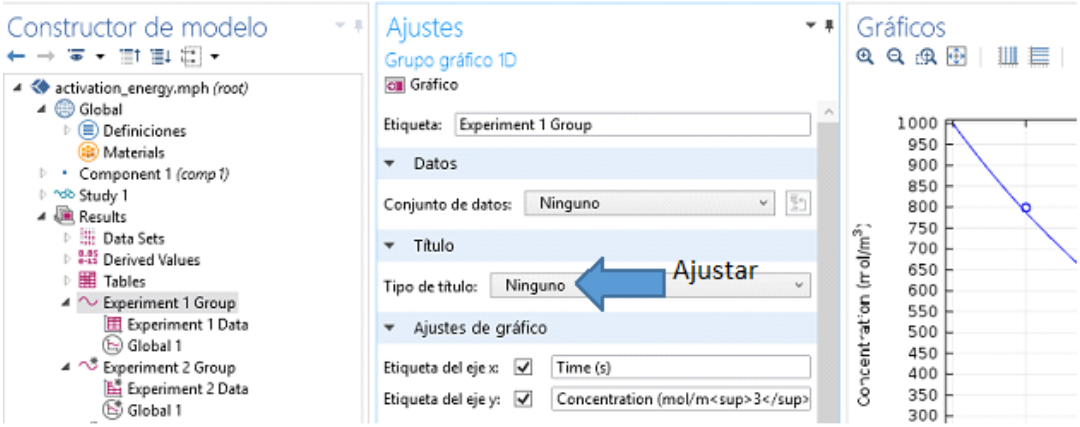


80. Marcar la Etiqueta del eje y. En el campo de texto escribir **Concentración (mol/m^3)**.

81. En la ventana de constructor de modelo, hacer clic en **Datos del experimento 2**.



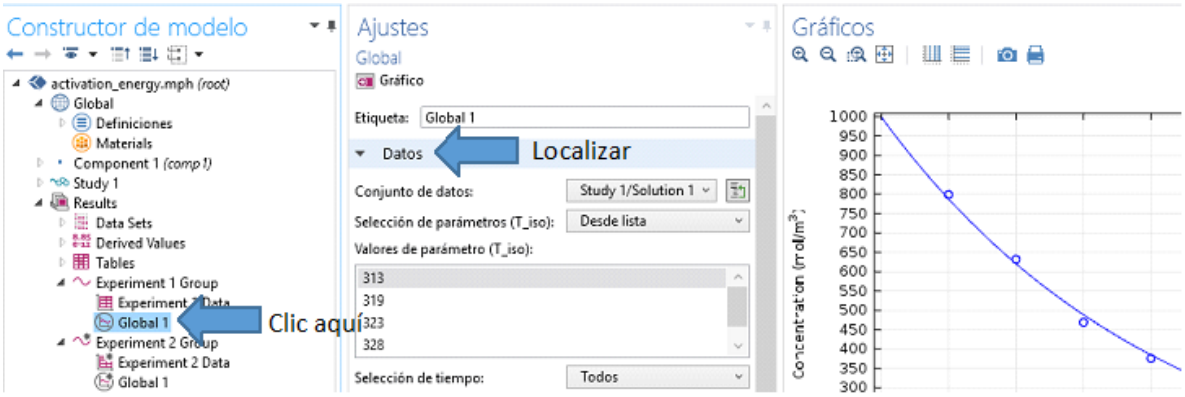
82. En la ventana de ajustes para Tabla del gráfico, expandir la sección **Leyendas** y elegir la opción **Manual**.



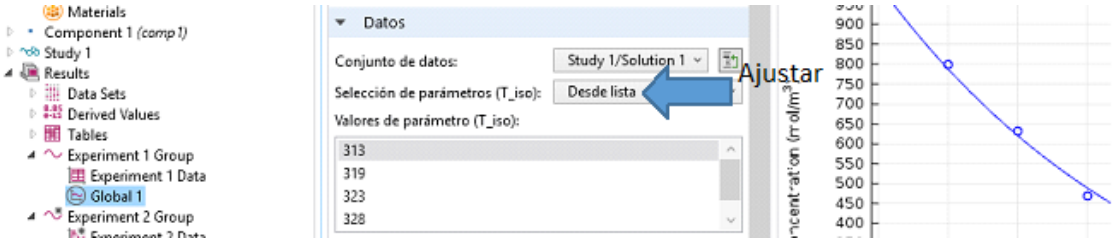
83. En la tabla, introducir los siguientes valores.

Legends
PhN₂Cl at 319 K

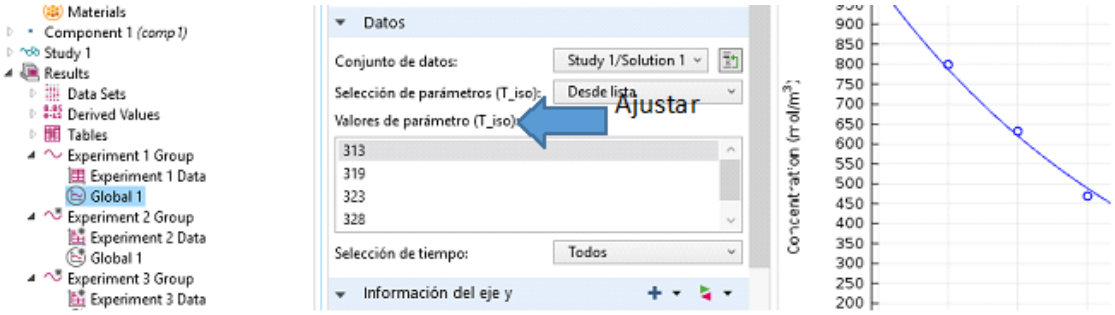
84.En la ventana de Constructor de modelo, hacer clic en **Global 1** y localizar la sección **Datos**.



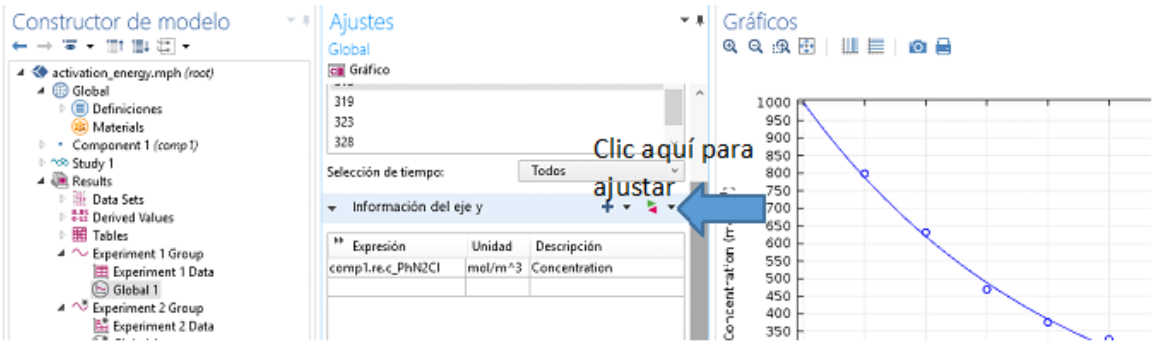
85.De la lista Selección de parámetros, elegir **Desde lista**.



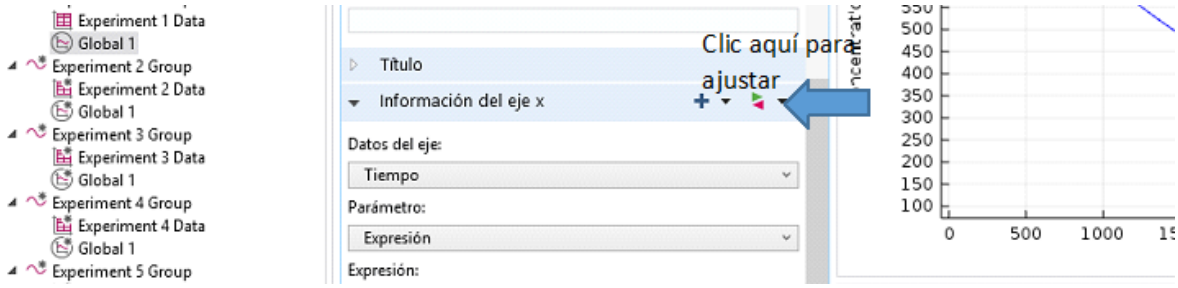
86.-De la lista Valores de parámetros, elegir **319**.



87.-Hacer clic en **Reemplazar expresión** en la esquina superior izquierda de la sección Datos de eje y. Del menú, elegir **Componente 1 > Ingeniería de la reacción > comp1.re.c_PhN$_2$Cl_concentration**.

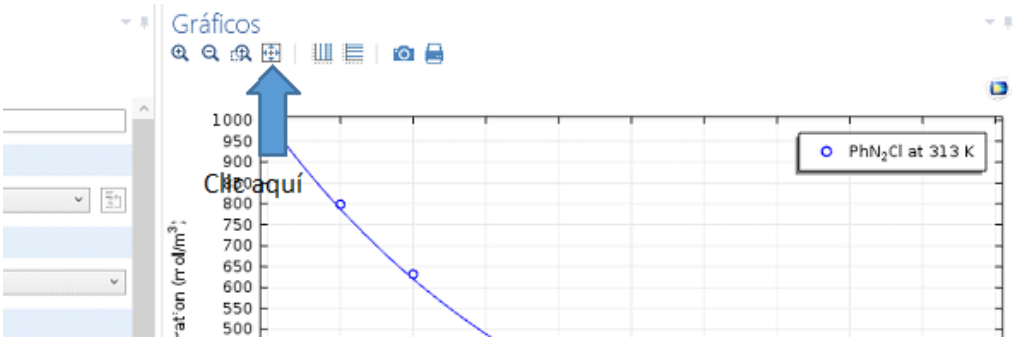


88. Hacer clic en **Reemplazar expresión** en la esquina superior izquierda de la sección Datos del eje x. Del menú, elegir **Resolvedor > t-Tiempo**.



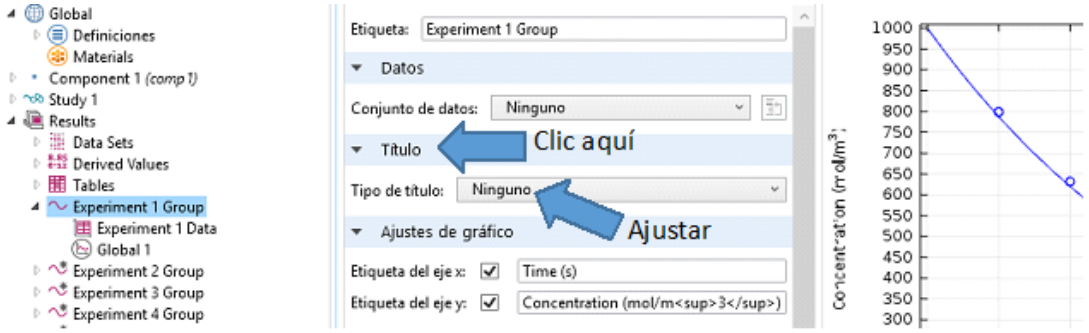
89. En la barra de herramientas de Experimento 2 Grupo, hacer clic en **Gráfico**.

90. Hacer clic en el botón **Ajuste de frontera** de la barra de herramientas para Gráfico.

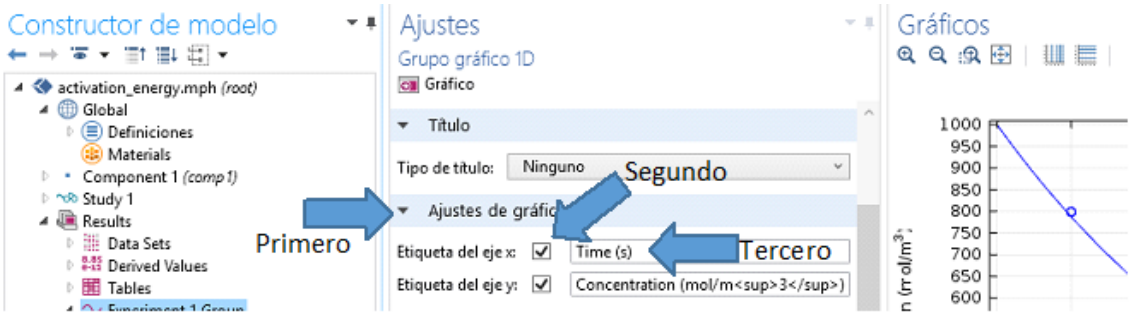


Experimento 3 Grupo

91. En la ventana de ajustes para Grupo gráfico 1D, hacer clic para expandir la sección **Título** y en la lista que aparece, elegir **Ninguno**.

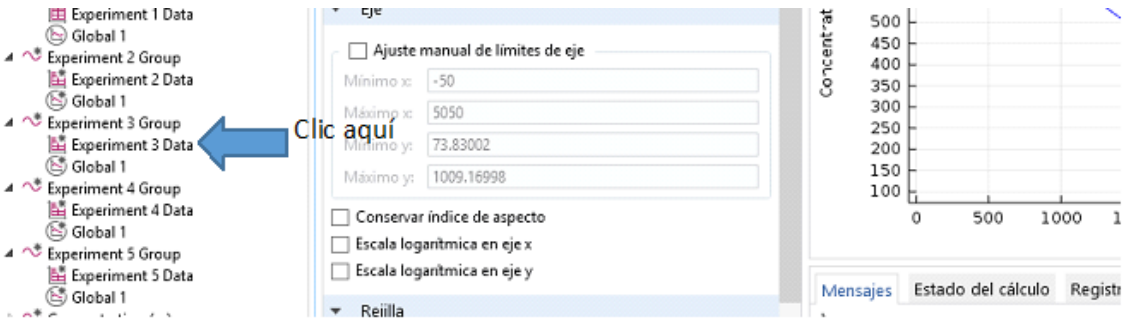


92. Localizar la sección **Ajustes de gráfico**. Marcar la Etiqueta del eje x y en el campo de texto, escribir **Tiempo (s)**.



93. Marcar la Etiqueta del eje y. En el campo de texto escribir **Concentración (mol/m³)**.

94. En la ventana de constructor de modelo, hacer clic en **Datos del experimento 3**.

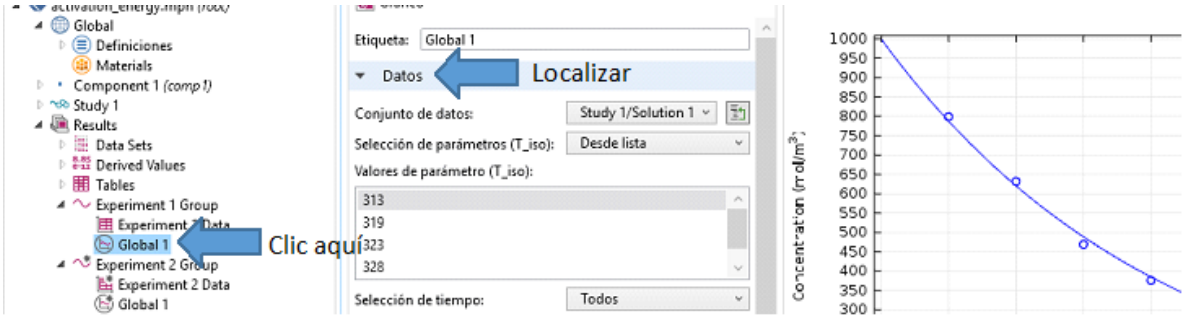


95. En la ventana de ajustes para Tabla del gráfico, expandir la sección **Leyendas** y elegir la opción **Manual**.

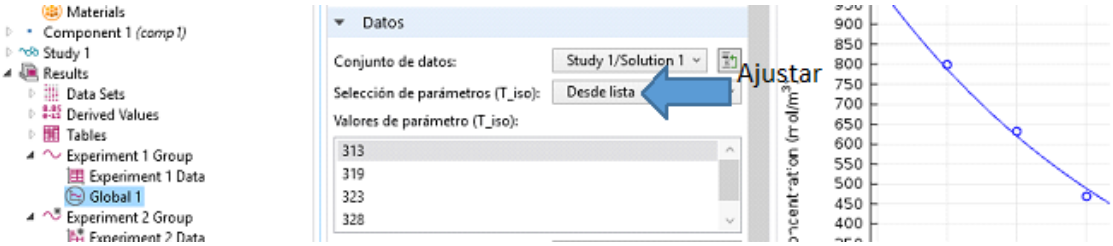
96. En la tabla, introducir los siguientes valores.

Legends
PhN₂Cl at 323 K

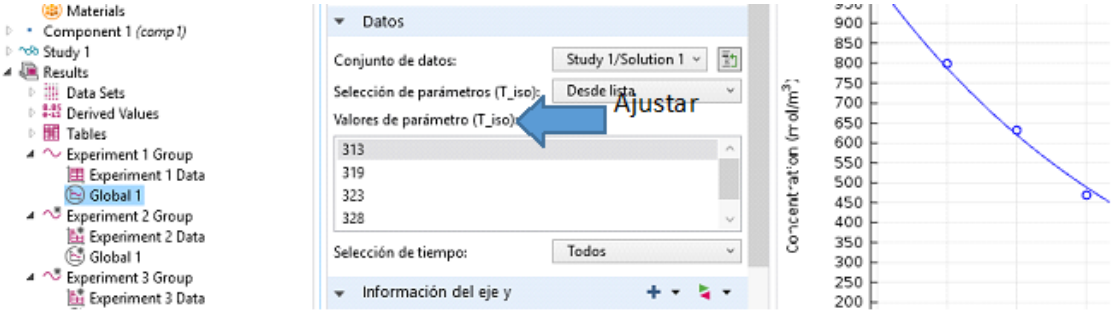
97. En la ventana de Constructor de modelo, hacer clic en **Global 1** y localizar la sección **Datos**.



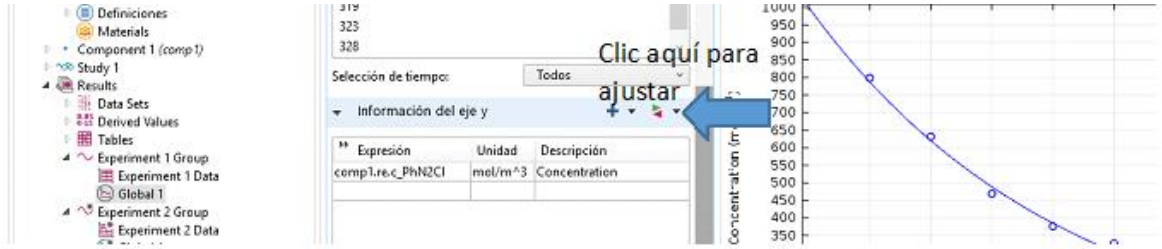
98. De la lista Selección de parámetros, elegir **Desde lista**.



99. De la lista Valores de parámetros, elegir **323**.



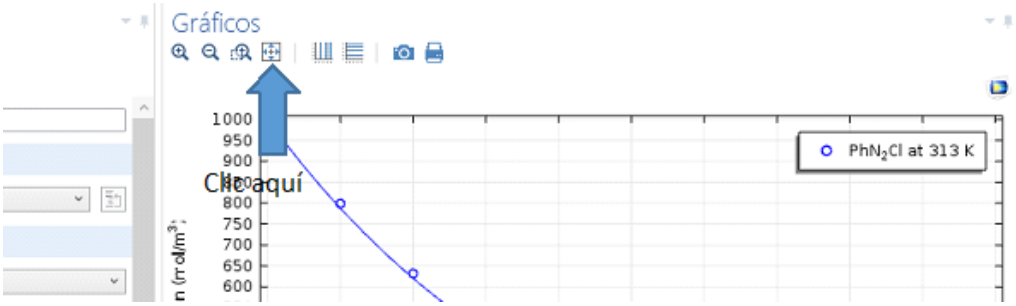
100. Hacer clic en **Reemplazar expresión** en la esquina superior izquierda de la sección Datos de eje y. Del menú, elegir **Componente 1 > Ingeniería de la reacción > comp1.re.c_PhN2Cl_concentration**.



101. Hacer clic en **Reemplazar expresión** en la esquina superior izquierda de la sección Datos del eje x. Del menú, elegir **Resolvedor > t-Tiempo**.

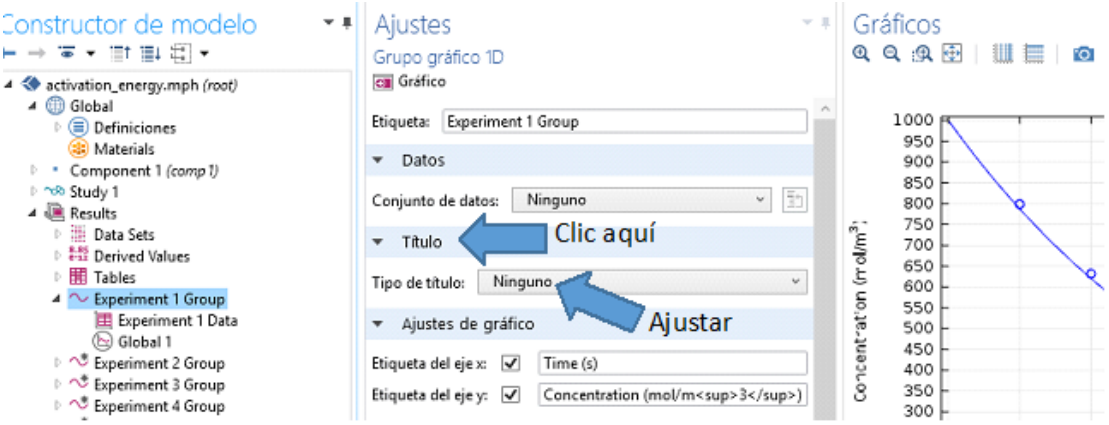
102. En la barra de herramientas de Experimento 3 Grupo, hacer clic en **Gráfico**.

103. Hacer clic en el botón **Ajuste de frontera** de la barra de herramientas para Gráfico.

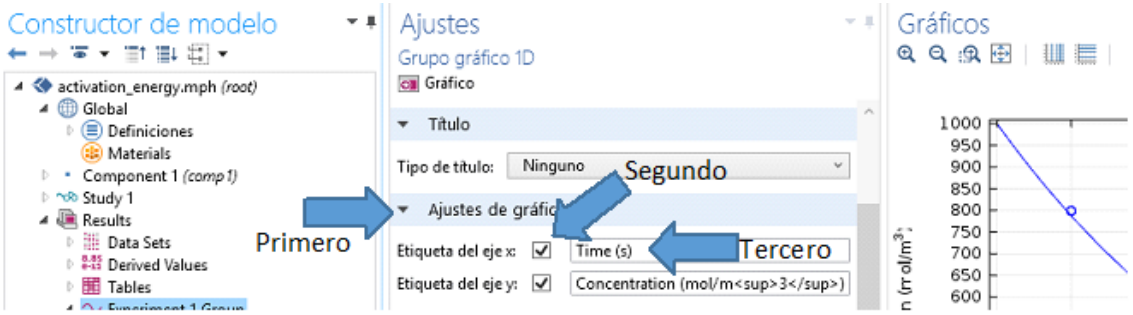


Experimento 4 Grupo

104. En la ventana de ajustes para Grupo gráfico 1D, hacer clic para expandir la sección **Título** y en la lista que aparece, elegir **Ninguno**.

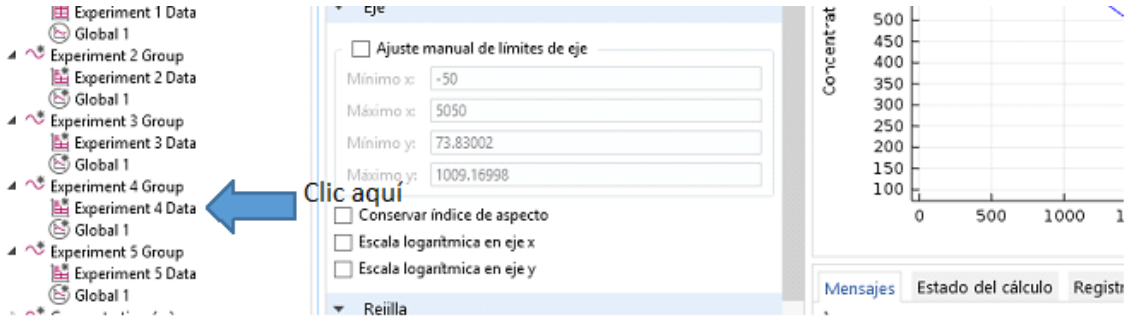


105. Localizar la sección **Ajustes de gráfico**. Marcar la Etiqueta del eje x y en el campo de texto, escribir **Tiempo (s)**.

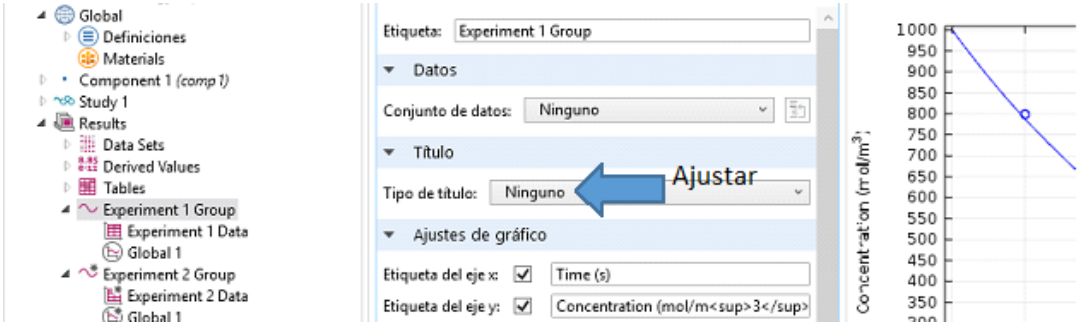


106. Marcar la Etiqueta del eje y. En el campo de texto escribir **Concentración (mol/m³)**.

107. En la ventana de constructor de modelo, hacer clic en **Datos del experimento 4**.



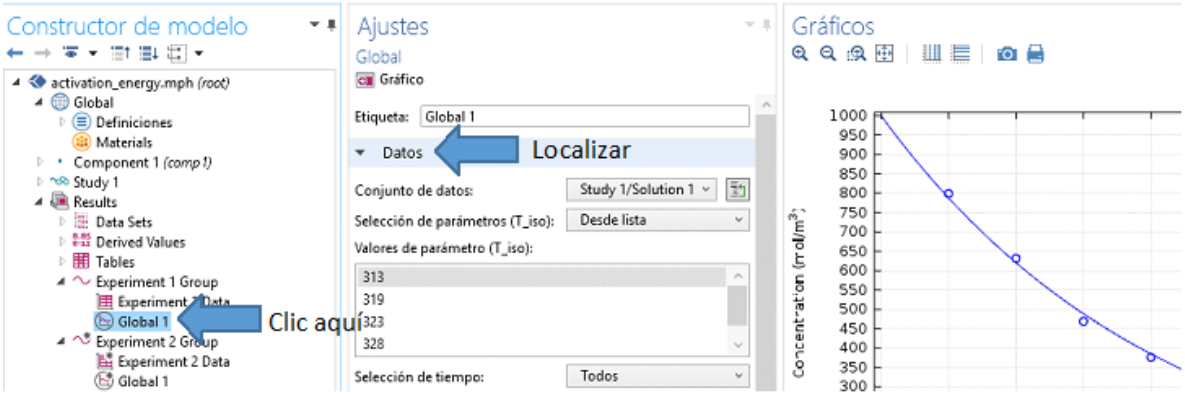
108. En la ventana de ajustes para Tabla del gráfico, expandir la sección **Leyendas** y elegir la opción **Manual**.



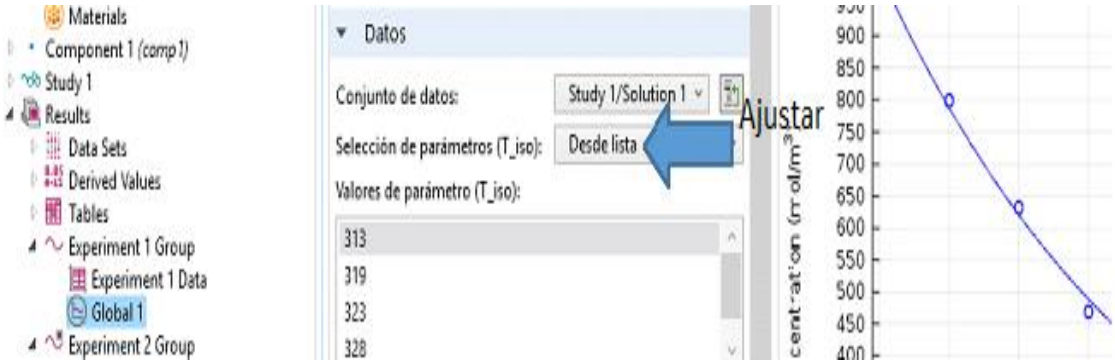
109. En la tabla, introducir los siguientes valores.

Legends
PhN₂Cl at 328 K

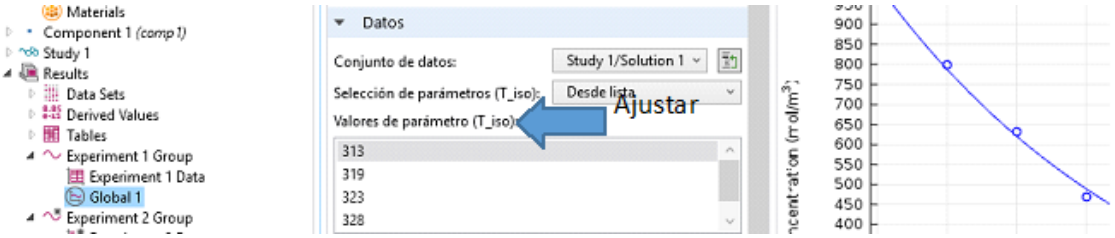
110. En la ventana de Constructor de modelo, hacer clic en **Global 1** y localizar la sección **Datos**.



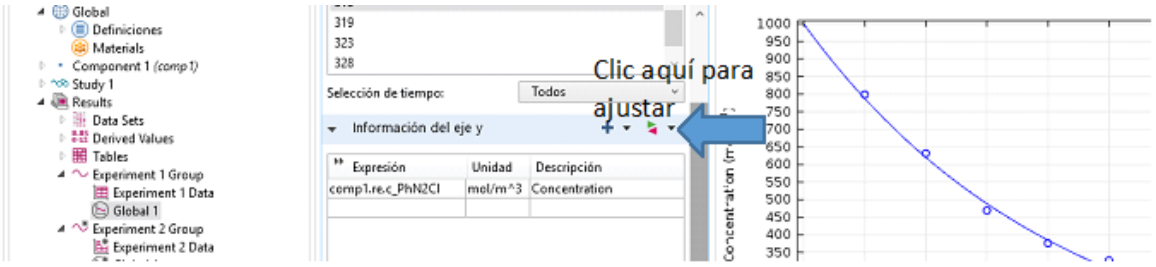
111. De la lista Selección de parámetros, elegir **Desde lista**.



112. De la lista Valores de parámetros, elegir **328**.



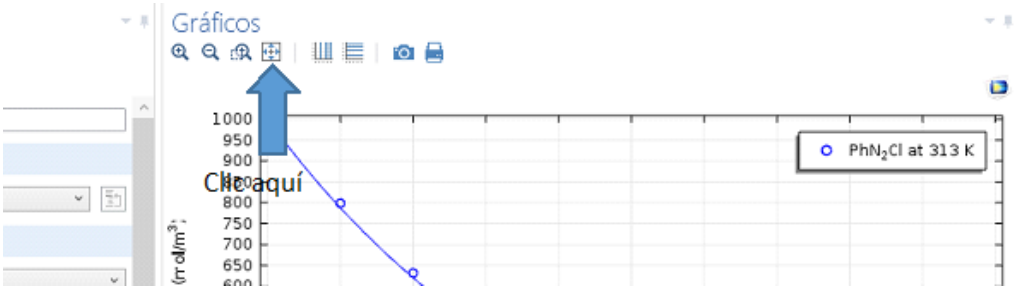
113. Hacer clic en **Reemplazar expresión** en la esquina superior izquierda de la sección Datos de eje y. Del menú, elegir **Componente 1 > Ingeniería de la reacción > comp1.re.c_PhN$_2$Cl_concentration**.



114. Hacer clic en **Reemplazar expresión** en la esquina superior izquierda de la sección Datos del eje x. Del menú, elegir **Resolvedor > t-Tiempo**.

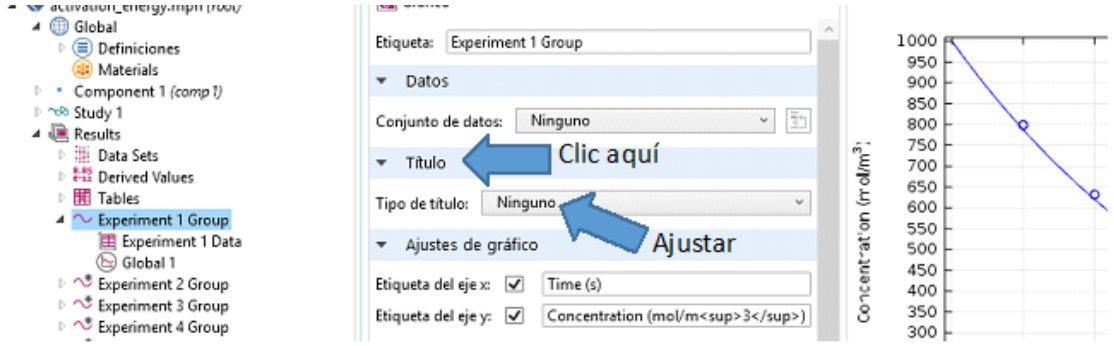
115. En la barra de herramientas de Experimento 4 Grupo, hacer clic en **Gráfico**.

116. Hacer clic en el botón **Ajuste de frontera** de la barra de herramientas para Gráfico.

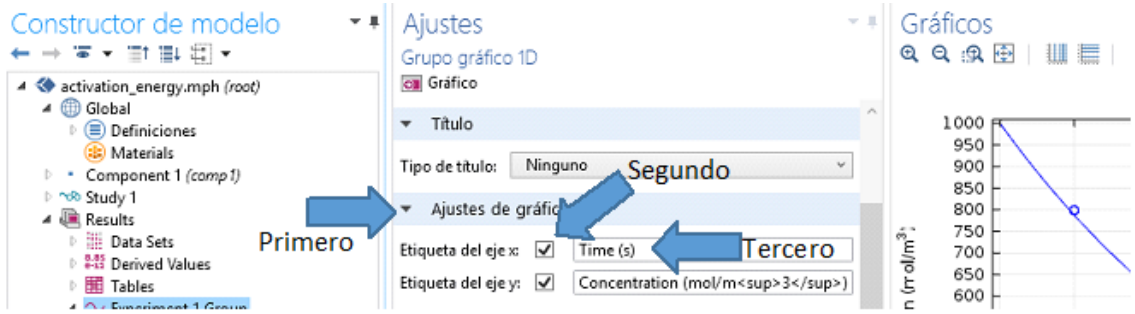


Experimento 5 Grupo

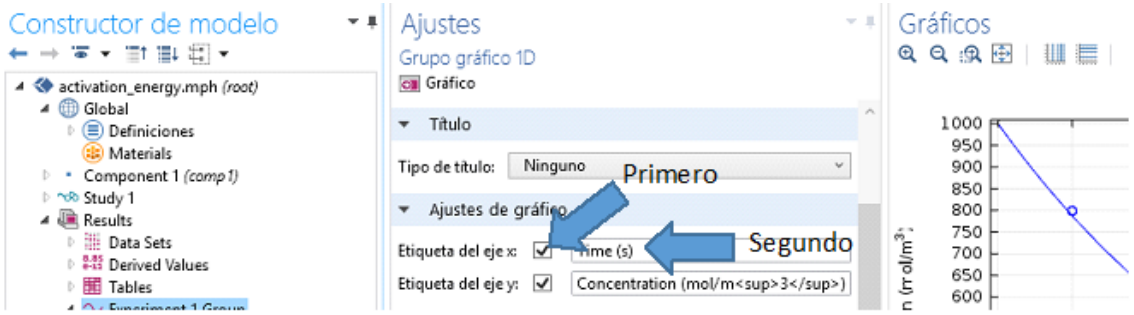
117. En la ventana de ajustes para Grupo gráfico 1D, hacer clic para expandir la sección **Título** y en la lista que aparece, elegir **Ninguno**.



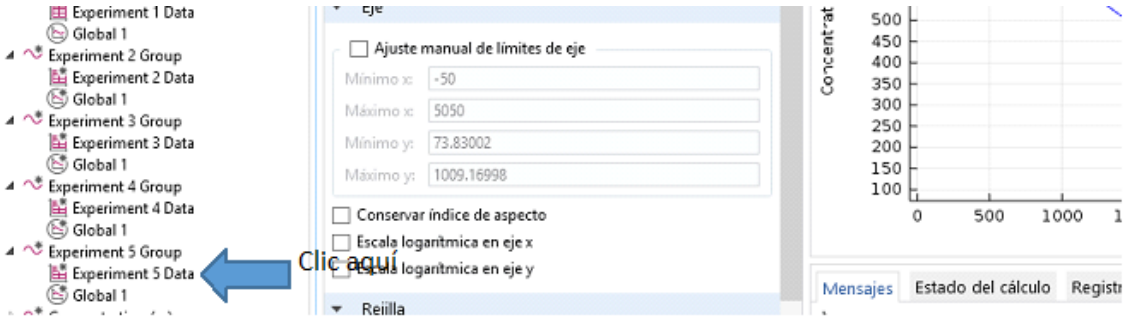
118. Localizar la sección **Ajustes de gráfico**. Marcar la Etiqueta del eje x y en el campo de texto, escribir **Tiempo (s)**.



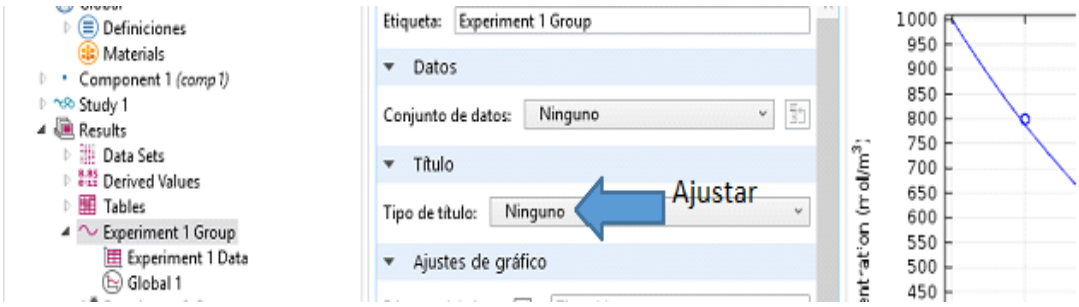
119. Marcar la Etiqueta del eje y. En el campo de texto escribir **Concentración (mol/m³)**.



120. En la ventana de constructor de modelo, hacer clic en **Datos del experimento 5**.



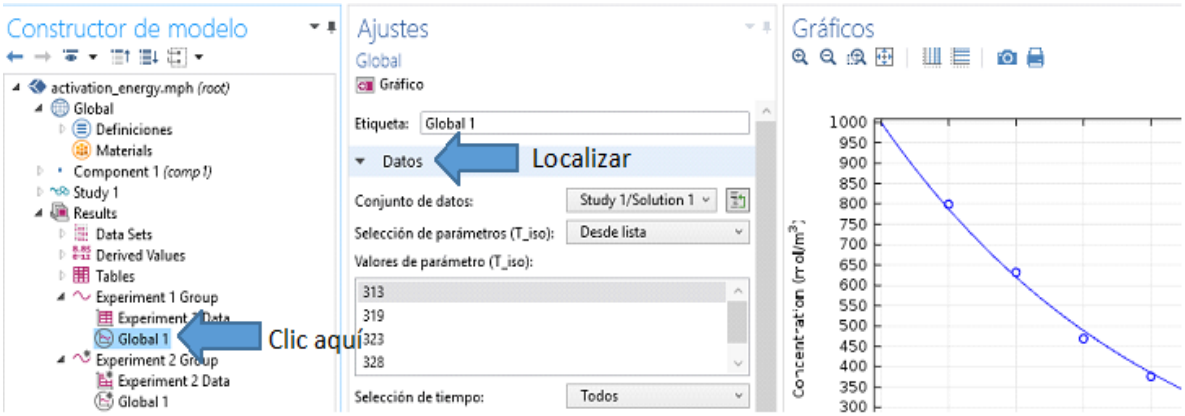
121. En la ventana de ajustes para Tabla del gráfico, expandir la sección **Leyendas** y elegir la opción **Manual**.



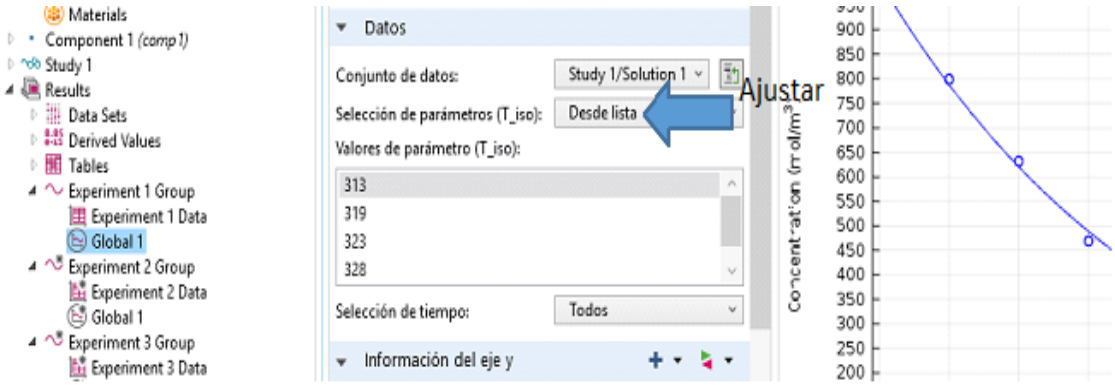
122. En la tabla, introducir los siguientes valores.

Legends
PhN₂Cl at 333 K

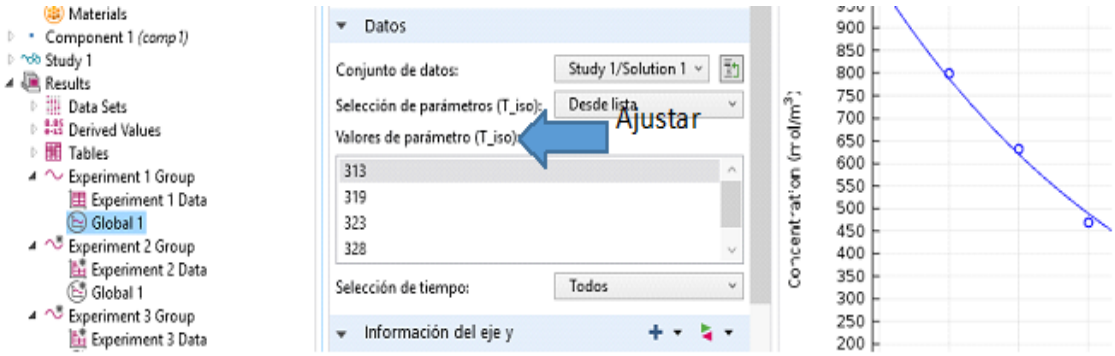
123. En la ventana de Constructor de modelo, hacer clic en **Global 1** y localizar la sección **Datos**.



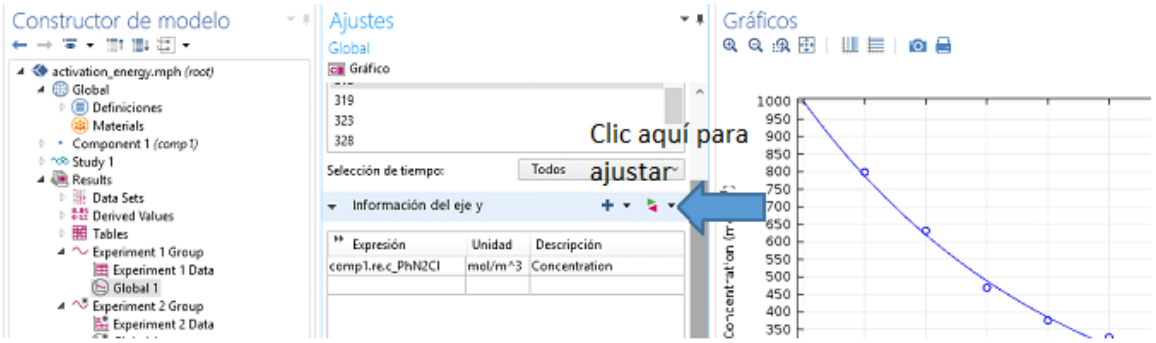
124. De la lista Selección de parámetros, elegir **Desde lista**.



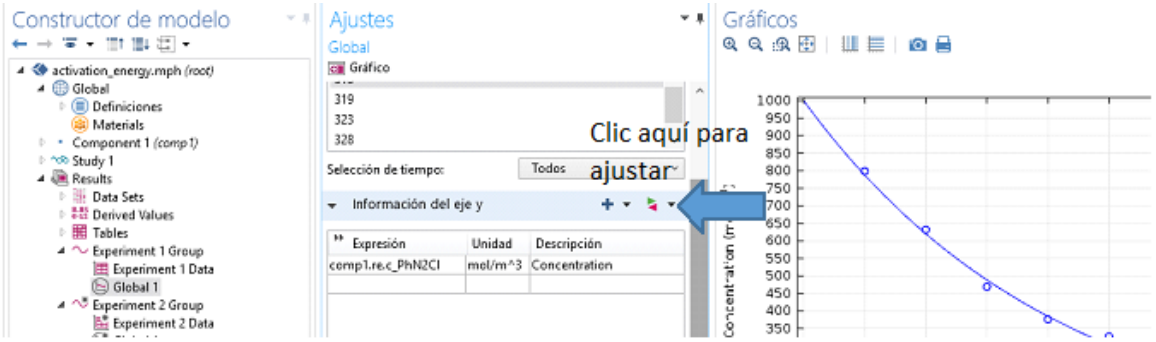
125. De la lista Valores de parámetros, elegir **333**.



126. Hacer clic en **Reemplazar expresión** en la esquina superior izquierda de la sección Datos de eje y. Del menú, elegir **Componente 1 > Ingeniería de la reacción > comp1.re.c_PhN$_2$Cl_concentration**.

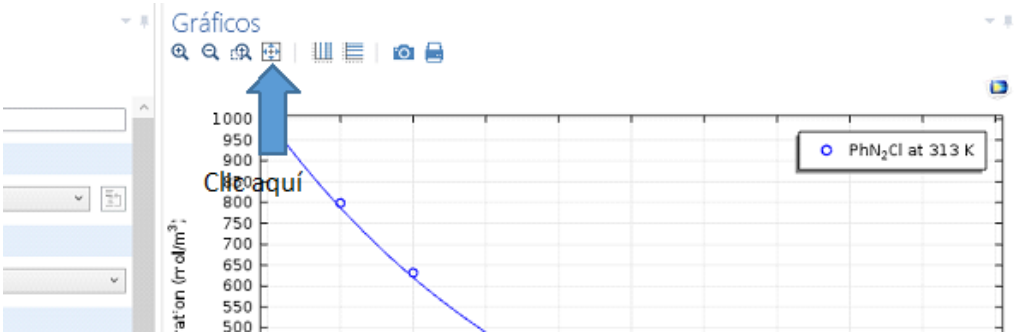


127. Hacer clic en **Reemplazar expresión** en la esquina superior izquierda de la sección Datos del eje x. Del menú, elegir **Resolvedor > t-Tiempo**.



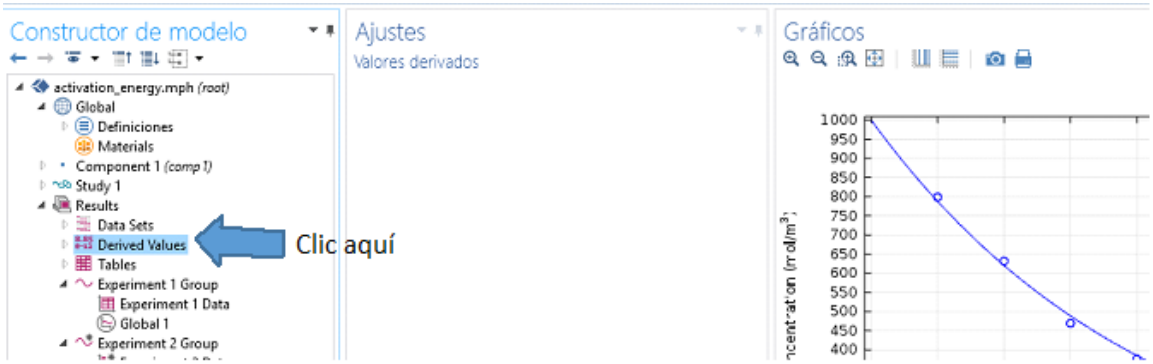
128. En la barra de herramientas de Experimento 5 Grupo, hacer clic en **Gráfico**.

129. Hacer clic en el botón **Ajuste de frontera** de la barra de herramientas para Gráfico.

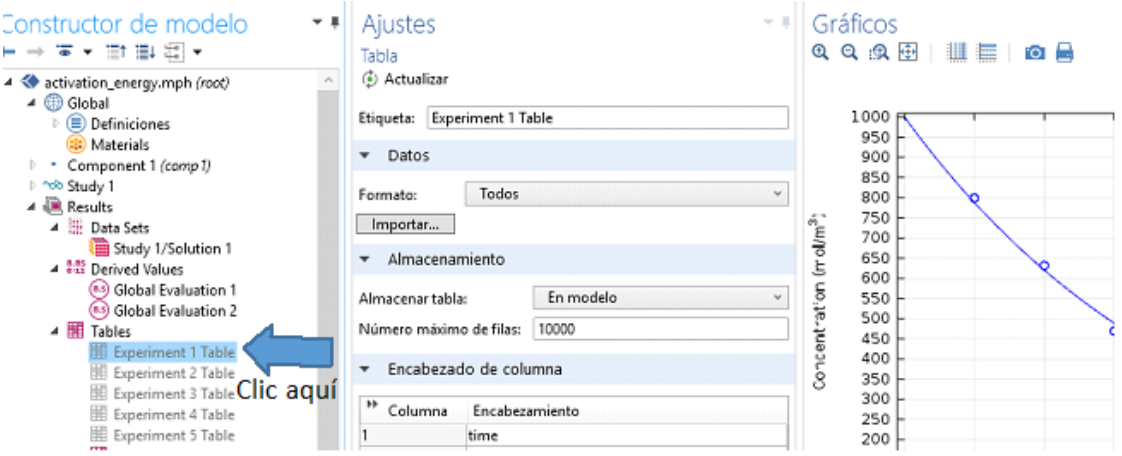


Valores derivados

130. En la barra de herramientas de Resultados, hacer clic en **Valores derivados**.



131. Ir a la ventana **Tabla** y verificar los valores para cada experimento.



Referencias:

- Comsol Multphysics
- Catalysis and Green applications; Gadi Rothenberg. Wiley-VCH
- Concepts of modern catalysis and kinetics. I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet. 2nd Edition. Wiley-VCH
- Fogler, H. S., (2005)., *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 4ª. Ed., Prentice Hall.
- Levenspiel, O., (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 3ª Ed., Limusa Wiley.
- Hill, C. G., (1977). *An Introduction to Chemical Kinetics and Reactor Design*. John Wiley and Sons.
- Davis, M.E.; Davis, R.J.J., (2002). *Fundamentals of Chemical Reaction*. 1st Ed., McGraw-Hill.
- Tiscareño, L.F., (2008). *ABC para comprender Reactores Químicos con Multireacción*, Ed. Reverté, Instituto Tecnológico de Celaya. pubs.acs.org