

Velocidad de reacción intrínseca-modelación vía el método secuencial

Rafael Torres Robles¹, Lilia Benítez Corona¹, Alejandra Hernández Espinosa¹
y José de Jesús Navarro del Angel²

Universidad Politécnica de Pachuca (UPP)¹, IPN-ESIQIE-Posgrado en ing. Química²
Zempoala, Hgo.¹; Cd de México, D.F.²; México
rafaeltorres@upp.edu.mx

Abstract— It develops and implements a strategy for data analysis of intrinsic reaction rate of heterogeneous catalytic reactions via the sequential method. Kinetic parameters as the reaction rate constant, adsorption constants and the activation energy are estimated; it also discriminates between various kinetic models and is selected to best represent the experimental data. The variables studied were temperature, stoichiometric ratios and space velocity. The methodology was applied to a case study: The hydrogenation of biphenyl in liquid phase, as simple reaction. Temperature between 300-375 ° C and 68-170 atmospheres pressure were handled; velocity data are isothermal reaction regime differential and the catalyst is based on oxides of cobalt and molybdenum. The results indicate that it is possible to use the sequential method in simple reactions.

Keywords: *intrinsic reaction rate, solid heterogeneous catalyst, kinetic models, parameter discrimination, sequential method*

Resumen— Se desarrolla y aplica una estrategia para el análisis de datos de velocidad de reacción intrínsecos en reacciones catalíticas heterogéneas vía el método secuencial. Se estiman parámetros cinéticos como la constante de velocidad de reacción, las constantes de adsorción y la energía de activación; además se discrimina entre varios modelos cinéticos y se selecciona al que mejor represente los datos experimentales. Las variables analizadas fueron la temperatura, las relaciones estequiométricas y el espacio velocidad. La metodología se aplicó a un caso estudio: La hidrogenación del bifenilo en fase líquida, como reacción simple. Se manejó la temperatura entre 300-375 °C y la presión entre 68-170 atmósferas; los datos de velocidad de reacción son en régimen diferencial isotérmico y el catalizador es a base de óxidos de cobalto y molibdeno. Los resultados indican que es posible utilizar el método secuencial en reacciones simples.

Palabras Claves: *Velocidad de reacción intrínseca, catalizador heterogéneo sólido, modelos cinéticos, discriminación de parámetros, método secuencial*

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente, a pesar de que han sido desarrollados los simuladores de procesos, estos no cuentan con los módulos para manejar los modelos de las velocidades de reacción ni mucho menos cuentan con las herramientas de cómputo para encontrar los parámetros adecuados o más convenientes en estos. Todo ello se da tanto en la industria de la transformación químico industrial como en la industria biotecnológica.

Para simular estas reacciones, especialmente cuando se tienen superficies catalíticas, hace falta primeramente contar con los datos experimentales de velocidad de reacción intrínseca que tome en cuenta la superficie catalítica, los fenómenos que sobre ella ocurren y la estimación de los parámetros que puedan distinguirse entre ellos como los sustanciales y los que no presentan relevancia en la velocidad de reacción o biorreacción. El modelo de una ecuación de velocidad de reacción heterogénea, corresponde, en general, al modelo propuesto por Hougen, O. A., Watson, K. M., 1943, en el cual se utilizaron los conceptos de Langmuir-Hinshelwood, los cuales combinados sirven ahora para representar la velocidad de reacción con catalizadores sólidos, ya sean químicos o biocatalizadores como células en

forma de floculo o inmovilizadas, gránulos, biopelículas o perlas enzimáticas; este modelo es conocido como el modelo LHHW (Rose, L. M., 1985).

La articulación de un bioproceso típico es el reactor o fermentador. En muchos bioprocesos las características de la reacción definen en gran medida la factibilidad económica de un proyecto. El mayor interés de sistemas biológicos se centra en las reacciones catalíticas. Por definición, un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de reacción sin alterar el equilibrio termodinámico de la reacción o desarrollando cambios en él que son permanentes. En una bioreacción homogénea el crecimiento de células es auto catalítica, lo cual significa que el catalizador es un producto de la reacción (Díaz, M., 2012).

Por otro lado, en una bioreacción heterogénea el desempeño de las reacciones se caracteriza porque existen gradientes considerables en temperatura y en concentraciones. Por ello variables como: la velocidad de reacción y el rendimiento obtenido del producto se consideran variables locales dentro del biocatalizador pues no todas las moléculas tienen acceso a los que son llamados los sitios activos. En la mayoría de los casos estas concentraciones no pueden medirse y deben estimarse utilizando la teoría de la difusión-reacción. Usualmente las bioreacciones catalíticas generan más de un modelo para representar el mecanismo de velocidad de reacción; el método secuencial es utilizado para discriminar estos modelos y encontrar el más representativo del fenómeno que está ocurriendo (Petersen, E. E., 1965).

El estudio del mecanismo de velocidad de reacción se maneja con una gama de posibles combinaciones de velocidades de reacción que contemplan los fenómenos de superficie, la adsorción y la desorción, sin tomar en cuenta los fenómenos de difusión (Masel, 2001).

Este estudio tiene como objetivo el desarrollar una metodología que compare técnicas de regresión lineal y no lineal y aplicar una técnica de discriminación secuencial a reacciones catalíticas heterogéneas simples; en el trabajo se estudia el caso de una sola reacción catalítica heterogénea: la hidrogenación del bifenilo. En el futuro se pretende aplicar la metodología a reacciones y biorreacciones catalíticas heterogéneas.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Para intentar formular una ecuación de velocidad de las reacciones catalíticas heterogéneas, es necesario basarse en las leyes básicas de la cinética química; usualmente las velocidades son expresadas como una función de la concentración de superficie de los reactivos y productos; se asume que la adsorción de equilibrio es descrita por la isoterma simple de Langmuir (Hill, C. G., 1979). La isoterma de Langmuir es un tipo de idealización de adsorción basada en las siguientes suposiciones:

- 1) Las moléculas son adsorbidas en los sitios en la superficie, una molécula por sitio,
- 2) La energía de adsorción es la misma en todos los sitios y es independiente del número de moléculas cercanas adsorbidas,
- 3) El número máximo de moléculas que se pueden adsorber es igual al número de sitios de superficie en la mono capa,
- 4) La adsorción es local y resulta de la colisión de las moléculas de la fase fluido con los sitios vacíos y
- 5) La velocidad de desorción depende solamente de la concentración de la superficie del adsorbante.

De todas estas suposiciones la segunda es la más débil, cuando se aplican adsorciones químicas en superficies catalíticas. Se ha aceptado que las superficies catalíticas son típicamente heterogéneas en

estructura, en tipos de sitios catalíticos, y especialmente en la energía de adsorción asociada con los sitios (Díaz, M, 2012).

Para el modelo de adsorción de Langmuir, la expresión de la concentración de la superficie de las especies adsorbidas de la masa del fluido es (Froment, G. F., Bischoff, K. B., 1979):

$$C_{il} = \frac{C_t k_i C_i}{1 + \sum k_i C_i} \quad (1)$$

Dónde: C_{il} es la concentración de los sitios de la superficie cubiertos por especies i (mol/g cat);

C_t es la concentración total de sitios (mol/g cat)

C_i es la concentración de especies i en la fase fluido (mol/l) y k_i es la constante de equilibrio de adsorción para las especies i (l/mol).

En el desarrollo de expresiones de velocidad, una de dos suposiciones son generalmente aplicables:

- El equilibrio de adsorción es mantenido en todo momento y la etapa controlante, para el proceso global, es la velocidad de la reacción en la superficie o,
- La velocidad de reacción en la superficie es rápida y el equilibrio entre la adsorción y desorción no se alcanza.

En este último caso, la etapa controlante podría ser la velocidad de adsorción o desorción. Un tratamiento para la formulación de expresiones de velocidad para reacciones heterogéneas fue establecido por Hougen, O. A., Watson, K. M., 1947, Yang, K. H. & Hougen, O. A. (1950). Estas expresiones son dadas por Marin, G. B. & Froment, (1982). Los resultados de las expresiones de velocidad de modelos de superficie ideal se refieren como las formulaciones de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Las siguientes suposiciones son aplicables en los modelos LHHW:

- Un mínimo de especies involucradas en la reacción es quimiadsorbida en la superficie del catalizador,
- La quimisorción ocurre aleatoriamente en la superficie del catalizador y
- La velocidad de reacción entre dos especies adsorbidas es proporcional al producto de la concentración de superficie de una de las especies y la fracción de sitios vecinos ocupados por la segunda especie.

Las ecuaciones de velocidad, en mecanismos de quimisorción para reacciones catalizadas por sólidos, son escritas generalmente con la combinación de tres grupos:

- a) Un grupo cinético,
- b) Un grupo de fuerzas intramoleculares y
- c) Un grupo de adsorción.

En esta forma, la velocidad global está dada por la expresión siguiente:

$$Velocidad = \frac{(grupo \dots cinético)(fuerzas intramoleculares)}{grupo \dots \dots \dots de adsorción} \quad (2)$$

Tabla 1. Ecuaciones Cinéticas propuestas para reacciones catalíticas heterogéneas

Grupo de Fuerzas Intramoleculares				
Reacción	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Etapla controlante Adsorción de A	$P_A - \frac{P_R}{K}$	$P_A - \frac{P_R P_S}{K}$	$P_A - \frac{P_R}{K P_B}$	$P_A - \frac{P_R P_S}{K P_B}$
Etapla controlante Adsorción de B	0	0	$P_B - \frac{P_R}{K P_A}$	$P_B - \frac{P_R P_S}{K P_A}$
Etapla controlante Desorción de R	$P_A - \frac{P_R}{K}$	$\frac{P_A}{P_S} - \frac{P_R}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R}{K}$	$\frac{P_A P_B}{P_S} - \frac{P_R}{K}$
Etapla controlante Reacción superficie	$P_A - \frac{P_R}{K}$	$P_A - \frac{P_R P_S}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K}$
No adsorción de A	0	0	$P_A P_B - \frac{P_R}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K}$
Reacción Homogenea	$P_A - \frac{P_R}{K}$		$P_A P_B - \frac{P_R}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K}$
Grupo de Adsorción (Ecuación General) $(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S + K_T P_T)^n$				
Reacción	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Adsorción A Etapa Controlante, cambie $K_A P_A$ por:	$\frac{K_A P_B}{K}$	$\frac{K_A P_R P_S}{K}$	$\frac{K_A P_R}{K P_B}$	$\frac{K_A P_R P_S}{K P_B}$
Adsorción B Etapa Controlante, cambie $K_B P_B$ por:	0	0	$\frac{K_A P_R}{K P_A}$	$\frac{K_A P_R P_S}{K P_A}$
Desorción de R Etapa Controlante, cambie $K_R P_R$ por:	$K K_R P_A$	$K K_R \frac{P_A}{P_S}$	$K K_R P_S P_B$	$K K_R \frac{P_A P_B}{P_S}$
Adsorción de A Etapa Controlante con disociación, cambie $K_A P_A$ por:	$\sqrt{\frac{K_A P_S}{K}}$	$\sqrt{\frac{K_A P_B P_S}{K}}$	$\sqrt{\frac{K_A P_B}{K P_S}}$	$\sqrt{\frac{K_A P_R P_S}{K P_B}}$
Adsorción de A Etapa Controlante con disociación, cambie $K_A P_A$ por:	$\sqrt{K_A P_A}$	$\sqrt{K_A P_A}$	$\sqrt{K_A P_A}$	$\sqrt{K_A P_A}$
A no Adsorbido reemplace $K_A P_A$ por:	0	0	0	0
Grupo Cinético				
Etapla Controlante: Adsorción de A	k_A			
Etapla Controlante: Adsorción de B	k_B			
Etapla Controlante: Desorción de R	$K_R K$			
Etapla Controlante: Adsorción de A con disociación	k_A			
No Adsorción de A	$k_A K_B$			
Reacción Homogénea	k			

La Tabla 1 muestra los diferentes grupos de ecuaciones cinéticas que pueden proponerse para reacciones catalíticas heterogéneas (Hougen, O. A., Watson, K. M., 1947, Yang, K. H. & Hougen, O. A., 1950). La estrategia seguida para obtener la mejor representación de la cinética intrínseca vía el método secuencial, fue la siguiente:

- 1 Búsqueda y Selección de los datos de velocidad de reacción del caso estudio,
- 2 Análisis de los datos experimentales de velocidad de reacción junto con las condiciones de operación a las que fueron obtenidos y de acuerdo con el mecanismo de reacción más adecuado a los pasos catalíticos,
- 3 Obtener expresiones de velocidad para reacciones catalíticas de acuerdo a la teoría LHHW,
- 4 Realizar un balance de materia para deducir la ecuación de la estequiometría y de acuerdo al tipo de datos que se tengan diferenciales o integrales,
- 5 Determinar los parámetros cinéticos utilizando métodos numéricos de optimización, estableciendo funciones no lineales de estos y
- 6 Discriminar los modelos cinéticos encontrados y optimizar los parámetros de estos utilizando el método secuencial programado en un lenguaje de cómputo adecuado.

A menudo, en la determinación de cinéticas heterogéneas intrínsecas, a partir de datos de velocidad de reacción, se generan varios modelos para representar el fenómeno (Tabla 1). El uso del método secuencial ayuda en la discriminación de los modelos que se propongan y en optimizar los parámetros que en estos se encuentren; así, se apoya al diseño experimental de tal forma que al aplicarse adquiera ventaja sobre la información generada dando una idea de cual deberá ser el experimento posterior o siguiente (Box, G. E. P. & Hill, W. J., 1967).

Generalmente, los experimentos cinéticos en reacciones catalíticas heterogéneas se llevan a cabo en dos tipos de reactores: tanque continuo de mezclado perfecto (CSTR) y el de flujo tapón (PFR), debido a que en ambos casos la ecuación de diseño del reactor tienen una solución analítica y a que se pueden establecer condiciones experimentales que eliminen los efectos de transferencia de masa por difusión. Los dos tipos son factibles por su economía y su simplicidad de construcción, pero el uso del reactor tubular de flujo pistón es más común para estudios de velocidad de reacción; estos reactores pueden ser operados en régimen diferencial o integral, el primero corresponde a la región de bajas conversiones (< 10 %) (Smith, J. M., 1965); a medida que aumenta la conversión se incursiona la evaluación en el régimen integral.

La ecuación de continuidad en un reactor (PFR) en régimen integral está dada por:

$$F dx = r dW \quad (3)$$

y sobre el reactor total:

$$\frac{w}{F} = \int \frac{dx}{r} \quad (4)$$

En dónde: w= Peso del Catalizador (gr); F=flujo másico (mol/h); x = es la conversión (adimensional) y r = es la velocidad de reacción (g h / mol).

Para los reactores (PFR) que operan en forma diferencial, la cantidad de catalizador es relativamente pequeña y las concentraciones en el lecho catalítico permanecen constantes, comportándose como un reactor tipo (CSTR), lo que permite fácil acceso a la velocidad de reacción ((Froment, G. F., Bischoff, K. B., 1979)), por lo tanto la ecuación de continuidad queda definida como:

$$-r = F \frac{x}{w} \quad (5)$$

Determinación de los Parámetros cinéticos: La gran complejidad de las ecuaciones de velocidad, tipo LHHW, se debe a su característica altamente no-lineal, por lo que es necesario el uso de técnicas adecuadas para la optimización de los parámetros cinéticos. En este trabajo se consideraron las técnicas de regresión no-lineal basadas en el algoritmo de Levenberg, K., 1944 y Marquart, D. W., 1963 para la obtención de los parámetros cinéticos. Se tuvo acceso al Software Visual Fortran Professional Edition 5.0 A (IMSL, 1972), el cual incluye la paquetería de la International Math and Statistics Library (IMSL, 1972); de la cual se utilizó la subrutina "UNSLF" para determinar los valores óptimos de las constantes cinéticas. Se empleó la minimización de la función objetivo $S(\Theta)$, la cual se define de la forma siguiente:

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{n_r} \sum_{j=1}^{n_e} (Y_{ij}^{exp} - Y_{ij}^{cal})^2 \quad (6)$$

En donde: n_r =número de reacciones; n_e =número de datos experimentales; Y_{ij}^{exp} = respuesta experimental y Y_{ij}^{cal} = respuesta calculada con el modelo matemático.

El programa de computo necesita una estimación inicial de los parámetros cinéticos (x_i) y este a su vez ajusta iterativamente los valores de $x(i)$ hasta encontrar un mínimo en la función objetivo $S(\Theta)$. El reporte final es la solución de los parámetros cinéticos $x(i)$, la suma de cuadrados residual (suma de las diferencias entre los valores de $(Y_{ij}^{cal}-Y_{ij}^{exp})^2$, la desviación estándar del modelo y la incertidumbre de los parámetros). La discriminación de modelos y optimización de parámetros se da por medio de la aplicación del método secuencial. Usualmente las reacciones catalíticas heterogéneas generan más de un modelo cinético para representar un proceso; por lo tanto, este tipo de reacciones confronta tres problemas: a) La identificación de un modelo que tome en cuenta a la superficie catalítica, b) encontrar los fenómenos que sobre ella ocurren y c) la velocidad a la que ocurre.

Las técnicas estadísticas son esenciales para determinar con cuanta precisión se reproducen los datos obtenidos en una modelación, de aquí que se pueda decidir si el modelo y sus parámetros son adecuados. Por lo que en este estudio se aplica el método secuencial propuesto por Box, G. E. P. & Hunter, W. G., 1965 el cual puede obtener:

- 1) Una comparación entre dos o más modelos,
- 2) El juego óptimo de los parámetros y
- 3) La plausibilidad o aprobación del modelo.

El diseño estadístico de experimentos pretende la estimación de parámetros precisos para los modelos de velocidad no lineal con un número mínimo de experimentos. Se debe remarcar que el método secuencial es útil y práctico en el desarrollo de las ecuaciones intrínsecas heterogéneas. Utilizando la información de la teoría de Box, G. E. P. & Hill, W. J., 1967, se derivó un procesamiento para el diseño secuencial, que permite comparar dos o más modelos, llevando a un máximo la función siguiente:

$$D = \frac{1}{2} \pi_{1,n-1} \pi_{2,n-1} \left[\frac{(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)^2}{(\sigma^2 + \sigma_1^2)(\sigma^2 + \sigma_2^2)} + \{y_n^{\wedge(1)} - y_n^{\wedge(2)}\} \left(\frac{1}{(\sigma^2 + \sigma_1^2)} + \left(\frac{1}{(\sigma^2 + \sigma_2^2)} \right) \right) \right] \quad (7)$$

D es una medida de la divergencia entre los dos modelos, $\pi_{i,n-1}$ es la probabilidad posterior normalizada y asociada con el modelo i después de (n-1) experimentos, σ^2 es la varianza de y^{\wedge} ; $y_n^{\wedge(1)}$ es el valor estimado de la variable dependiente para los n experimentos bajo el modelo i y σ_i^2 es su varianza. Cuando la varianza de los valores que se predicen son iguales, el criterio de la ecuación que define D, se reduce a la propuesta de Hunter, W. G. & Reiner, A.M., 1965.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

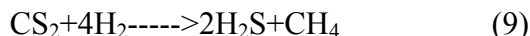
El caso estudio tomado, para éste trabajo, ha sido la hidrogenación del bifenilo, la cual es considerada una reacción simple. Las condiciones fueron en fase líquida con un intervalo de temperatura de 300 a 375 °C, una presión entre 68 a 170 atmosferas y la concentración de los reactivos y productos varió en un intervalo considerable; los datos de velocidad de reacción son en régimen diferencial isotérmico y el catalizador esta compuesto a base de óxidos de los metales cobalto y molibdeno soportados en alúmina (CoO-MoO₃/-Al₂O₃). (Urimoto, H & Sakikawa, N., 1972, Broderick, D. H. & Gates, B. C., 1980 y Sapre, A. V., 1980).

Fueron probadas diferentes ecuaciones cinéticas con el método propuesto de entre las cuales resultó la más adecuada la del tipo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) que expresa la reversibilidad de la reacción y la inhibición del bifenilo al sulfuro de hidrógeno y al hidrógeno. La expresión resultante fue:

$$r = \frac{kK_{BPH} K_{H_2}^3 (C_{BPH} C_{H_2}^3 - \frac{1}{K_C} C_{CHB})}{(1+K_{BPH}C_{BPH} + K_{H_2S}C_{H_2S})^3 (1+K_{H_2}C_{H_2})^2} \quad (8)$$

La etapa controlante es la reacción en la superficie.

Los datos experimentales utilizados para el caso de la hidrogenación del difenilo se resumen en las Tablas 2, 3, 4 y 5 y son datos obtenidos por Sapre, A. V., 1980; se reportan concentraciones y la velocidad de hidrogenación del difenilo que son estimadas a partir de la desaparición del difenilo. Las concentraciones del difenilo fueron tomadas exclusivamente en el régimen diferencial. Las del H₂S son reportadas en estas tablas y son calculadas de la cantidad de CS₂ adicionado en la alimentación, asumiendo la ecuación:



Voohoeve, R. J. H. & Stuver, J. C. M., (1971) han demostrado que la ecuación (9) es de orden de magnitud mucho mayor en su rapidez que la reacción del difenilo y por ello no puede interferir en el estudio de ella; de esta forma la cantidad disponible de hidrógeno se reduce debido a la estequiometria de la reacción del CS₂; esta cantidad de H₂ es restada de la concentración de éste en la alimentación y el resto es el que está disponible y es el reportado en las Tablas 2 a la 5, ya mencionadas. En estas tablas se indican dos superíndices: ¹Concentraciones calculadas a las condiciones del reactor y ²Límite de confianza del 95 % en la pendiente de la gráfica de conversión diferencial.

Tabla 2. Velocidad de Reacción de la Hidrogenación del Bifenilo a 300 o C

Concentración de Bifenilo ¹ , mol/l	Concentración de Ciclohexilbenceno ¹ , mol/l	Concentración de Hidrógeno, mol/l	Concentración de H ₂ S ¹ , mol/l	Velocidad de Hidrogenación del Bifenilo ² , (mol/gr de cat hr) 10 ⁶
0.0135	0.0	0.13066	0.00956	24.2±0.6
0.01306	0.0	0.11610	0.01911	16.2±0.3
0.01306	0.0	0.07342	0.03824	1.8±0.4
0.01313	0.0	0.18494	0.01924	24.5±1.8
0.01326	0.0	0.25731	0.01942	47.8±1.2
0.01338	0.0	0.32806	0.01958	57.0±1.8
0.00653	0.0	0.11172	0.01913	10.9±0.4
0.01950	0.0	0.11111	0.01903	21.8±0.9
0.02596	0.0	0.11096	0.01900	19.9±3.0
0.01303	0.00651	0.11138	0.01907	11.5±0.4
0.01302	0.00651	0.13033	0.00953	22.3±1.8
0.00652	0.00261	0.11155	0.01910	8.2±1.0
0.00652	0.00652	0.11143	0.01908	8.0±0.5
0.00651	0.01301	0.11125	0.01905	7.7±1.2
0.00658	0.00263	0.18519	0.01927	17.9±5.1
0.00657	0.01313	0.18472	0.01922	13.6±1.0

Tabla 3. Velocidad de Reacción de la Hidrogenación del Bifenilo a 325 o C

Concentración de Bifenilo ¹ , mol/l	Concentración de Ciclohexil benceno ¹ , mol/l	Concentración de Hidrógeno, mol/l	Concentración de H ₂ S ¹ , mol/l	Velocidad de Hidrogenación del Bifenilo ² , (mol/gr de cat hr) 10 ⁶
0.01261	0.0	0.07085	0.03690	4.4±0.5
0.01257	0.0	0.10746	0.01840	34.2±2.1
0.01256	0.0	0.12570	0.00920	47.1±2.6
0.01266	0.0	0.17815	0.01854	56.2±3.0
0.01278	0.0	0.24781	0.01871	93.4±3.0
0.01289	0.0	0.31605	0.01887	120.8±6.8
0.00633	0.0	0.10824	0.01854	21.8±1.0
0.01878	0.0	0.10704	0.01833	46.3±1.3
0.0251	0.0	0.10690	0.01830	45.4±2.1
0.01255	0.00627	0.10727	0.01837	22.4±2.7
0.01253	0.00626	0.12541	0.00917	36.2±2.9
0.00628	0.00251	0.10744	0.01840	17.4±4.0
0.00628	0.00628	0.10733	0.01838	16.0±0.8
0.00627	0.01254	0.10717	0.01835	13.7±1.0
0.00634	0.00253	0.17837	0.01856	26.1±1.7
0.00632	0.01265	0.17793	0.01852	25.3±2.0

Tabla 4. Velocidad de Reacción de la Hidrogenación del Bifenilo a 350 o C

Concentración de Bifenilo ¹ , mol/l	Concentración de Ciclohexil benceno ¹ , mol/l	Concentración de Hidrógeno, mol/l	Concentración de H ₂ S ¹ , mol/l	Velocidad de Hidrogenación del Bifenilo ² , (mol/gr de cat hr) 10 ⁶
0.01224	0.0	0.06882	0.03584	20.6±1.2
0.01210	0.0	0.10340	0.01771	60.1±1.7
0.01207	0.0	0.12083	0.00884	81.5±4.6
0.01220	0.0	0.17159	0.01786	101.9±9.0
0.01232	0.0	0.23896	0.01803	172.2±6.0
0.01244	0.0	0.30501	0.01821	217.5±9.6
0.00610	0.0	0.10166	0.01786	34.0±1.7
0.01799	0.0	0.10306	0.01765	84.6±3.0
0.02408	0.0	0.10292	0.01762	82.4±8.1
0.01208	0.00604	0.10323	0.01768	34.7±3.1
0.01204	0.00602	0.12057	0.00882	64.6±2.3
0.00605	0.00242	0.10339	0.01770	32.0±4.0
0.00604	0.00604	0.10329	0.01769	30.0±1.2
0.00603	0.01206	0.10314	0.01766	20.8±2.1
0.00611	0.00244	0.17178	0.01788	52.6±5.6
0.00609	0.01218	0.17137	0.017983	43.8±3.0

Tabla 5. Velocidad de Reacción de la Hidrogenación del Bifenilo a 375 ° C

Concentración de Bifenilo ¹ , mol/l	Concentración de Ciclohexil benceno ¹ , mol/l	Concentración de Hidrógeno, mol/l	Concentración de H ₂ S ¹ , mol/l	Velocidad de Hidrogenación del Bifenilo ² , (mol/gr de cat hr) 10 ⁶
0.01170	0.0	0.06578	0.03426	38.4±1.5
0.01163	0.0	0.09940	0.01702	88.4±2.6
0.01159	0.0	0.11605	0.00849	110.8±6.8
0.01175	0.0	0.16526	0.01720	152.8±8.0
0.01188	0.0	0.23048	0.01739	292.9±10.2
0.01201	0.0	0.29456	0.01758	391.1±12.8
0.00591	0.0	0.10105	0.01730	48.8±2.3
0.01739	0.0	0.09910	0.01697	126.2±3.4
0.02316	0.0	0.09897	0.01695	119.0±9.1
0.01161	0.00580	0.09924	0.01699	52.4±6.1
0.01157	0.00578	0.11581	0.00847	82.6±8.8
0.00581	0.00581	0.09930	0.01700	22.0±3.5
0.00580	0.01160	0.09916	0.01698	0.1±0.3
0.00588	0.00235	0.16543	0.01721	81.6±8.0
0.00587	0.01173	0.16505	0.01717	50.4±4.0

Con los resultados a diferentes temperaturas, se determinaron las energías de activación de esta reacción y este valor mantiene una cercanía con los valores encontrados en la literatura (Broderick, D. H. & Gates, B. C., 1980, Sapre, A., V., 1980 y Frye, C. G. 1962). El modelo cinético seleccionado predice la velocidad de reacción de la hidrogenación del difenilo con una desviación estándar de 0.5×10^{-9} con respecto a los datos experimentales.

La Tabla 6 muestra el ajuste que por mínimos cuadrados se realizó a las constantes k , K_c , K_{BPH} , K_{H_2S} y K_{H_2} que aparecen en el modelo encontrado con la metodología descrita en este trabajo (Ecuación (8)). En la tabla 6 aparecen los parámetros a_0 y a_1 de la regresión lineal de todas estas constantes en función de la temperatura; la norma tomada es la de los mínimos cuadrados.

Tabla 6. Regresión lineal de las constantes k , K_c , K_{BPH} , K_{H_2S} y K_{H_2} en función de la temperatura

Modelo: $\ln(\text{constante})=a_0 + a_1(1/T)$					
Constante	k				
Parámetros	Velocidad Intrínseca	K_c	K_{BPH}	K_{H_2S}	K_{H_2}
a_0	12.975	-2.1573	-5.0169	-12.328	1.0973
a_1	-12398	6253.1	4075.5	8631.1	1340.6

IV. CONCLUSIONES

Las velocidades de reacción pueden ser discriminadas en relación al modelo matemático con que se quieran representar según el o los mecanismos de reacción que se establezcan, a través del método secuencial, sin importar si los datos experimentales provienen de un régimen diferencial o integral.

La metodología propuesta ayuda a discernir cuál de los grupos: Fuerzas Intramoleculares, de adsorción o cinéticos son los que marcan la pauta sobre la etapa que controla la velocidad de reacción intrínseca.

La hidrogenación del bifenilo se puede representar por varios modelos, de acuerdo a ecuaciones de tipo LHHW; la metodología aplicada a esta hidrogenación encuentra que la reacción en la superficie es la etapa controlante, habiendo considerado la reversibilidad de la reacción. La inhibición de la hidrogenación del bifenilo por el sulfuro de hidrógeno y la competencia de adsorción del bifenilo y el sulfuro de hidrógeno se da en los mismos sitios activos.

La trascendencia de este estudio es que sienta las bases para utilizar esta metodología en biorreacciones heterogéneas que se presentan cuando se tienen microorganismos o enzimas inmovilizadas.

REFERENCIAS

- Box G. E. P. & Hill W. J., (1967). Discrimination among mechanistic models. *Technometrics*, 9 (1): 57-71
- Box, G. E. P. & Hunter W. G., (1965). The experimental study of physical mechanisms. *Technometrics*, 7 (1): 23-42
- Broderick, D. H. & Gates, B. C., (1980). A flow microreactor for study of high-pressure catalytic hydroprocessing reactions. *Prepr ACS Div of Fuel Chem*, 1: 53-56
- Díaz M., (2012). *Ingeniería de Bioprocesos*. Ediciones Nobel, España: 286-290
- Froment G. F. & Bischoff K. B., (1979), *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley and Sons, New York: 82- 86
- Frye, C. G. (1962), Equilibria in the hydrogenation of polycyclic aromatics. *J. Chem. Eng. Data.*, 7 (2): 592-595

- Hill, C. G. Jr., (1979). An Introduction to chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, John Wiley and Sons, New York: 50
- Hougen, O. A & Watson, K. M., (1947). General Principles. Ind. Eng. Chem, 35 (5): 529-541
- Hougen, O. A & Watson, K. M., (1943), Chemical Process principles, Part III. Ed. John Wiley & Sons, New York: 73-120
- Hunter W. G. & Reiner A. M., (1965). , Designs for discriminating between two rival models. Technometrics, 7: 307-323
- IMSL, (1972). International Mathematical and Statistical Library computer routines
- Levenberg, K., (1944). A method for solution of certain non-linear problems in least squares. Quart. Appl. Math., 2: 164-168
- Marin, G. B. & Froment, G. F., (1982). Reforming of C₆ hydrocarbons on a Pt-Al₂O₃ catalyst. Chem Eng Sci, 37 (5): 759 - 773
- Masel, R. I. (2001). Chemical Kinetics and Catalysis. Wiley-Interscienc, New York.: 157-170
- Marquart, D. W., (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. J. Soc. Indust Appl Math, 11 (2): 432 -441
- Rose, L. M., (1985). Chemical Reactor Designing Practice. Elsevier Scientific Publishing Co. Netherlands: 10-13
- Sapre, A. V., (1980). Ph D Diss. Reaction networks and kinetics in high-pressure hydrodesulphurization and hydrogenation catalyzed by sulfide CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃, University of Delaware
- Smith, J. M., (1965). Chemical Engineering Kinetics, McGraw Hill Book Co, New York: 113
- Urimoto H. & Sakikawa N. (1972). Hydrogenation of aromatic hydrocarbons. Sekiyu Gakkaishi 15, (11): 926-933
- Voorhoeve, R. J. H. & Stuver, J. C. M., (1971). The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene on niquel-tungsten sulfide catalysts. J Catal, 23: 228, 236 y 243
- Yang, K. H. & Hougen, O. A. (1950). Determination of mechanism of catalyzed gaseous reactions. Chem Eng Prog 46 (3): 146-157