

Análisis tensorial de reacciones químicas complejas

Complex chemical reactions by tensorial analysis

Recibido: 21/07/2015

Revisado: 13/08/2015

Aceptado: 04/09/2015

José S. Orbegoso López¹, Alfredo Palomino Infante², Teodosio C. Quispe Ojeda¹

RESUMEN

Objetivo: Utilizar el análisis tensorial para calcular las invariantes de un sistema de reacciones complejas reversibles y luego simular el sistema de EDO con MatLab para obtener los perfiles concentración vs tiempo de cada componente, lo que hace posible hacer frente a cualquier tipo de cinética lineal. **Métodos:** Se ha generado un caso de estudio ideal, constituido por 05 especies reaccionantes que interactúan reversiblemente, bajo las condiciones que dan los coeficientes cinéticos de reacción, los mismos que, como una función de la temperatura y energía de activación (Arrhenius), determinan comportamientos menos o más alejados de la idealidad termodinámica o del equilibrio. **Resultados:** Los perfiles resultantes muestran que ante el cambio de base de referencia, se mantienen los perfiles, variando el punto de inicio del estado estacionario, lo que hace asequible el manejo de cada variable según sus coeficientes cinéticos de velocidad de reacción. **Conclusiones:** Los modelos matemáticos derivados mediante este procedimiento en el análisis de sistemas reaccionantes complejos pueden ser simulados y es posible hacer variaciones de los coeficientes cinéticos de velocidad de reacción, obteniendo nuevos perfiles de concentración vs tiempo, con el propósito de hallar las condiciones de estabilidad que sean convenientes.

Palabras clave: Análisis tensorial, reacciones complejas, invariantes de reacciones.

ABSTRACT

Objective: Using the tensor analysis to calculate the invariants of a complex system of reversible reactions and then simulate the EDO system with MatLab for the concentration vs. time profiles of each component, making it possible to deal with any type of linear kinetics. **Methods:** It generated ideal case study, consisting of 05 interacting reversibly reacting species under the conditions that the reaction rate coefficients, the same as a function of temperature and activation energy (Arrhenius) determine behaviors or less further away from the thermodynamic equilibrium or ideality. **Results:** The resulting profiles show that in the baseline shift, the profiles are kept, varying the starting point of the steady state, making affordable management of each variable according to its kinetic reaction rate coefficients. **Conclusions:** The mathematical models derived by this method in the analysis of complex reaction systems can be simulated and may make variations of the kinetic reaction rate coefficients, obtaining new concentration vs. time profiles for the purpose of finding the stability conditions that they are convenient.

Keywords: Tensor analysis, complex reactions, invariants of reactions

INTRODUCCIÓN

El estudio de las reacciones cinéticas complejas han ocupado el interés de muchos investigadores, y aunque muchas conclusiones se han logrado hasta la fecha, el camino queda abierto para su posterior análisis y la investigación de muchos modelos, incluyendo el uso de herramientas de simulación y software que mejoran el rendimiento y la eficiencia de los sistemas, tanto para aplicaciones de laboratorio como a escala industrial.

Aquí se amplía el análisis de sistemas de reacción lineales complejos usando la estructura de análisis tensorial. Por lo tanto, proponemos una reacción química idealizada de cinco especies vinculadas en una reacción consecutiva paralelo reversible, que se simplifican para producir una variedad de topologías que se resuelven con MatLab.

En la ingeniería de las reacciones químicas, las investigaciones y avances actuales, se proyectan en nuevos campos con el propósito de confluir con nuevas alternativas y herramientas a la solución de los sistemas de reacciones complejas. Los modelos clásicos se han planteado, muchas veces sin culminar en soluciones por las limitaciones de software y hardware, sin embargo, en la actualidad, esas herramientas están al alcance de los ingenieros y especialistas, y mediante técnicas de simulación se pueden lograr el manejo y control de variables y sistemas reaccionantes complejos. La presente investigación propone una nueva forma de resolución de tales sistemas introduciendo el análisis tensorial, calculando las invariantes y mostrando las posibilidades de control y manejo de las variables buscando las condiciones más convenientes, y por simulación encontrar la estabilidad (condiciones estacionarias), las soluciones.

En el análisis de redes de reacción y sistemas complejos se han utilizado datos cinéticos experimentales reportados, coeficientes estequiométricos conocidos, velocidades de reacción, órdenes de reacción y parámetros diversos, para sistemas particulares y, por extensión, para esquemas similares (Higham, 2007, y Westerterp & Wijngaarden, 1992).

Wei & Prater (1962) evaluaron sistemas triangulares monomoleculares reversibles de los isómeros del isobutano, mostrando la relación entre la concentración y los parámetros cinéticos, haciendo posible la predicción de su comportamiento lo que les permitió proponer las bases para el comportamiento macroscópico de sistemas complejos y dinámicos. Prater, Silvestri y Wei (1967) ampliaron esa frontera abordando sistemas complejos de primer orden con pasos irreversibles. Luego, Aris (1989), García-Ochoa, (1987), Verwijs (1992) y Palomino (2009), entre otros aportaron con análisis vectorial, y tensorial hasta aplicaciones infinitesimales y numéricas.

¹Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión. Email: jose08052010@gmail.com

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Morrison (1991) plantea el análisis de sistemas caóticos para la transición de sistemas solubles y cercanamente solubles y aquellos que son completamente estocásticos o de rango, recopilando el modelo de Edward Lorenz (1963), utilizando las ecuaciones de Navier & Stokes interpreta las alteraciones climáticas y el incremento del CO₂ en la atmósfera. Muñoz (2004), Barnsley et al. (1988) recogen los planteamientos de Poincaré (1890); Fricke & Klein (1897) y Escher (1971), aplicaron el análisis matemático al estudio de los fenómenos naturales, para los ciclos límite de los atractores periódicos y los atractores extraños, que cuando son discretos se les conoce como fractales. Lotka – Volterra (1925-1926), establecen la relación de una población de presas y otra de predadores. Lorenz (1993) refiere el trabajo de Belousov (1893 -1970), sobre el modelamiento del ciclo de Krebs, que culminó Zhabotinsky (1994), fundamentando la teoría de las reacciones oscilatorias para procesos no lineales alejados del equilibrio en 9 etapas esenciales.

Michaelis & Menten (1913) plantean la reacción compleja enzima sustrato y el estado de aproximación cuasi estacionaria. Segel (2003) actualiza el modelo cinético que sobre la base de 4 especies, y 4 reacciones explican esta cinética heterogénea. Van de Vusse (1964) puso en discusión el tema selectividad – sensibilidad cinética en PFR y CSTR, y un grado intermedio de mezclado (PFR con reciclo) generalizando la influencia del mezclado sobre la selectividad isotérmica, y es Carberry (1976) que involucra la estabilidad dinámica input – output de los reactores de flujo, para el control y estabilidad asintótica global o local.

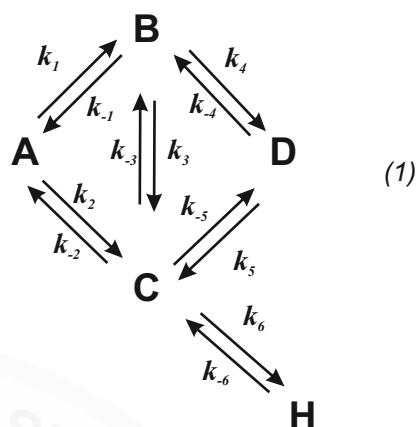
Rivero & Herrera (2008) abordan la simulación de la polimerización por copolimerización de monómeros y uso de agregados cruzados iniciador – polímero para explicar la evolución de los pesos moleculares promedio del polímero, permitiendo predecir y/o proponer mecanismos de polimerización. Harper (1971) desarrolló el mecanismo de reacción de la glucólisis. Cominetti (2007) analiza las capacidades de levaduras, y considera el conjunto infinito de reacciones catalizadas por enzimas que ocurren en las células, agrupándolas en rutas o vías metabólicas, que para el caso de la glicólisis, en dos fases metabólicas: Catabolismo, mediante la degradación oxidativa de moléculas nutrientes complejas y anabolismo, o biosíntesis reductora de moléculas complejas a partir de precursores sencillos y con gasto de energía (en forma de ATP o como consumo de poder reductor). Plantea la resolución matemática de cada subdominio para cada subsistema de cinco ecuaciones catabólicas y cinco anabólicas.

El objetivo del trabajo es utilizar el análisis tensorial para calcular las invariantes de un sistema de reacciones complejas reversibles. Los objetivos específicos se enfocan en obtener por modelamiento un sistema de EDO, partiendo del sistema estequiométrico de reacciones químicas complejas y simular con MatLab para obtener los perfiles de concentración vs tiempo del sistema complejo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar el análisis tensorial de las reacciones químicas complejas, se ha generado un caso de estudio ideal, constituido por 05 especies reaccionantes que interactúan reversiblemente, bajo las condiciones que dan los coeficientes cinéticos de reacción, los mismos que, como una función de la temperatura y energía de activación (Arrhenius), determinan comportamientos menos o más

alejados de la idealidad termodinámica o del equilibrio. El sistema de reacción complejo es el siguiente:



Donde:

A, B, C, D, H son las especies reaccionantes.

k₁, k₋₁, k₂, k₋₂, k₃, k₋₃, k₄, k₋₄, k₅, k₋₅, k₆, k₋₆ son los coeficientes cinéticos de velocidad de reacción. Del sistema de reacciones químicas se obtiene el modelo matemático, y luego bajo condiciones apropiadas en los coeficientes en referencia, se simula para obtener los perfiles de las variables concentración vs tiempo.

RESULTADOS

Como resultado del trabajo previo, se ha generado un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO). El siguiente set de EDO corresponde a la cinética para determinar el comportamiento del sistema reversible (1):

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -(k_1+k_2)C_A+k_{-1}C_B+k_2C_C \\ \frac{dC_B}{dt} &= k_1C_A+(k_{-1}+k_3+k_4)C_B+k_3C_C+k_4C_D \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_1C_A+(k_3C_B-(k_{-2}+k_3+k_5+k_6)C_C+k_5C_D+k_6C_H \\ \frac{dC_D}{dt} &= k_4C_B+(k_5C_C-(k_{-4}+k_5)C_D \\ \frac{dC_H}{dt} &= k_6C_C-k_6C_H \end{aligned} \quad (2)$$

En notación matricial, utilizando el análisis tensorial para reacciones complejas (8):

$$\frac{dC_i}{dt} = C_i' = K_{ij}C_j \quad (3)$$

$$K_{ij} = \begin{bmatrix} -(k_1+k_2) & k_{-1} & k_2 & 0 & 0 \\ k_1 & -(k_{-1}+k_3+k_4) & k_3 & k_4 & 0 \\ k_2 & k_3 & -(k_{-2}+k_3+k_5+k_6) & k_5 & k_6 \\ 0 & k_4 & k_5 & -(k_{-4}+k_5) & 0 \\ 0 & 0 & k_6 & 0 & -k_6 \end{bmatrix}$$

Utilizando los coeficientes cinéticos y reemplazando a los elementos K_{ij} , la matriz quedaría así:

$$K = \begin{pmatrix} -2,500 & 0,500 & 0,1000 & 0 & 0 \\ 2,000 & -1,100 & 0,1000 & 0,1000 & 0 \\ 2,500 & 0,1000 & -2,3000 & 0,5000 & 0,1000 \\ 0 & 2,5000 & 2,0000 & -2,1000 & 0 \\ 0 & 0 & 2,5000 & 0 & 1,000 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Y la matriz modal resultante es:

$$M = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} & X_{14} & X_{15} \\ 1,0000 & 1,0000 & 1,0000 & 1,0000 & 1,0000 \\ -0,9572 & 3,3077 & 3,8680 & -1,0394 & 4,4118 \\ -6,0049 & 11,2115 & 2,6835 & 3,2966 & -12,8713 \\ 9,7372 & 13,0769 & 8,3417 & -6,7716 & -28,2574 \\ 4,0807 & 191,5000 & -16,8602 & -2,9540 & 19,1581 \end{pmatrix} \quad (5)$$

De los siguientes valores obtenidos se pueden hallar las tres principales invariantes del tensor de velocidad de reacción:

$$I_1(A) = tr(A) = K_{11} + K_{22} + K_{33} + K_{44} + K_{55} \quad (6)$$

$$I_2(A) = \frac{1}{5} [tr(A)^2] \quad (7)$$

$$I_3(A) = det(A) = \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} & K_{14} & K_{15} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} & K_{24} & K_{25} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} & K_{34} & K_{35} \\ K_{41} & K_{42} & K_{43} & K_{44} & K_{45} \\ K_{51} & K_{52} & K_{53} & K_{54} & K_{55} \end{vmatrix} \quad (8)$$

Entonces, las invariantes del tensor de velocidad de reacción pueden ser calculadas:

$$I_1 = -2,5 - 1,1 - 2,3 - 2,1 + 0,1 = -7,9$$

Invariante que puede ser determinada igualmente por la suma de los siguientes valores:

$$I_1 = \sum \lambda_i = -3,579 + 0,2463 - 0,2978 - 2,6900 - 1,5794 = -7,9000$$

$$I_2 = -256,4214$$

$$I_3 = 1,1156 \approx \text{valor cercano a } 0$$

Por otro lado, la solución general de la ecuación (3) es:

$$C(t)_i = \sum a_i e^{\lambda_i t} X_i \quad (9)$$

Que se puede escribir de la forma:

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ C_3(t) \\ C_4(t) \end{bmatrix} = \alpha_1 e^{\lambda_1 t} \begin{bmatrix} X_{11} \\ X_{12} \\ X_{13} \\ X_{14} \end{bmatrix} + \alpha_2 e^{\lambda_2 t} \begin{bmatrix} X_{21} \\ X_{22} \\ X_{23} \\ X_{24} \end{bmatrix} + \alpha_3 e^{\lambda_3 t} \begin{bmatrix} X_{31} \\ X_{32} \\ X_{33} \\ X_{34} \end{bmatrix} + \alpha_4 e^{\lambda_4 t} \begin{bmatrix} X_{41} \\ X_{42} \\ X_{43} \\ X_{44} \end{bmatrix} + \alpha_5 e^{\lambda_5 t} \begin{bmatrix} X_{51} \\ X_{52} \\ X_{53} \\ X_{54} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Las constantes α_i se determinan con las condiciones iniciales:

$$\forall t = 0; C_1(0) = 1,0; C_2(0) = C_3(0) = C_4(0) = C_5(0)$$

Y sus valores numéricos son:

$$\begin{bmatrix} 1,0 \\ 0,0 \\ 0,0 \\ 0,0 \\ 0,0 \end{bmatrix} = \alpha_1 \begin{bmatrix} 1,0000 \\ -0,9572 \\ -6,0049 \\ 9,7372 \\ 4,0807 \end{bmatrix} + \alpha_2 \begin{bmatrix} 1,0000 \\ 3,3077 \\ 11,2115 \\ 13,0769 \\ 191,5000 \end{bmatrix} + \alpha_3 \begin{bmatrix} 1,0000 \\ 3,8680 \\ 2,6835 \\ 8,3417 \\ 16,8602 \end{bmatrix} + \alpha_4 \begin{bmatrix} 1,0000 \\ -1,0394 \\ 3,2966 \\ -6,7716 \\ -2,9540 \end{bmatrix} + \alpha_5 \begin{bmatrix} 1,0000 \\ 4,4118 \\ -12,8713 \\ -28,2574 \\ 19,1581 \end{bmatrix} \quad (11)$$

La ecuación (11) corresponde al sistema de ecuaciones lineales no homogéneas, y su resolución arroja los siguientes valores:

$$\alpha_1 = 0,2950; \alpha_2 = 0,0120; \alpha_3 = 0,1584; \alpha_4 = 0,5005; \alpha_5 = 0,0340 \quad (12)$$

Por un principio de generalización todos los sistemas de reacciones complejas pueden ser abordados tensorialmente, desde las redes de reacciones hasta los modelos ambientales, biológicos, bajo los criterios de modelamiento matemático y simulación mostrados.

Resolviendo con Matlab

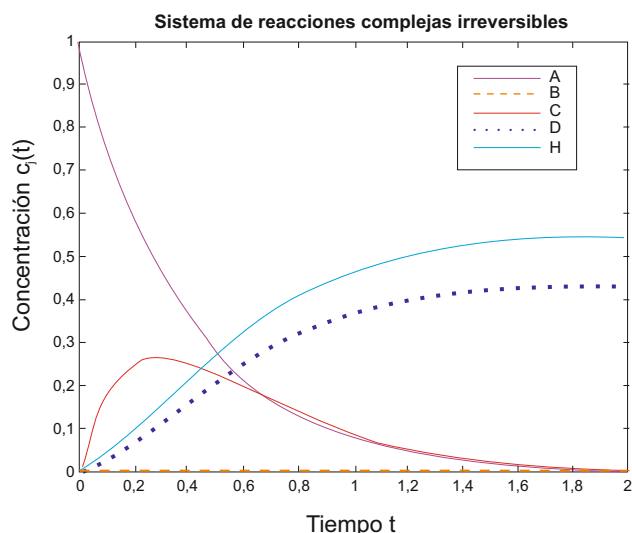


Figura 1. Perfiles de concentración de las 5 especies reaccionantes vs tiempo.

Al cambiar los coeficientes cinéticos, se tienen los siguientes perfiles:

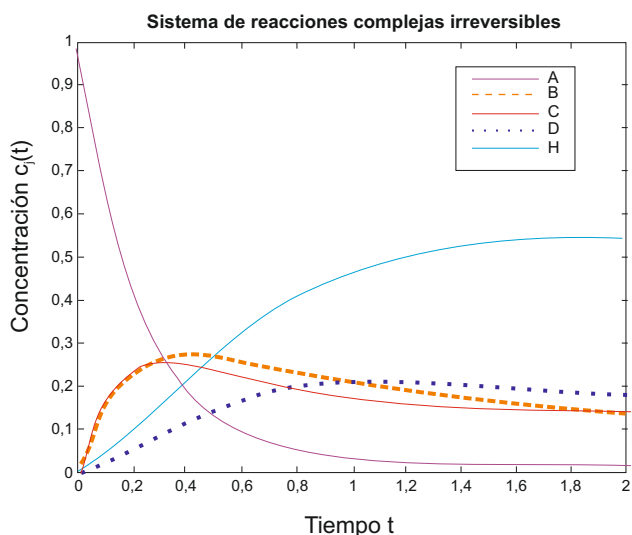


Figura 2. Perfiles de concentración de las 5 especies reaccionantes vs tiempo con otros datos.

DISCUSIÓN

El cálculo del tensor es aplicable al análisis de las reacciones químicas reversibles lineales complejas, siendo las invariantes tensoriales indicadores que con el cambio de bases de referencia tensorial, es posible obtener indicadores de comportamiento de los sistemas de reacciones, y por extensión, permiten determinar el estado de las variables concentración en cualquier punto de corte en el tiempo.

El cálculo de las invariantes tensoriales de las reacciones químicas complejas se realizó partiendo de la Teoría Caley-Hamilton, y ha permitido mostrar que los



Figura 3. Investigador realizando el análisis tensorial de reacciones químicas complejas.

coeficientes de velocidad de reacción k_{ij} y las condiciones iniciales para el sistema ecuacional que representa el modelo reaccionante complejo puede determinar diferentes perfiles de concentración frente al tiempo, como se muestra en las figuras.

La determinación de la relación seudo polinómica derivado de Caley-Hamilton, permite obtener una descripción del dominio reacción química compleja.

Los modelos matemáticos derivados mediante este procedimiento en el análisis de sistemas reaccionantes complejos pueden ser simulados y es posible hacer variaciones de los coeficientes cinéticos de velocidad de reacción, obteniendo nuevos perfiles de concentración vs tiempo, con el propósito de hallar las condiciones de estabilidad que convengan.

Tales sistemas pueden ser mejorados con el uso de los catalizadores de óxidos metálicos, que permiten alcanzar las condiciones termodinámicas más convenientes

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aris, R., (1980). *Vectors, Tensors, and the Basic Equations of Fluid Mechanics*. New York: Dover.
- D.M., Jones, C.R., Bischoff, K.R., (1967). *Determination of rate constants for complex kinetics models*, Ing. Eng. Chem., Process Design and Development 6, No. 4, p. 539.
- Feinberg, M., (1987). Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors I. The deficiency zero and efficiency one theorems, *Chemical Engineering Science*, Vol. 42, N° 10, pp. 2229 – 2268.
- García, O. et. al., (1989), Modeling of the termal n-octane oxidation in the liquid phase. *Industrial engineering chemical research journal*, Vol 28, pp. 43-44
- Gleick, J. (1988). *Chaos: making a new science*, Penguin Books Chaos, New York, Chaotic behavior in systems. ISBN 0 14 00.9250 1 1.
- Kuo, J. Wei, J., (1969). *Lumping analysis in monomolecular reaction systems analysis of tehe exactly lumpable system*, *Industrial and Engineering Chemical Fundamentals* 8, p. 114 – 123.
- Lorenz, E., (1993). *The essence of chaos*, Jessie and John Danz, *Lecture Series*, 1993, University of Washington Press, New York. Disponible en: <http://www.washington.edu/uwpress/search/books/LORESS.html>.
- Palomino, I. et. al. (2009). Cinética de reacciones complejas via analisis tensorial, *Revista PNFT*, Nov. Perú.