



8

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

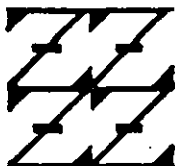
ESTIMACION DE PARAMETROS Y
DISCRIMINACION DE MODELOS EN
CATALISIS HETEROGENEA

295475

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JORGE ALBERTO ESCOBAR RAMIREZ

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



LO HUMANO ES
DE NUESTRA REFLEXION

DIRECTOR DE TESIS: M. EN C. ESTEBAN MINOR PEREZ

MEXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/512/01

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: ESCOBAR RAMIREZ JORGE ALBERTO

P r e s e n t e.

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

Presidente:	M. en C. Ma. José Marques Dos Santos
Vocal:	M. en C. Esteban Minor Pérez
Secretario:	M. en A. Teresa Guerra Dávila
Suplente:	I.Q. Angel Gómez González
Suplente:	M. en C. Néstor Noé López Castillo

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D. F., 30 de Abril, del 2001.

EL JEFE DE LA CARRERA



**ZARAGOZA
INGENIERIA QUIMICA
SECRETARIA TECNICA**

I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ

Todo mi agradecimiento a mis padres
por su gran apoyo y comprensión
a lo largo de mis estudios.

A mis hermanos por todo el apoyo que
me han brindado durante mi vida.

Con agradecimiento al M. en C. Esteban Minor Pérez, por su valiosa dirección y asesoría sin los cuales no hubiese sido posible la elaboración de esta tesis.

Agradecimiento a todo el jurado que de alguna manera cooperaron en la elaboración de la tesis.

A todos mis compañeros y amigos Rosalva, Jesús, Jessica, Aurelio, Abigail, Ernesto, Gerardo, Efraín, Eulogio. . . . y en especial a Claudia.

RESUMEN

Después de una discusión breve de los aspectos teóricos de una investigación cinética, en este trabajo se repasa la metodología de análisis cinético, para reacciones simples. Se presta especial atención a los métodos para estimar parámetros de ecuaciones algebraicas y diferenciales, como a las pruebas estadísticas que se pueden realizar en un análisis estadístico que permita discriminar modelos cinéticos. Se analiza el procedimiento secuencial para el diseño experimental para la discriminación óptima entre modelos rivales, propuesto por Box y colaboradores, esto aplicado a la isomerización de n-pentano utilizando datos experimentales reportados por *Hosten y Mezaki*. Como consecuencia de la utilización del diseño secuencial se aplica el procedimiento de estimación de parámetros óptimos introducido por *Box y Henson*. El trabajo también compara estimaciones de parámetros obtenidas por el método de *Levenberg-Marquardt* y usando también pruebas estadísticas *t-Student* y prueba *F*. Los modelos que se probaron son obtenidos a partir de mecanismos de reacción del tipo *LHHW* para las reacciones de fosgeno, isomerización de n-buteno y isomerización de n-pentano obteniendo un buen ajuste de los modelos seleccionados. Por ejemplo en el caso de la reacción de fosgeno, el mecanismo más adecuado es el que controla la reacción de superficie ya que tiene todos sus parámetros positivos y representa adecuadamente los datos experimentales a todas las temperaturas obteniendo una desviación estándar para el modelo de 0.000397.

INDICE GENERAL

	Pág.
Introducción.	8
1. CINÉTICA QUÍMICA EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA.	9
1.1 Expresiones de rapidez de reacción en sistemas heterogéneos.	10
1.2 Factores que afectan la rapidez de reacción en sistemas heterogéneos.	11
1.3 Modelos cinéticos en sistemas heterogéneos del tipo LHHW.	14
1.4 Reacción y difusión en catalizadores sólidos.	18
1.5 Adsorción en sólidos.	25
1.6 Desarrollo de mecanismos de reacción.	29
2. CATÁLISIS.	35
2.1 Componentes básicos de un catalizador.	36
2.2 Propiedades y características de un catalizador.	37
2.3 Función de los reactores experimentales en el desarrollo de los catalizadores.	40
2.4 Función de los reactores de laboratorio en la obtención de datos experimentales.	41
2.5 Generación de datos experimentales mediante un diseño experimental.	45
2.6 Determinación del error experimental.	48

3. TÉCNICAS DE OPTIMIZACIÓN Y PRUEBAS ESTADÍSTICAS.	50
3.1 Desarrollo de modelos cinéticos a partir de sus mecanismos de reacción y de la etapa controlante.	50
3.2 Técnicas de optimización por mínimos cuadrados.	62
3.3 Técnicas de optimización no lineales.	65
3.4 Pruebas estadísticas para seleccionar el mejor modelo.	68
3.5 Diseño secuencial y discriminación de modelos.	74
3.6 Discriminación Bayesiana.	76
3.7 Diseño Optimo para la estimación de Parámetros.	77
 4. DESARROLLO DE ESTRATEGIAS Y APLICACIONES	
4.1 Caso de estudio I: Formación de fosgeno.	79
4.2 Caso de estudio II: Isomerización de n-buteno.	93
4.3 Caso de estudio III: Isomerización de n-pentano.	110
 Conclusiones.	125
Recomendaciones.	126
Bibliografía.	127

NOMENCLATURA

A	Componente de reacción.	
A_i	Area de superficie interna del catalizador.	m^2/m^3
A_0	Factor de frecuencia.	s^{-1}
B	Componente de reacción.	
b	Vector de parámetros estimados.	
C	Componente de reacción.	
C	Matriz de varianza-covarianza.	
$C_A, C_B, C_R, \dots$	Concentración molar de la especie A, B, R . . .	$gmol/m^3$
C_{Ab}, C_{Bb}, C_{Ri}	Concentración molar de A,B,R adsorbidos.	$gmol/g \text{ cat.}$
C_i	Concentración molar de espacios vacíos del catalizador.	$gmol/g \text{ cat.}$
C_{AS}	Concentración molar del reactante en el interior del sólido.	$gmol/g \text{ cat.}$
C_t	Concentración total de espacios.	$gmol/g \text{ cat.}$
E	Energía de activación.	
D	Componente de reacción.	
D	Criterio de discriminación.	
D_e	Difusibilidad efectiva	dm^2/s
F	Velocidad de flujo molar.	$gmol/hr$
F_A	Velocidad de alimentación del reactante A.	$gmol/hr$
f	Función	
f'_{tu}	Derivada parcial de un modelo no lineal con respecto i-ésimo parámetro.	
G	Matriz de derivadas parciales.	
G^T	Transpuesta de la matriz G	
I	Matriz identidad de ψ	
K	Constante de equilibrio	
K_A	Constante de equilibrio en la adsorción.	cm^3/g
$K^{(a)}_i$	Vector de parámetros empíricos	
K_{S_r}	Constante de equilibrio en la superficie de reacción.	cm^3/g
K_R	Constante de equilibrio de la desorción.	cm^3/g
K_i	Matriz de coeficientes de velocidad.	
k	Coeficiente de reacción.	
k_A	Coeficiente de velocidad en la quimisorción.	$gmol/hr \text{ atm g cat.}$
k_{S_r}	Coeficiente de velocidad en la superficie de reacción.	$gmol/hr \text{ atm g cat.}$
k_R	Coeficiente de velocidad para la desorción.	$gmol/hr \text{ atm g cat.}$
$k_1, k_2, \dots$	Coeficiente de velocidad de reacción.	$gmol/hr \text{ atm g cat.}$
L	Concentración total de sitios activos en el catalizador.	
l	Sitios vacíos activos.	
M_A	Velocidad de reacción de consumo.	
M	Matriz de varianza-covarianza.	
m	Numero de experimentos duplicados.	
N_A	Moles del componente A	
n	Numero de observaciones.	
n	Exponente del termino de adsorción.	
n_i	Numero de replicas de los experimentos.	

$P_A, P_B, \dots$	Presión parcial de los componentes A, B, . . .	atm
R	Constante universal de los gases.	cal/mol K
R_1	Velocidad de difusión.	gmol/hr g cat.
$R_2 R_3$	Velocidad de adsorción.	gmol/hr g cat.
R_3	Velocidad de reacción en la superficie.	gmol/hr g cat.
R_4	Velocidad de desorción.	gmol/hr g cat.
r	Velocidad de reacción,	gmol/hr g cat.
	Radio del poro.	m
r_m	Radio medio.	m
$P(M_i)$	Probabilidad de la función	
$P(M/y)$	Probabilidad de la función	
p	Número de parámetros en un modelo.	
S	Desviación estándar	
S_a	Superficie de área por unidad de masa de catalizador.	m ² /g
$S_{i,n}$	Suma de cuadrados residual.	
S_i^2	Varianza del error experimental.	
SC	Suma de cuadrados.	
CM	Cuadrados medios.	
s_i	Grados de libertad para los i-ésimos grupos de corridas duplicadas.	
T	Temperatura absoluta.	K
t	Tiempo.	s
v_i	Parámetros del modelo.	
W	Peso del catalizador.	g de catalizador.
W_A	Flux molar de la especie A	gmol/m ² s
X	Matriz de la variable independiente.	
X^T	Transpuesta de la matriz X	
X^{-1}	Inversa de la matriz X	
x	Conversión del i-pentano	
$\hat{y}$	Valor estimado de la variable dependiente.	
$\bar{y}$	Valor promedio de la variable dependiente.	
y	Valor observado de la variable dependiente.	
$\bar{y}_i$	Promedio aritmético de n_i observaciones replicadas.	
Z	Matriz de derivadas parciales.	

SIMBOLOS

α	Nivel de significancia para la distribución F y t	
β	Parámetro del método Marquardt.	
γ	Relación molar de hidrógeno.	
η	Selectividad,	
η_e	Factor de efectividad.	
Δ	Determinante.	
ε	Error experimental,	
ω	Criterio de determinación.	
λ	Distancia dimensional	
ϕ_n	Modulo de Thiele	
π	Probabilidad.	
π_A	Probabilidad asociada con la adsorción como etapa controlante.	
π_B	Probabilidad asociada con la desorción como etapa controlante.	
ρ	Densidad de la partícula.	g cat./m ³ cat.
θ	Fracción de centros activos.	
σ	Sitio vacío activo.	
σ^2	Varianza del error experimental.	
σ_i^2	Varianza del error experimental para <i>i</i> -ésimo puntos experimentales.	
σ_i^2	Varianza ajustada del modelo <i>i</i> .	
ψ	Parámetro vector de corrección de b	

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de tecnología en la industria química está cimentada sobre reacciones catalizadas por sólidos. El estudio cinético de estas reacciones es fundamental para un buen diseño del reactor y para un mejor entendimiento del fenómeno de catálisis.

En la investigación sobre reacciones cinética, el modelo de la ecuación de rapidez no es siempre conocida. También sin conocimiento claro están los valores de los coeficientes de rapidez y adsorción, o los parámetros de los modelos.

Por lo tanto una investigación cinética consiste principalmente de dos partes: discriminación de modelos y estimación de parámetros; ambas operaciones están evidentemente basadas en datos experimentales. Por consiguiente, el ingeniero depende de la información suministrada por el químico de laboratorio, la planta piloto o el reactor a gran escala para desarrollar sus tareas de diseño. Tal como ya se dijo, de esta información se necesitan extraer, las velocidades de las reacciones químicas involucradas, es decir la cinética de reacción del sistema. Para lograr esto, se deben separar los efectos de los procesos físicos de los datos observados, obteniendo así información de velocidades concernientes exclusivamente a la etapa de transformación química.

Después de una discusión breve de los aspectos experimentales de una investigación cinética, lo que se puede encontrar en esta tesis es una metodología de análisis cinético, para una sola reacción. Asimismo la necesidad de comprobar estadísticamente los resultados. Se presta especial atención a los métodos de estimación de parámetros en ecuaciones algebraicas y diferenciales así como también la metodología basada en el método secuencial para el diseño experimental que apunta a la discriminación óptima entre modelos rivales y la estimación de los parámetros óptimos; esto se ilustra por medio de ejemplos prácticos.

Objetivos:

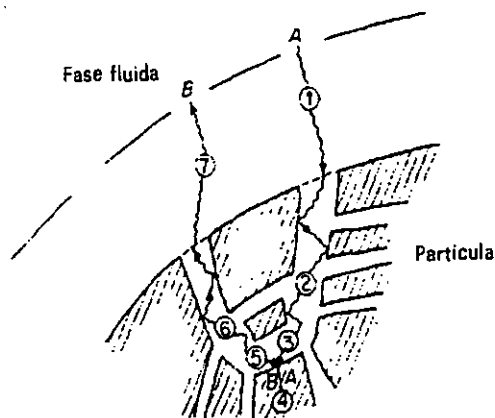
- Postular diferentes mecanismos de reacción para reacciones heterogéneas
- Establecer los mejores parámetros cinéticos a partir de la discriminación de modelos cinéticos.

I. CINETICA QUIMICA EN CATALISIS HETEROGENEA.

En este capítulo se presentan conceptos básicos de las reacciones catalíticas heterogéneas así como el desarrollo de los modelos y mecanismos cinéticos para este tipo de reacciones químicas.

De acuerdo con los conceptos de Langmuir, y Hougen y Watson, las reacciones que tienen lugar en la superficie de catalizadores sólidos, transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse por las siguientes etapas:

1. Difusión de reactivos desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
2. Difusión de reactivos a través de los poros del catalizador.
3. Adsorción de reactivos sobre la superficie del catalizador.
4. Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.



Los pasos 1, 2, 6 y 7. son procesos de tipo físico, mientras que los 3, 4 y 5 corresponden a fenómenos de *naturaleza química*. Las etapas 1 y 7 vienen determinadas por la dinámica molecular del sistema y principalmente por las características difusionales de reactivos y productos. La estructura porosa del catalizador y la velocidad de la transformación química, condicionan básicamente los fenómenos que tienen lugar en los pasos 2 y 6. Las etapas 3 y 5 dependen de las energías de activación de la adsorción y desorción de los reactivos y productos que intervienen en el proceso, así como de la extensión de la propia reacción química.

Por último, la etapa 4 está determinada por las características de la transformación química que tienen lugar con especies adsorbidas.

Se considera que las siete etapas propuestas anteriormente se producen en serie, de forma que cualquiera de ellas pueda controlar la velocidad global del proceso; cuando se alcance el estado estacionario, la velocidad de la etapa más lenta será la que determine la velocidad global del sistema, considerando que las etapas restantes están en equilibrio.

1.1 EXPRESIÓN DE RAPIDEZ DE REACCIÓN PARA REACCIONES HETEROGÉNEAS.

Como la ecuación cinética para una reacción heterogénea ha de tener en cuenta, más de un proceso, se debe saber cómo incorporar en una expresión cinética global, los distintos procesos: que implican tanto etapas de transporte físico, como etapas de reacción. El problema de combinar las cinéticas de procesos diferentes se encuentra en la transmisión de calor a través de capas de materiales distintos, en el transporte de materia desde un líquido a otro a través de películas límite en reposo, también en reacciones complejas. Sin embargo, en todos estos casos, la velocidad global es una combinación de procesos del mismo tipo.

Consideraremos la combinación de velocidades para procesos de diferentes tipos: Sean $r_1, r_2, \dots, r_n$ las velocidades de cambio para los procesos individuales que afectan a la velocidad global. Si el cambio se efectúa por varios caminos paralelos, la velocidad global será mayor que las velocidades correspondientes a cada uno de los caminos individuales. Pero si los diferentes caminos paralelos son independientes entre sí, la velocidad global será la suma de todas las velocidades individuales.

$$r_{\text{global}} = \sum_{i=1}^n r_i$$

Por lo contrario, si el cambio global requiere que se efectúen sucesivamente un determinado número de etapas, en el estado estacionario todas las etapas transcurrirán a la misma velocidad.

$$r_{\text{global}} = r_1 = r_2 = \dots = r_n$$

En ciertos sistemas heterogéneos como por ejemplo en las reacciones no catalíticas sólido-fluido, puede suponerse que las resistencias a la reacción están en serie; en otros sistemas, como por ejemplo en las reacciones catalizadas por sólidos, existen relaciones más complejas en serie-paralelo.

Para sistemas heterogéneos la velocidad de reacción generalmente se expresa por unidad de área interfacial o por unidad de masa de sólidos en vez de por unidad de volumen de reactor o reacción, es decir:

$$r_i = \pm \frac{1}{s} \frac{dN_i}{dt}$$

$$r_i = \pm \frac{1}{w} \frac{dN_i}{dt}$$

donde:

s = área interfacial.

w = peso de sólido.

1.2 FACTORES QUE AFECTAN LA RAPIDEZ DE REACCIÓN EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS.

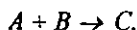
La velocidad de una reacción heterogénea depende de las concentraciones de los compuestos que existen en el sistema reaccionante, de la temperatura y presión de operación y de las características funcionales del catalizador.

A veces, los fenómenos de transferencia de calor y materia, que lógicamente deben tener lugar durante el proceso, pueden enmascarar los efectos reales de algunas variables. En consecuencia, conviene plantear en forma adecuada la experimentación con objeto de eliminar o, en todo caso, minimizar este tipo de fenómenos.

A continuación se comentarán únicamente los efectos de la concentración y temperatura sobre la velocidad de reacción, dejando para más adelante el estudio de la influencia de las características funcionales del catalizador.

Efecto de la Concentración.

En el caso de reacciones *elementales*, por ejemplo:



Puede considerarse que la transformación se producirá cuando una molécula de *A* interacciona con una de *B*. La velocidad de reacción será proporcional al número de colisiones entre moléculas de *A* y de *B* y por tanto, dependerá de la concentración de ambos compuestos. Por consiguiente, la velocidad de transformación de *A* puede expresarse así:

$$r_A = kC_A C_B$$

siendo *k*, la constante de velocidad correspondiente.

Resulta claro que éste no puede ser el caso de una reacción catalizada, puesto que la función del catalizador sigue esquemas de mayor complejidad. En consecuencia, la velocidad de

una reacción que tiene lugar en presencia de un catalizador no responderá a la ecuación deducida de la estequiometría del sistema; es decir, se trata de reacciones complejas que transcurren a través de diversos pasos intermedios siguiendo mecanismos más complicados debido a la acción del catalizador.

Sin embargo, la expresión cinética que pueda deducirse, teniendo en cuenta la presencia del catalizador, tendrá una forma semejante a las obtenidas en el tratamiento de reacciones elementales,

$$r = kf(C_i)$$

que igualmente, señalará el efecto de la concentración de reactantes y productos sobre la dinámica del sistema.

Efecto de la temperatura.

La ecuación de Arrhenius, desarrollada en 1889, relaciona la constante de velocidad, k , con la temperatura absoluta de reacción ($^{\circ}\text{K}$) y ha sido confirmada experimentalmente.

$$k = Ae^{E/RT},$$

donde A se denomina factor de frecuencia y E energía de activación de la reacción.

La energía de activación E se interpreta como la energía que deben adquirir los reactantes para que la transformación se lleve a efecto. Su valor se calcula representando el $\ln k$ frente al inverso de la temperatura absoluta y hallando la pendiente de la recta.

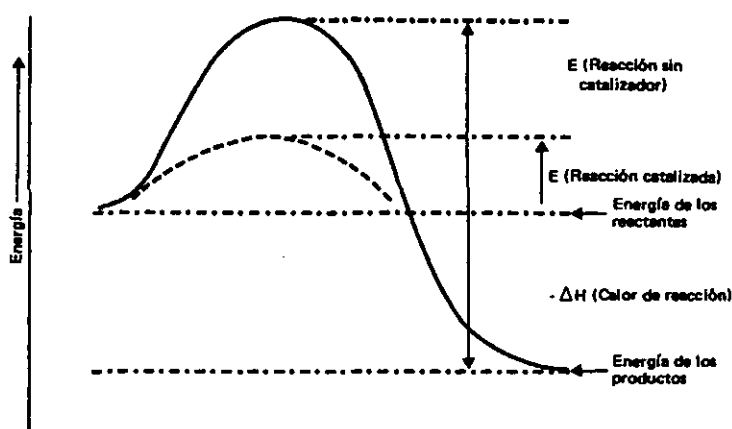


Fig. 1.1 Diagrama energético de una reacción exotérmica

En la figura 1.1 se muestra el diagrama energético de una reacción exotérmica. La línea continua representa la reacción química en ausencia del catalizador y la línea de puntos corresponde a la reacción catalizada. De igual forma en la figura 1.2 se ha representado el caso de una reacción endotérmica.

La presencia de un catalizador en el medio de reacción, normalmente reduce la energía de activación del sistema, facilitando así la transformación química.

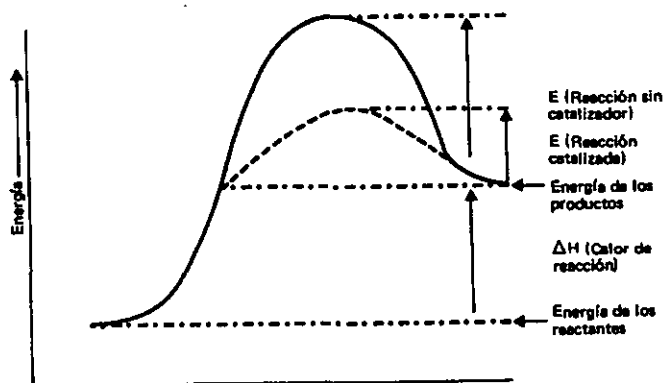


Fig. 1.2 Diagrama energético de una reacción endotérmica

Sin embargo, el factor de frecuencia A , que desde el punto de vista de la teoría de colisión representa el producto del número de colisiones por un factor esférico, debe ser bastante más pequeño en reacciones catalíticas que en los sistemas que reaccionan en ausencia del catalizador. En efecto, el número de colisiones entre las moléculas de los reactantes es mucho mayor que el que éstas con los centros activos del catalizador. Por tanto puede entenderse que el valor de A será menor en las reacciones catalizadas, donde este hecho debe estar compensado por una notable disminución de la energía de activación, E , con objeto de que el valor de la constante de velocidad sea superior al correspondiente a la reacción sin catalizar.

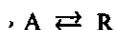
1.3 MODELOS CINÉTICOS EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS DEL TIPO LANGMUIR-HINSHELWOOD-HOUGEN-WATSON (LHHW).

Se planean las reacciones en una interface de gas/sólido como una combinación de dos pasos elementales en la reacción: un equilibrio entre las especies de reactante que son adsorbidas y aquellos en fase de gas seguida por una reacción cinéticamente controlada en la superficie, que involucra especies que se adsorben. Se asume que los productos del sorbato están en equilibrio con los productos en fase de gas.

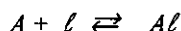
La aplicación de las isoterma de Langmuir para varios reactantes y productos fue comenzada por Hinshelwood, en términos de fracciones, y el uso más conveniente de las concentraciones superficiales para las reacciones complejas por Hougen y Watson (1947). Así, las ecuaciones de velocidad desarrolladas en este apartado son en términos de Langmuir - Hinshelwood -Hougen - Watson .

Reacciones Simples

Considerando una reacción general simple.



El paso de la quimisorción se escribirá como:



donde ℓ representa un sitio vacío.

Asumiendo la ley de acción de masa simple,

$$r_a = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A C_\ell - k'_A C_{A\ell}$$

$$0 = k_A C_A C_\ell - k'_A C_{A\ell}$$

$$\frac{k_A}{k'_A} = \left(\frac{C_{A\ell}}{C_A C_\ell} \right)_{\text{equilibrio}} = K_A$$

$$r_a = k_A \left(C_A C_\ell - \frac{C_{A\ell}}{K_A} \right) \quad 1.3-1$$

donde

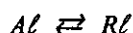
k_A = Coeficiente de velocidad de la quimisorción.

C_l = Concentración de sitios vacíos.

C_{Al} = Concentración de A quemisorbido.

K_A = Constante de equilibrio en la adsorción.

El paso de la reacción química en la superficie es:



Si ambas reacciones son supuestas como de primer orden, la velocidad de reacción de $A\ell$ es:

$$r_{sr} = k_{sr} \left(C_{Al} - \frac{C_{Rl}}{K_{sr}} \right) \quad 1.3-2$$

donde

k_{sr} = Coeficiente de velocidad de reacción en la superficie.

K_{sr} = Constante de equilibrio en la superficie de reacción.

Finalmente, el paso de desorción.



con una velocidad.

$$r_d = k'_R \left(C_{Rl} - \frac{C_R C_l}{K_d} \right)$$

ó

$$r_d = k_R \left(\frac{C_{Rl}}{K_R} - C_R C_l \right) \quad 1.3-3$$

donde

k_R = Constante de velocidad en el paso de desorción.

K_R = Constante de equilibrio en la adsorción $= 1/K_d$

La reacción global es la suma de los pasos individuales, por lo tanto la constante de equilibrio termodinámico ordinaria para la reacción global es:

$$K = \frac{K_A K_{sr}}{K_R} \quad 1.3-4$$

esta relación puede usarse eliminando una de las otras constantes de equilibrio, a menudo el K_{sr} es desconocido.

Por otro lado si la concentración total de sitios activos, C_t , es considerada constante.

$$C_t = C_l + C_{Al} + C_{Rl} \quad 1.3-5$$

La concentración total de los sitios no siempre puede permanecer constante durante el uso, y esto se debe a la desactivación del catalizador.

La combinación rigurosa de estos tres pasos consecutivos de velocidad nos lleva a una expresión muy complicada, pero esto sólo es necesario hacerlo al principio, para las condiciones transitorias, incluso una aproximación de estado estacionario puede ser utilizada a menudo para superficies intermedias que es un supuesto para condiciones estacionarias en la superficie. Las velocidades de cambio de las especies son:

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_a \frac{W}{V}$$

$$\frac{dC_{Al}}{dt} = r_a - r_{sr}$$

$$\frac{dC_{Rl}}{dt} = r_{sr} - r_d$$

$$\frac{dC_R}{dt} = r_d \frac{W}{V}$$

donde

W = masa del catalizador.

V = volumen del fluido.

Así, una aproximación de estado estacionario en las dos ecuaciones medias, indica que las tres velocidades superficiales serán iguales:

$$r_a = r_{sr} = r_d = r_A \quad 1.3-6$$

Combinando las ecuaciones 1.3-1, -3, -5, y -6 y eliminando las variables inobservables C_l , C_{Al} , C_{Rl} en términos de las composiciones en fase fluida C_A y C_R , según lo mostrado por Aris (1965):

$$r_A = \frac{C_i [C_A - (C_R / K)]}{\left[\left(\frac{1}{K_A k_{sr}} + \frac{1}{k_A} + \frac{1}{K k_R} \right) + \left(\frac{1}{K_A k_{sr}} + \frac{1 + K_{sr}}{K k_R} \right) K_A C_A + \left(\frac{1}{K_A k_{sr}} + \frac{1 + K_{sr}}{K_{sr} k_A} \right) K_R C_R \right]} \quad 1.3-7$$

La ecuación 1.3-7 muestra la velocidad de reacción en términos de las composiciones en fase fluida y los parámetros de varios pasos. Incluso para esta reacción simple, el resultado es algo complicado para el caso general. A menudo, se encuentra que uno de los pasos es mucho más lento que los otros, y entonces se le llama "paso que controla la velocidad". Por ejemplo, supóngase que la reacción superficial era muy lenta comparada con los pasos de adsorción o de la desorción:

$$k_A, k_R \gg k_{sr}$$

Entonces, la ecuación. 1.3-7 se reduce aproximadamente a

$$r_A = \frac{K_A k_{sr} C_i [C_A - (C_R / K)]}{1 + K_A C_A + K_R C_R} \quad 1.3-8$$

Esta ecuación es mucho más simple que el caso general. Otro ejemplo sería la adsorción de A como paso controlante.

$$k_R, k_{sr} \gg k_A$$

qué nos da:

$$r_A = \frac{k_A C_i [C_A - (C_R / K)]}{1 + \left(1 + \frac{1}{K_{sr}} \right) K_R C_R} \quad 1.3-9a$$

$$r_A = \frac{k_A C_i [C_A - (C_R / K)]}{1 + \frac{K_A}{K} C_R + K_R C_R} \quad 1.3-9b$$

La expresión general de velocidad de reacción de primer orden (ecuación 1.3-7) es sumamente tediosa, o incluso imposible para derivar, sin embargo, la ausencia de conocimientos acerca del mecanismo correcto, y más de un paso de velocidad controlada es ciertamente posible. Por ejemplo, si un paso controla en una región de variables y otro, condiciones diferentes, debe haber una región obviamente entre los dos extremos dónde ambos pasos tienen una importancia aproximadamente igual.

1.4 REACCIÓN Y DIFUSIÓN EN CATALIZADORES SÓLIDOS.

Cuando una reacción se realiza simultáneamente con la transferencia de masa dentro del poro se establece un gradiente de concentración y otro de temperatura con lo que las superficies interiores tendrán concentraciones de reactivos y temperaturas diferentes que las externas.

La velocidad promedio de una reacción que se efectúa en una partícula de catalizador es menor que la que se observaría si no existieran limitaciones de transferencia de masa y de calor.

Se realizara un balance molar en estado permanente de la especie A que entra, sale y reacciona en la capa esférica de radio interno r y radio externo $r + \Delta r$ como se muestra a continuación:

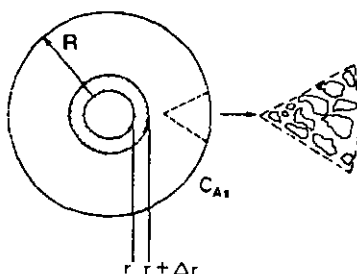


Fig. 1-3 Balance de capa en una partícula de catalizador

Ahora se realiza un balance con respecto a la especie A. Nota: El área que aparece en la ecuación de equilibrio es el área total (considerando el sólido y vacíos) normal a la dirección del flux molar:

$$\text{velocidad de A entrando en } r = W_{Ar} \cdot \text{area} = W_{Ar} \cdot 4\pi r^2 \Big|_r \quad 1.4-1$$

$$\text{velocidad de A saliendo de } (r + \Delta r) = W_{Ar} \cdot \text{area} = W_{Ar} \cdot 4\pi r^2 \Big|_{r+\Delta r} \quad 1.4-2$$

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{generacion de A} \\ \text{en la capa de } \Delta r \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de reacción} \\ \text{unidad de área de superficie} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{l} \text{área de superficie} \\ \text{interna} \\ \text{unidad de volumen} \\ \text{del catalizador} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{l} \text{volumen} \\ \text{de capa} \end{array} \right] \\ &= r_A'' \quad \times \quad A_i \quad \times \quad 4\pi r_m^2 \Delta r \end{aligned} \quad 1.4-3$$

donde r_m es el radio medio entre r y Δr esto es utilizado para aproximar el volumen ΔV de la capa.

El balance molar sobre la capa de Δr es:

$$\begin{aligned} &(\text{entra en } r) - (\text{sale de } r + \Delta r) + (\text{generación dentro } \Delta r) = 0 \\ &\left(W_{Ar} \times 4\pi r^2 \Big|_r\right) - \left(W_{Ar} \times 4\pi r^2 \Big|_{r+\Delta r}\right) + \left(r_A' \times A_i \times 4\pi r_m^2 \Delta r\right) = 0 \end{aligned} \quad 1.4-4$$

dividiendo entre $(-4\pi\Delta r)$ y tomando el límite como $\Delta r \rightarrow 0$, se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d(W_{Ar} r^2)}{dr} - r_A' A_i r^2 = 0 \quad 1.4-5$$

La ecuación de flux de molar es:

$$W_{Ar} = -cD_e \frac{dy_A}{dr} = -D_e \frac{dC_A}{dr} \quad 1.4-6$$

donde C_A es el número de moles de A por dm^3 de volumen de poro abierto.

Sustituyendo la ecuación (1.4-6) en la ecuación (1.4-5) se llega a la siguiente ecuación diferencial que describe la difusión con reacción en una partícula de catalizador.

$$\frac{d\left[-D_e \frac{dC_A}{dr} r^2\right]}{dr} - r^2 A_i r_A' = 0 \quad 1.4-7$$

expresando el área de superficie interna del catalizador, en términos de S_a , el área de superficie interna por unidad de masa del catalizador es:

$$S_a = \frac{A_i}{\rho_p} [=] \frac{\text{m}^2}{\text{g. cat}} \quad 1.4-8$$

donde ρ_p es la densidad de la partícula. La velocidad de reacción por unidad de masa del catalizador, $-r_A'$, y la velocidad de reacción por unidad de superficie se relacionan en la siguiente ecuación.

$$-r_A' = -r_A'' S_a \quad 1.4-9$$

asumiendo que la reacción en la superficie es de orden n en la fase gaseosa la concentración de A dentro de la partícula.

$$-r_A'' = k_n C_A^n \quad 1.4-10$$

Sustituyendo la ecuación de velocidad (1.4-10) en la ecuación (1.4-7) se tiene:

$$\frac{d \left[r^2 \left(-D_e \frac{dC_A}{dr} \right) \right]}{dr} + r^2 k_n A_i C_A^n = 0 \quad 1.4-11$$

diferenciando el primer término y dividiendo por $(-r^2 D_e)$. La ecuación (1.4-11) se vuelve:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) - \frac{k_n A_i}{D_e} C_A^n = 0 \quad 1.4-12$$

Las condiciones a la frontera son:

1. La concentración es infinito en el centro de la partícula.

$$C_A \text{ es infinito en } r = 0$$

2. En la superficie de la partícula de catalizador la concentración es C_{AS} ,

$$C_A = C_{AS} \text{ en } r = R$$

Ahora introduciendo variables dimensionales ϕ y λ para poder llegar a un parámetro que frecuentemente se discute en reacciones catalíticas (el módulo de Thiele).

$$\phi = \frac{C_A}{C_{AS}} \quad 1.4-13$$

$$\lambda = \frac{r}{R} \quad 1.4-14$$

Con la transformación de variables, las condiciones a la frontera se convierten en:

$$C_A \text{ es infinito en } r = 0$$

$$\phi \text{ es infinito en } \lambda = 0$$

y

$$C_A = C_{AS} \text{ en } r = R$$

$$\phi = \frac{C_A}{C_{AS}} = 1 \text{ en } \lambda = 1$$

Ahora reescribiendo la ecuación diferencial de flux molar en términos de las nuevas variables.

Usando primero la regla de la cadena para escribir.

$$\frac{dC_A}{dr} = \left(\frac{dC_A}{d\lambda} \right) \frac{d\lambda}{dr} = \frac{d\phi}{d\lambda} \left(\frac{dC_A}{d\phi} \right) \frac{d\lambda}{dr} \quad 1.4-15$$

donde la ecuación (1.4-13) con respecto a ϕ y la ecuación (1.4-14) con respecto a r , y sustituyendo la expresión resultante, es

$$\frac{dC_A}{d\phi} = C_{As} \quad y \quad \frac{d\lambda}{dr} = \frac{1}{R}$$

sustituyendo en la ecuación del gradiente de concentración (1.4-15)

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{d\phi}{d\lambda} \frac{C_{As}}{R} \quad 1.4-16$$

El flux de A en términos de las variables dimensionales ϕ y λ , es

$$W_{Ar} = -D_s \frac{dC_A}{dr} = -\frac{D_s C_{As}}{R} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \quad 1.4-17$$

Asumiendo que se tienen condiciones permanentes el flujo de la especie A que entra en la superficie externa del catalizador reacciona completamente en el interior de la partícula. Por lo tanto la velocidad de reacción global es igual al flujo molar de la especie A que entra en el catalizador. La velocidad de reacción (de consumo) M_A , puede ser obtenida multiplicando el flux molar en la superficie por el área superficial externa del catalizador, $4\pi R^2$.

$$M_A = -4\pi R^2 W_{Ar} \Big|_{r=R} = +4\pi R^2 D_s \frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=R} = 4\pi R D_s C_{As} \frac{d\phi}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} \quad 1.4-18$$

Ahora para determinar la velocidad de reacción global, primero diferenciaremos el gradiente de concentraciones, ecuación (1.4-16)

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) = \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \frac{C_{As}}{R} \right) \frac{d\lambda}{dr} = \frac{d^2 \phi}{d\lambda^2} \left(\frac{C_{As}}{R^2} \right) \quad 1.4-19$$

Sustituyendo por A_i , el área superficial por volumen de catalizador

$$A_i = \rho_p S_a$$

y, dividiendo por C_{As} / R^2 , la ecuación de forma dimensional (1.4-12) queda como.

$$\frac{d^2 \phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) - \frac{k_n R^2 S_a \rho_p C_{As}^{n-1}}{D_s} \phi^n = 0$$

entonces

$$\boxed{\frac{d^2 \phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) - \phi^n = 0} \quad 1.4-20$$

donde

$$\boxed{\varphi_n^2 = \frac{k_n R^2 S_a \rho_p C_{As}^{n-1}}{D_e}} \quad 1.4-21$$

La raíz cuadrada del coeficiente de φ_n^2 , φ_n , es llamado el Módulo de Thiele. La cantidad φ_n^2 es la medida de la relación de la velocidad de reacción en la superficie y la velocidad de difusión a través de la partícula del catalizador.

$$\varphi_n^2 = \frac{k_n C_{As}^{n-1} \rho_p S_a R^2}{D_e} = \frac{k_n C_{As}^n \rho_p S_a R^2}{D_e [(C_{As} - 0)/R]} = \frac{\text{"a" velocidad de reacción en la superficie}}{\text{"a" velocidad de difusión}} \quad 1.4-22$$

Cuando el módulo de Thiele es grande, la difusión limita la velocidad total de la reacción; cuando φ_n es pequeño, la velocidad de reacción es la limitante.

Considerando la reacción siguiente:



Para la reacción de primer orden, la ecuación (1.4-20) queda de la siguiente forma,

$$\frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \left(\frac{d\varphi}{d\lambda} \right) - \varphi^2 = 0 \quad 1.4-23$$

donde

$$\varphi_1 = R \sqrt{\frac{k_1 \rho_p S_a}{D_e}}$$

con las condiciones a la frontera siguientes

$$\text{C.F. 1: } \varphi = 1 \quad \text{en } \lambda = 1$$

$$\text{C.F. 2: } \varphi = 1 \quad \text{en } \lambda = 0$$

La solución a la ecuación diferencial de primer orden (1.4-23) puede resolverse por medio de la transformación de $y = \varphi \lambda$:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{d\lambda} &= \frac{1}{\lambda} \left(\frac{dy}{d\lambda} \right) - \frac{y}{\lambda^2} \\ \frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} &= \frac{1}{\lambda} \left(\frac{d^2 y}{d\lambda^2} \right) - \frac{2}{\lambda^2} \left(\frac{dy}{d\lambda} \right) + \frac{2y}{\lambda^3} \end{aligned}$$

Con esta transformación, la ecuación (1.4-23) se reduce a

$$\frac{d^2 y}{d\lambda^2} - \phi_1^2 y = 0 \quad 1.4-24$$

Esta ecuación diferencial tiene la siguiente solución¹

$$y = A_1 \cosh \phi_1 \lambda + \sinh \phi_1 \lambda$$

En términos de ϕ

$$y = \frac{A_1}{\lambda} \cosh \phi_1 \lambda + \frac{B_1}{\lambda} \sinh \phi_1 \lambda \quad 1.4-25$$

Las constantes A_1 y B_1 se evalúan con ayuda de las condiciones a la frontera, cuando $\lambda=0$, $\cosh \phi_1 \lambda \rightarrow 0$; $1/\lambda \rightarrow \infty$, y $\sinh \phi_1 \lambda \rightarrow 0$. Debido a que se requiere que ϕ sea infinito en el centro A_1 debe ser cero. Evaluando B_1 con la C.F. ($\phi=1$ y $\lambda=1$) el perfil de concentración es:

$$\phi = \frac{C_A}{C_{As}} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\sinh \phi_1 \lambda}{\sinh \phi_1} \right) \quad 1.4-26$$

La figura 1-4 muestra el perfil de la concentración para tres valores diferentes del módulo de Thiele ϕ_1 . Los valores pequeños del módulo de Thiele indican el control de la reacción en la superficie y una cantidad significativa del reactante se difunde bien en el interior de la partícula, sin reaccionar. Los valores grandes del módulo de Thiele indican que la reacción en la superficie es rápida y que el reactante se consume muy cerca de la superficie de la partícula externa y muy poco en el interior.

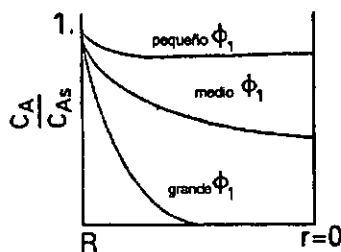


Fig. 1.4-. Perfil de concentración en un catalizador esférico.

Factor de Efectividad Interno.

El factor de efectividad (variando desde 0 a 1) indica la importancia relativa de las limitaciones de la difusión y de la reacción. El factor de efectividad interno está definido por:

¹ FOGLER SCOTT.H. Elements of chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall, (Appendix A.4) 1992

$$\eta_s = \frac{\text{velocidad global de la reacción}}{\text{velocidad de reacción que resultaría si el interior de la superficie se expusiera a las condiciones de la superficie exterior de la partícula } C_{AS}, T_s} \quad 1.4-27$$

Si la superficie total de una partícula de catalizador estuviera expuesta a la concentración de la superficie externa C_{As} , la velocidad sería

$$\begin{aligned} \text{Velocidad} &= (\text{Velocidad por unidad de área})(\text{área superficial}) \\ &= (\text{velocidad por unidad de área}) \left(\frac{\text{área superficial}}{\text{masa del catalizador}} \right) (\text{masa del catalizador}) \\ &= (k_1 C_{As})(S_a) \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p \right) \\ &= (-r'_{As})(\text{masa del catalizador}) \end{aligned} \quad 1.4-28$$

El subíndice s indica que se está realizando el análisis a las condiciones de la superficie del catalizador.

La velocidad real de reacción es la velocidad a la cual los reactivos se difunden hacia la superficie externa.

$$M_A = 4\pi R D_e C_{As} \left. \frac{d\phi}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} \quad 1.4-29$$

Diferenciando la ecuación (1.4-26) y evaluando el resultado con $\lambda = 1$

$$\left. \frac{d\phi}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} = \left(\frac{\phi_1 \cosh \lambda \phi_1}{\lambda \sinh \phi_1} - \frac{1}{\lambda^2} \frac{\sinh \lambda \phi_1}{\sinh \phi_1} \right)_{\lambda=1} = (\phi_1 \coth \phi_1 - 1) \quad 1.4-30$$

Sustituyendo la ecuación (1.4-30) en la ecuación (1.4-29).

$$M_A = 4\pi R D_e C_{As} (\phi_1 \coth \phi_1 - 1) \quad 1.4-31$$

Sustituyendo la ecuación (1.4-28) y (1.4-31) en la ecuación (1.4-27) se obtiene la expresión del factor de efectividad.

$$\begin{aligned} \eta_s &= \frac{M_A}{-r'_{As} (\text{masa del catalizador})} = \frac{4\pi R D_e C_{As}}{k_1 C_{As} S_a \rho_p \frac{4}{3} \pi R^3} (\phi_1 \coth \phi_1 - 1) \\ &= 3 \frac{1}{k_1 S_a \rho_p R^2 / D_e} (\phi_1 \coth \phi_1 - 1) \end{aligned} \quad 1.4-32$$

$$\eta_s = \frac{3}{\phi_1^2} (\phi_1 \coth \phi_1 - 1) \quad 1.4-33$$

Esta ecuación representa el factor de efectividad interno para una partícula esférica y una reacción de primer orden. Para valores de módulo de Thiele grandes, el factor de efectividad se puede calcular mediante.

$$\eta_s = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \frac{3}{\phi_n} = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \frac{3}{R} \sqrt{\frac{D_c}{k_n S_a \rho_p}} C_{As}^{(1-n)/2} \quad 1.4-34$$

Para reacciones de orden mayores que uno, el factor de efectividad decrece cuando la concentración se incrementa en la superficie externa del catalizador (n es el orden de reacción).

1.5 ADSORCIÓN EN CATALIZADORES SÓLIDOS.

En el campo de la catálisis heterogénea se denomina adsorción a la interacción de la superficie de un sólido catalíticamente activo, con alguno de los compuestos que intervienen en la reacción química.

Este paso ocurre antes que la reacción superficial se lleve a cabo y por tal motivo, los catalizadores deben poseer adecuadas propiedades adsorbentes, además de exhibir las funciones catalíticas necesarias.

En general, se distinguen dos tipos de adsorción: En el primero, la causa de que determinadas moléculas sean adsorbidas por las superficies de ciertos sólidos, reside en la tendencia que tienen estas superficies de saturar sus valencias libres (covalentes o electrostáticas). Este tipo de adsorción donde se forman nuevos enlaces entre el gas y el sólido, se denomina *quimisorción* y su naturaleza responde a una verdadera reacción química; la quimisorción es importante a temperaturas altas.

La otra forma se denomina *adsorción física* y en estos sistemas las fuerzas que atraen a las moléculas hacia la superficie del sólido son semejantes a las que originan la condensación de un vapor (*fuerzas de Van der Waals*). Su aplicación en la cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas es de escasa importancia, si bien su utilidad es relevante en el área de la catálisis, cuanto permite la medición de superficies de catalizadores, utilizando el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller². La adsorción física es importante a temperaturas bajas.

Las etapas 3 y 5 del esquema planteado sobre la dinámica de las reacciones catalíticas heterogéneas, corresponden a fenómenos de quimisorción.

² BRUNAURER, S., EMMETT, P. H. Y TELLER E., *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 309 (1938)

En general puede admitirse que en los catalizadores:

- la actividad catalítica es inversamente proporcional a la energía de activación de la quimisorción del reactante o reactantes.
- la actividad *catalítica* es directamente proporcional al grado de recubrimiento del reactante quimisorbido.

Debido a la formación de enlaces, la energía que acompaña a la quimisorción es generalmente del orden de 10 a 100 kcal/mol. En la adsorción física este valor es comparable al calor de condensación que frecuentemente está en el intervalo de 5 a 10 kcal/mol. En general, ambos tipos de adsorción son exotérmicos.

Una diferencia notable entre ambos tipos de adsorción radica en la velocidad con que alcanzan el equilibrio. En la adsorción física se puede considerar que el equilibrio se establece instantáneamente, debido al bajo valor de la energía de activación de este proceso; sin embargo, en la quimisorción, la energía de activación es elevada y esto supone una velocidad de adsorción relativamente lenta. Análogamente a una reacción química, la velocidad de quimisorción se ve afectada sensiblemente por cambios en la temperatura de operación.

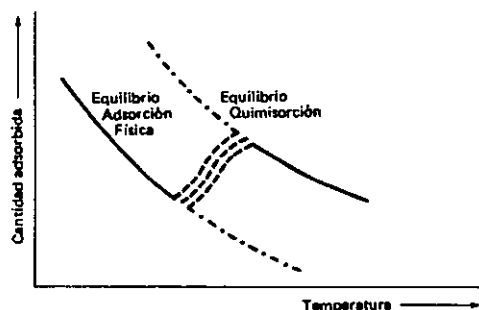


Fig. 1.5 Variación de la cantidad de gas adsorbido con la temperatura.

En la figura 1.5 se muestra la variación de la cantidad de gas adsorbido por un sólido en función de la temperatura, bajo presión constante. La extensión de la adsorción a temperaturas a las cuales la velocidad de quimisorción es lenta pero no despreciable, está representada por curvas punteadas que no son de equilibrio y cuya localización depende del tiempo que se haya dejado equilibrar el sistema.

Con objeto de desarrollar una cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas, es necesario contar con una expresión que relacione la velocidad y extensión de la quimisorción con la presión parcial del gas en contacto con la capa adsorbida en la superficie del catalizador.

En equilibrio y a temperatura constante, la relación entre presión del gas y cantidad adsorbida se conoce como "isoterma de adsorción". Las isothermas más conocidas son la ecuación de Freundlich y la isoterma de Langmuir. La primera es una expresión empírica, cuya aplicación ha resultado satisfactoria en determinados sistemas; la segunda tiene una base teórica y su utilización es más conveniente para describir el fenómeno de la quimisorción.

La isoterma de Langmuir puede derivarse a partir del concepto de quimisorción sobre centros activos. Taylor³ denominó centros activos del catalizador a las localizaciones superficiales donde existen fuerzas no equilibradas de magnitud semejante a las fuerzas de valencia.

La isoterma de Langmuir corresponde a una situación altamente idealizada, basada en las siguientes suposiciones:

1. La máxima cantidad que puede adsorberse es aquella que corresponde a una monocapa.
2. La adsorción es localizada y ocurre por colisión de las moléculas en la fase gas con los sitios vacíos.
3. La energía de las especies adsorbidas es la misma en cualquier parte de la superficie y es independiente de la existencia de moléculas adsorbidas a su alrededor. Eso implica que la interacción entre moléculas adsorbidas vecinalmente es despreciable, de tal forma que la probabilidad de que haya adsorción en un sitio vacío, no depende de que estén ocupados o no los espacios adyacentes. Esto sugiere que la superficie es completamente uniforme, energéticamente hablando. Dicha suposición se suele expresar, diciendo que existe un determinado número de sitios activos, todos con la misma energía y capacidad de adsorción, en tanto que el resto de la superficie no tiene ninguna.
4. Las moléculas de gas se adsorben en puntos discretos en la superficie, estableciéndose sitios de adsorción. Cada uno de estos sitios puede acomodar únicamente a una molécula.
5. La rapidez de desorción depende solo de la cantidad de material en la superficie.

³ TAYLOR, H S., Proc. Roy Soc. (London), A 108,105 (1925)

En el proceso de adsorción de una molécula del producto A se adsorbe sobre un centro activo I para formar un compuesto superficial AI , el fenómeno puede describirse según la reacción siguiente:



Dado que se trata de una reacción química, en equilibrio se tendrá:

$$r_a = k_a C_A C_I \quad k_a = A_a e^{-E_a/RT} \quad 1.5-2$$

$$r_d = k_d C_{AI} \quad k_d = A_d e^{-E_d/RT} \quad 1.5-3$$

donde C_{AI} es la concentración del gas adsorbido y C_I la concentración de centros activos que quedan libres en la superficie del catalizador. Ambas magnitudes se suelen definir por unidad de peso del catalizador (kmols/kg catalizador). También, la concentración total de centros activos por unidad de masa esta dada por:

$$C_t = C_I + C_{AI} \quad 1.5-4$$

Suponiendo equilibrio, la isoterma de adsorción se puede obtener igualando las velocidades:

$$k_d C_{AI} = k_a C_A C_I$$

$$k_d C_{AI} = k_a C_A (C_t - C_{AI})$$

Así, la concentración adsorbida por A esta dada por:

$$C_{AI} = \frac{C_t K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad 1.5-5$$

donde la constante de equilibrio de adsorción es definida por:

$$K_A = \frac{k_a}{k_d}$$

Otra forma de escribir la ecuación (1.5-5) es en términos de fracción de los centros activos cubiertos por las moléculas de A :

$$\theta = \frac{C_{AI}}{C_t} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad 1.5-5a$$

La ecuación (1.5-5a) es la isoterma de Langmuir⁴ que, como ya se ha indicado, corresponde a la situación de equilibrio de la quimisorción. La expresión no tiene en cuenta la eventual asociación o disociación del adsorbato, ni la presencia de un segundo componente.

⁴ FROMEN, F.G. BISCHOFF B. K., *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley-New York. p.78-79.

1.6 MECANISMOS DE REACCIÓN.

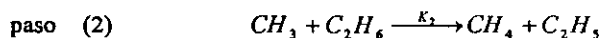
Desde el punto de vista molecular del químico, el aspecto más interesante del estudio de la rapidez de la reacción es la visión que proporciona el mecanismo de una reacción. La dependencia de la rapidez de reacción en las concentraciones de reactantes, temperatura, y otros factores es el método más general. Aquí el término mecanismo se usa en el sentido clásico (desarrollado principalmente por físico-químicos) para determinar todas las colisiones individuales o otros procesos elementales que involucran moléculas (átomos, radicales, y iones) esto se toma simultáneamente o consecutivamente para producir una reacción global.

Una vez establecida la presencia de ciertos átomos y radicales libres en el sistema reaccionante, es necesario formular las reacciones elementales que pueden producirse y demostrar luego que el comportamiento cinético global puede interpretarse a través de estas reacciones elementales. En ciertos casos se posee un conocimiento medianamente seguro de las constantes de velocidad y energías de activación de varias reacciones probables elementales, y es necesario establecer que el comportamiento cinético global se ajusta a estos valores.

Como ejemplo puede considerarse la descomposición térmica de etano. La reacción implica la participación de átomos de hidrógeno y radicales metilo y etilo como productos intermedios. El problema está en formular un mecanismo que incluya estos radicales en las reacciones que se sabe (o puede suponerse razonablemente) que ocurren, y explicar el comportamiento sencillo de cinética de primer orden. En la molécula de etano el enlace más débil es el carbono-carbono, por tanto es de esperar que la reacción inicial sea



Se sabe que los radicales metilo sustraen átomos de hidrógeno del etano con una energía de activación pequeña y que el radical etilo resultante puede desdoblarse en etileno y un átomo de hidrógeno:



Los átomos de hidrógeno pueden también sustraer fácilmente otros átomos de hidrógeno del etano,



Finalmente es necesario formular una reacción en la que los radicales pueden desaparecer del sistema de reacciones.



El esquema de reacciones propuesto implica, por tanto, cinco etapas elementales, de las que discutiremos ciertas peculiaridad. La reacción (1) es la reacción con la que comienza el proceso y se denomina la etapa inicial. En las condiciones experimentales usuales esta reacción parece ser de segundo orden; es decir, es una reacción unimolecular en su región de baja presión. Las reacciones (3) y (4) son las etapas de propagación en cadena; consideradas en conjunto se ha visto que no provocan cambios en las concentraciones de átomos de hidrógeno y radicales etilo. Si este par de reacciones se produjera muchas veces sin eliminación de radicales etilo, un pequeño suministro de radicales provocaría la descomposición de muchas, moléculas de etano. Cuando tal faceta aparece en un mecanismo el proceso se denomina *reacción en cadena*. La reacción (2) no es una etapa de propagación en cadena, ya que no hay regeneración de radicales metilo a partir de los radicales etilo; en esta reacción se transforman simplemente los radicales metilo en radicales etilo. La reacción (5) se considera de rotura de cadena o etapa de terminación.

El problema es ahora explicar el comportamiento partiendo de estas cinco reacciones elementales. El etileno se produce en la reacción (3) y su velocidad es

$$r = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_3[C_2H_5] \quad 1.6-1$$

Ahora hay que obtener una expresión para $[C_2H_5]$ partiendo de la concentración del reactivo, el etano. Para las velocidades netas de aparición de radicales metilo, etilo y átomos de hidrógeno pueden formularse las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = k_1[C_2H_6]^2 - k_2[CH_3][C_2H_6] \quad 1.6-2$$

$$\frac{d[C_2H_5]}{dt} = k_2[CH_3][C_2H_6] - k_3[C_2H_5] + k_4[H][C_2H_6] - k_5[C_2H_5]^2 \quad 1.6-3$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_3[C_2H_5] - k_4[H][C_2H_6] \quad 1.6-4$$

Eliminando $[H]$ y $[CH_3]$ entre estas tres ecuaciones se obtiene ecuación diferencial que incluye $[C_2H_5]$, $[C_2H_6]$, el tiempo y cinco constantes de velocidad. No obstante, no hay métodos para obtener una solución explícita de esta ecuación diferencial tan complicada, aunque se pueden

conseguir soluciones numéricas si se introducen valores de las constantes de velocidad y la concentración de etano.

Sin embargo, se puede obtener una solución aproximada muy satisfactoria de este problema usando lo que se conoce como tratamiento del estado estacionario. Este tratamiento implica la suposición de que para los productos intermedios presentes en concentraciones muy pequeñas, como los átomos y radicales libres, las concentraciones permanecen estacionarias durante el curso de la reacción. Estas concentraciones son nulas al principio de la reacción, pero en una pequeña fracción de segundo alcanzan su valor estacionario. En la mayoría de las investigaciones cinéticas, las medidas se hacen sólo después de haberse establecido el estado estacionario.

Si se supone el estado estacionario, las ecuaciones [1.6-2], [-3] y [-4] quedan en la forma:

$$k_1 [C_2H_6]^2 - k_2 [CH_3][C_2H_6] = 0 \quad 1.6-5$$

$$k_2 [CH_3][C_2H_6] - k_3 [C_2H_5] + k_4 [H][C_2H_6] - k_5 [C_2H_5]^2 = 0 \quad 1.6-6$$

$$k_3 [C_2H_5] - k_4 [H][C_2H_6] = 0 \quad 1.6-7$$

Hay así tres ecuaciones simultáneas con tres incógnitas $[CH_3]$, $[H]$ y $[C_2H_5]$, y hay una solución. Como para cada esquema de reacción puede formularse una ecuación del estado estacionario por cada una de las concentraciones de átomos y radicales, hay siempre tantas ecuaciones como incógnitas y, por tanto, una solución. No obstante, la solución es a veces algo complicada algebraicamente.

En el caso presente la solución es sencilla, y se obtiene como sigue. La ecuación [1.6-5] da lugar a:

$$[CH_3] = \frac{k_1}{k_2} [C_2H_6] \quad 1.6-8$$

La suma de [1.6.6] y [1.6.7] da

$$k_2 [CH_3][C_2H_6] - k_5 [C_2H_5]^2 = 0 \quad 1.6-9$$

y sustituyendo la expresión [1.6.8]

$$k_1 [C_2H_6]^2 - k_5 [C_2H_5]^2 = 0 \quad 1.6-10$$

por tanto

$$[C_2H_5] = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6] \quad 1.6-11$$

Este esquema de la reacción nos lleva a la conclusión de que la reacción es de primer orden, a pesar de que el mecanismo sea relativamente complejo. Más adelante se verá que un leve cambio del mecanismo, incluso un cambio en la etapa de terminación de la cadena, provoca una variación del orden global. Hay que advertir que varios mecanismos distintos pueden dar un mismo orden global; por tanto, no sólo es necesario establecer que un mecanismo propuesto se ajusta a la cinética, sino que hay que confirmar además el mecanismo por otros medios que se discutirán más adelante con referencia a ejemplos particulares.

Mecanismo complejo.

De todas las reacciones que se dan en fase gaseosa con un mecanismo complejo, una de las mejores interpretadas es la del hidrógeno con el bromo. La reacción se ajusta a la ecuación estequiométrica. La reacción térmica fue estudiada por primera vez por BODENSEIN y LIND en un intervalo de temperatura de 205° C a 302° C, y a la presión de 1 atm aproximadamente, y encontraron empíricamente que la velocidad variaba con la concentración según la ecuación

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad 1.6-12$$

donde $k' = 0.10$ y es independiente de la temperatura y $k \propto e^{E_a/RT}$ con $E_a = 175 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esta ecuación indica que la reacción se inhibe por acción del bromuro de hidrógeno, que es el producto de la reacción, y que esta inhibición está contrarrestada por el bromo.

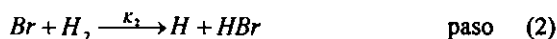
BODENSTEIN y LIND sugirieron que el hecho de que la concentración de moléculas de bromo aparezca como raíz cuadrada indica probablemente que los átomos de bromo toman parte en la reacción. No obstante, hasta 1919 no se dio una explicación completa de la reacción. En ese año, CHRISTIANSEN, HERZFELD y POLANYI sugirieron simultáneamente el mecanismo correcto de la reacción, y fueron los primeros en aplicar el tratamiento del estado estacionario a un mecanismo de reacción y demostrar que conduce a la ecuación cinética empírica.

El esquema de reacción que propusieron fue

Iniciación:



Propagación:



Terminación:



Los propagadores de la cadena son los átomos de hidrógeno y bromo. La reacción (1) es la de iniciación, y la (5), la etapa de terminación de la cadena. Las reacciones (2) y (3) son de propagación de la cadena, ya que no perturban entre las dos las concentraciones de los átomos. La (4) es una reacción de tipo especial, introducida para explicar la inhibición provocada por el bromuro de hidrógeno. El hecho de que en la reacción (4) las moléculas de bromo compitan con las de bromuro de hidrógeno frente a los átomos de hidrógeno explica por qué la inhibición por el bromuro de hidrógeno se contrarresta con el bromo.

La ecuación de la velocidad de producción de bromuro de hidrógeno es

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] \quad 1.6-13$$

Ahora hay que obtener unas expresiones para $[H]$ y $[Br]$ partiendo de las concentraciones moleculares, y ello se logra formulando y resolviendo las ecuaciones del estado estacionario para $[H]$ y $[Br]$. Dichas ecuaciones son

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]^2 = 0 \quad 1.6-14$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] = 0 \quad 1.6-15$$

sumando [1.6-14] y [1.6-15] se obtiene

$$2k_1[Br_2] - 2k_5[Br]^2 = 0 \quad 1.6-16$$

de donde

$$[Br] = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} \quad 1.6-17$$

Sustituyendo ésta en [1.6-15] se llega a

$$[H] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \quad 1.6-18$$

Introduciendo estas dos expresiones de [H] y [Br] en la ecuación cinética [1.6-13] se obtiene tras algunas simplificaciones.

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad 1.6-19$$

Esta expresión tiene la misma forma que la ecuación empírica propuesta por Bodesnstein y Lind [1.6-12] con:

$$k = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2}$$

$$k' = \frac{k_4}{k_3}$$

Con esto se comprueba que el mecanismo propuesto concuerda con la ecuación experimental, y también, que la aproximación del estado estacionario es válida para esta reacción.

2. CATÁLISIS.

La catálisis se refiere generalmente a procesos químicos en los que las velocidades de las reacciones químicas están sujetas a la influencia de sustancias que pueden o no cambiar su naturaleza química durante la reacción. Esta sustancia se conoce con el nombre de *catalizador*. Básicamente, se considera que el catalizador forma un compuesto intermedio con alguno de los reactivos que, a su vez, interactúa con los otros reactivos para formar los productos deseados y regenerar el catalizador. De esta manera, el catalizador permite el desarrollo de una reacción a una velocidad mayor siguiendo un mecanismo que requiere una menor energía de activación que la que se necesita en la reacción no catalizada. Un catalizador también puede modificar el mecanismo de trayectorias múltiples de un sistema reaccionante, para lograr una distribución deseada del producto.

La catálisis se clasifica por lo común en dos clases generales, esto es, reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas. En la primera, el catalizador forma una base homogénea con la mezcla de reacción, mientras que en la segunda, dicho catalizador existe como una fase distinta de la mezcla de reacción.

Características básicas de la catálisis.

1. En una reacción catalítica, el catalizador no sufre ningún cambio al concluir la reacción, pero puede participar en las etapas intermedias para acelerar la velocidad de reacción.
2. Cuando la reacción sigue más de un mecanismo, el catalizador manifiesta a veces cierta selectividad favoreciendo uno sobre los demás. Esta situación genera por lo común una distribución de productos diferente a la que se observa con otros mecanismos. La aplicación correcta de la selectividad de catalizadores permite acelerar la reacción deseada en tanto que se demoran las indeseables.
3. La velocidad de reacción es generalmente proporcional a la concentración del catalizador. En el caso de una reacción catalizada con un sólido, el área superficial del catalizador y la concentración de los llamados centros activos o sitios catalíticos (regiones de gran actividad química en la superficie) adquieren una importancia preponderante.
4. En una reacción reversible, el catalizador acelera la reacción inversa al igual que la directa. Por ende, la composición en el equilibrio del sistema reaccionante será la misma que la de un sistema no catalizado.

5. En una reacción autocatalítica, en donde uno de los productos de reacción actúa como catalizador, debe estar presente una cantidad pequeña del producto para iniciar la reacción. Una gráfica de conversión en función del tiempo para este tipo de reacción genera una curva característica en forma de S.

CATALIZADOR.

Definición: Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción y aumenta la velocidad total de una reacción (sin modificar el equilibrio termodinámico) regenerándose en el último paso de la reacción.

Es interesante destacar que la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles. En efecto, de acuerdo con la teoría del compuesto intermediario puede interpretarse que el catalizador forma con alguno de los reactantes, un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación y facilita caminos de reacción que en su ausencia serían de escasa significación. La ruptura del complejo debe liberar el catalizador en un estado tal, que pueda seguir funcionando. Este estado generalmente no corresponde al que tenía el catalizador inicialmente.

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador ésta en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos. En la industria, un catalizador es utilizado para aumentar la velocidad de una reacción química o para modificar la selectividad del proceso a un producto determinado.

2.1 COMPONENTES BÁSICOS DE UN CATALIZADOR.

Existen tres componentes básicos en un catalizador característico: el soporte (o portador), el agente activo del catalizador y los promotores.

Soporte o soportado. Con frecuencia, los materiales utilizados como soporte del catalizador son sólidos porosos con áreas superficiales totales elevadas (interna y externa), que proporcionan altas concentraciones de sitios activos por unidad de peso del catalizador.

Los soportes pueden ser muy variados, particularmente cuando se usan para preparación de laboratorio: gel de sílice, alúmina, kieselguhr, piedra pómez (silicato de Na, K, Ca, Mg, y Fe), carbón, arcilla (silicatos de aluminio), etc. Por lo contrario, en la preparación de catalizadores

industriales los materiales más empleados como soporte de fases activas son: Al_2O_3 (Alúmina), carbón activo y zeolitas.

Agente activo del catalizador. Este es el principal constituyente responsable de la actividad catalítica e incluye metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Pt Pd Rh, etc), semiconductores y aisladores. En general, el agente activo del catalizador debe prepararse mediante una o más de las diferentes etapas de procesamiento químico (precipitación, descomposición térmica, lixiviación y fusión térmica). El agente procesado se deposita sobre el soporte por medio de rocío o inmersión, seguido de una etapa de secado, calcinación y en caso necesario reactivación.

Promotores. Son compuestos que se incorporan a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones para mejorar la función física o química del catalizador. Se conocen dos tipos de promotores:

1. *Textuales.* - los que contribuyen a dar mejor estabilidad a la fase activa,
2. *Electrónicos.* - los que aumentan la actividad

Los promotores más conocidos son el potasio (electrónico) y la alúmina (textual) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco. Estos compuestos se pueden incorporar al catalizador en cualquier etapa de su procesamiento químico. En algunos casos, los promotores se agregan en el transcurso de la reacción. Los promotores químicos aumentan por lo general la actividad del agente del catalizador, pero ciertos promotores se agregan para retardar reacciones laterales indeseables. Por ejemplo al agregar tetracloruro de carbono a la reacción de isomerización de n-pentano para retardar la desactivación del catalizador.

2.2 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE UN CATALIZADOR.

Las características que pueden destacarse de un catalizador son las siguiente:

- ♦ Actividad de la reacción
- ♦ Selectividad
- ♦ Area superficial
- ♦ Distribución del poro
- ♦ Regeneración

Actividad para la reacción.- La actividad puede definirse como la cantidad de reactante que se transforma al entrar en contacto con el catalizador. Un catalizador que presenta una actividad elevada, permite llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión y bajo tiempo de contacto; como resultado se minimizan posibles degradaciones térmicas, disminuyendo el aporte de energía.

Selectividad . - se entiende por selectividad de un determinado producto, la cantidad del mismo obtenida en relación al total de reactantes transformado. La selectividad de un catalizador está relacionado con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad se debe a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales convergen en una mayor cantidad del producto o en reactivos. Sin duda la selectividad es uno de los factores de mayor importancia en la consideración de un catalizador. Valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de los productos indeseables y en general, un mayor costo de operación.

Area superficial y distribución de poros.- Es característico de los catalizadores heterogéneos presentar una estructura microporosa de notable complejidad, que puede llegar a tener una superficie interna superior a los $1.000\text{m}^2/\text{g}$. Las reacciones catalíticas son sin duda fenómenos superficiales y por lo tanto se verán en principio favorecidas por catalizadores de área elevada; sin embargo, conviene tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir la libre entrada y salida de reactantes y productos de la reacción.

Regeneración. La actividad de un catalizador, es decir, el número de moles de reactivo que es capaz de transformar por unidad de tiempo y por unidad de masa, tiende a disminuir con el tiempo de empleo. Esta variación decreciente y continua del catalizador, se denomina desactivación. Cuando la desactivación se realiza lentamente, se llama "envejecimiento", en tanto que cuando es brusca, generalmente se trata de un fenómeno de "envenenamiento". Una tercera forma de desactivación, es la originada por el depósito de carbón, sobre la superficie del catalizador.

Diversos fenómenos de desactivación son parcialmente reversibles. En estos casos, con los tratamientos denominados de regeneración o reactivación, puede conseguirse la recuperación total o parcial de las propiedades iniciales del catalizador.

Las operaciones de regeneración más frecuentes son: quemado de los depósitos de carbón, desorción de las impurezas depositadas mediante arrastre con corrientes gaseosas y adición de reactivos.

Propiedades físicas.

Algunas de las propiedades más importantes en los catalizadores son:

- ♦ Resistencia a la compresión
- ♦ Resistencia a la abrasión y erosión
- ♦ Resistencia al impacto
- ♦ Buenas propiedades térmicas

Por otro lado las características de los procesos en que se emplean catalizadores, imponen a éstos una morfología determinada; es decir, los catalizadores deben producirse con la forma y tamaño que resulte más conveniente a las particularidades del proceso. En los procesos denominados de lecho móvil, se emplean catalizadores de forma esférica; esto se debe a que bajo esta geometría, el contacto superficial de las partículas no es favorecido y consecuentemente es menor la producción de finos por erosión. En los procesos de lecho fijo, los catalizadores en forma de anillo o perla ocasionan menor caída de presión que los producidos en forma de pastilla o de tipo cilíndrico, obtenidos por extrusión; sin embargo, éstos son preferidos a aquellos de geometría totalmente irregular. La morfología de los catalizadores resulta asimismo importante por su efecto sobre la velocidad de difusión, a través de los granos de catalizador, de reactivo y producto.

2.3 FUNCIÓN DE LOS REACTORES EXPERIMENTALES EN EL DESARROLLO DE LOS CATALIZADORES.

Catalizadores heterogéneos son básicamente examinados en dos tipos de reactores ideales: el de flujo-tapón y el de mezcla continua, reactor tanque canasta. Cada uno tiene ventajas como desventajas y desarrollos, estos roles del catalizador son mostrados en la Tabla 2.3.1.

Tabla 2.3.1 Rol que realiza el reactor experimental en desarrollo del catalizador⁵.

	<i>Investigación escala vidrio (micro)</i>	<i>Escala banco (canasta)</i>	<i>Laboratorio (semi-piloto)</i>	<i>Planta piloto</i>	<i>Planta industrial</i>
<i>Prueba</i>	Composición química del catalizador	Composición química y propiedades físicas (tamaño, forma, etc)	Igual que en escala canasta	Igual que en escala canasta, taponamiento y caída de presión	Igual que en planta piloto
<i>Tamaño del catalizador</i>	Polvo	Variación de tamaños y formas	Igual que en escala canasta	Tamaño completo de la partícula	Igual que en planta piloto
<i>conversión</i>	Diferencial	Diferencial	Integral	Integral	Integral
<i>Temperatura</i>	Isotérmico	Isotérmico	Isotérmico o adiabático	Adiabático	Adiabático
<i>Información</i>	Formulaciones protegidas	Fabricación protegida	Prueba del catalizador óptimo	Prueba preliminar de viabilidad en planta	Estudio de vida
<i>Modelo</i>	Cinética intrínseca	Factor de efectividad	Modelado del reactor	Modelado del reactor	Modelado de un reactor de planta

⁵ JAMES W. FULTON., *Chemical Ingeniering*, octuber. 13. 71. (1986)

2.4 FUNCION DE LOS RACTORES DE LABORATORIO EN LA OBTENCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES.

La selección del equipo para tales estudios es una tarea que requiere una gran atención y experiencia considerable. El éxito o el fracaso del estudio depende de una minuciosa selección en el tipo de reactor y de las especificaciones y aspectos de su diseño. Una selección equivocada en el tipo de reactor o en el diseño, será observable sólo pocos meses después de haberlo construido y después de meses de operación, frecuentemente es demasiado tarde para hacer las correcciones en el reactor.

Los estudios de reacciones en laboratorio son llevados principalmente a través de los siguientes reactores catalíticos heterogéneos:

REACTORES AGITADOS.

Reactores de lecho fluidizado con agitación.

El lecho puede ser completamente mezclado con ayuda de mamparas o usando una flecha con varias aspas. La desventaja básica de este reactor es que el catalizador está sujeto a desintegración debido a la agitación mecánica en que se encuentra. Este problema fue resuelto por Ramaswamy y Doraiswamy⁶, quienes emplearon agitación externa a través de un pulsador operando independientemente del dispositivo de alimentación.

Las principales ventajas de un lecho fluidizado pulsado con relación al lecho simplemente fluidizado son: Se obtiene un mejor mezclado, se usa un rango más amplio de tamaño de partículas y el contacto gas sólido es mejor. En lugar de usar un pulsador independiente, la alimentación puede por si misma ser introducida a través de una bomba pulsante. Sin embargo en vista de la disponibilidad de otro tipo de reactores y de la incertidumbre que se puede presentar en el suministro de los pulsos, este reactor no es normalmente recomendado para obtener datos cinéticos.

Reactores con canasta.

En esté reactor el catalizador es colocado en una canasta hecha de alambre, que es fijada a una flecha giratoria dentro del seno de la reacción. Cuando la canastilla gira a altas velocidades, el gas dentro del reactor es rápidamente mezclado, de tal manera que la concentración del gas saliente

⁶ RAMASWAMY V. AND DORISWAMY L.K *National Chemical Laboratory*, Poona 1973

será idéntica a la concentración del gas que se encuentra dentro del reactor y la reacción que ocurre sobre el catalizador depende de esta concentración.

Este reactor puede trabajar a altas velocidades (2000 rpm) para asegurar que no existe ningún efecto debido a la transferencia de masa. Los primeros que lo usaron fueron Carberry⁷ y Tajbl⁸.

Las canastillas pueden ser canales rectangulares dispuestos en ángulo recto con capacidad para colocar una monocapa de catalizador. También pueden ser canastillas cilíndricas dispuestas en ángulo recto para colocar catalizador de diversas formas o bien puede ser cilíndrica con el catalizador colocado al rededor.

Reactores con catalizador impregnado en las paredes del reactor.

Una fina capa del catalizador deseado es colocado directamente en las paredes del reactor o en un recipiente removible que entre perfectamente pegado a las paredes del reactor o bien puede presentarse el caso en que las paredes mismas del reactor actúen como catalizador.

Este reactor es provisto con un agitación eficiente para lograr el mezclado perfecto. bajo estas condiciones de mezclado y debido a la ausencia de cualquier fenómeno difusional (porque la capa del catalizador es muy delgada), la cinética puede ser estudiada en cualquier rango de temperatura deseado. Este reactor es como un reactor agitado de una sola fase gaseosa con una relación muy grande de volumen libre a volumen de catalizador lo cual limita su uso en cinéticas donde reacciones no catalíticas homogéneas o reacciones laterales homogéneas están ocurriendo simultáneamente con la reacción catalítica. En este tipo de reactores la temperatura puede ser fácilmente medida con un termopar.

Reactores con catalizador colocado en canastas cilíndricas estacionarias.

En este reactor, catalizadores de cualquier forma y tamaño o una sola tableta son colocados en una canasta cilíndrica (formada por una malla de alambre muy fina) esta es colocada en el centro del reactor y un comportamiento de tanque agitado se obtiene haciendo girar una flecha especial o con mamparas que rotan por sí mismas alrededor de la canasta.

Este reactor puede ser usado también para impregnar el catalizador reemplazando las canastas cilíndricas de catalizador por cilindros cerrados de ambos lados con el catalizador

⁷ CARBERRY, J.J. *Ind Eng Chem.* 56, (11), 39 1964

⁸ TAJBAL, D.G., SIMONS J.B. AND CARBERRY J.J. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 19, 371, 1966

impregnado en la superficie minimizando así el volumen libre (comprobado con reactores que tienen el catalizador impregnado en la pared. Estos reactores pueden ser operados bajo condiciones perfectamente isotérmicas y son apropiados para el estudio de reacciones gas-sólido.

Reactores con recirculación interna.

En este reactor el mezclado es llevado a cabo recirculando la mezcla de reacción a través del lecho de catalizador estacionario usando un ventilador (tipo-turbina). La velocidad de recirculación puede ser determinada por la velocidad rotacional del ventilador centrífugo colocado en el fondo o parte superior de la cámara. El comportamiento de este tipo de reactores no está lejos de un tanque agitado (RCTA).

Consideraciones generales en este tipo de reactores

Todos los tipos de reactores considerados anteriormente tienen sus ventajas específicas y no es posible tomar una decisión al azar de cual es el más adecuado. La selección puede depender de la forma del catalizador, del conocimiento de las reacciones homogéneas y de la termodinámica de la reacción.

Sin embargo el requerimiento básico y más importante en un reactor agitado, para reacciones gas-sólido, es que debe ser operado sin gradientes. Es entonces necesario minimizar la resistencia a la transferencia de masa y calor entre la fase gas (incluyendo el gas que ocupa los espacios libres en la cama de catalizador) y la superficie del catalizador y así mismo asegurar un mezclado perfecto de la fase gaseosa.

REACTOR DE TANQUE AGITADO CONTINUO.

La característica principal de estos reactores es que la resistencia a la transferencia de masa gas-sólido es casi eliminada y puede ser considerado mezclado perfecto, haciendo posible operar prácticamente sin gradientes. Aunque los principios básicos y las características generales de todos los reactores de tanque agitado son las mismas, pueden ser divididos en grupos y subgrupos de acuerdo a si el catalizador es estacionario o no y el arreglo del catalizador y la forma de agitación.

REACTORES TUBULARES.

Experimentos cinéticos sobre reacciones catalíticas heterogéneas son generalmente llevadas en un reactor tubular. Estos equipos son operados en estado estacionario de tal forma que las propiedades permanecen constantes con respecto al tiempo. Las propiedades de la corriente que fluye variarán de punto a punto y ocurren generalmente tanto en la dirección radial como en la longitudinal. En estas condiciones el elemento de volumen deberá ser lo suficientemente pequeño para que las propiedades sean constantes dentro de dicho elemento.

En un reactor tubular ideal se considera que no hay mezclado en la dirección axial y que hay mezclado completo en la dirección radial. La ausencia de mezclado longitudinal es una característica especial de este tipo de reactores denominados de flujo tapón (RFT).

Los reactores de este tipo presentan varias ventajas:

1. El modelo de flujo es simple.
2. La temperatura en la superficie del catalizador puede ser controlada con precisión pudiendo operar en condiciones isotérmicas.
3. Todas las partes del catalizador son igual de accesibles a los reactantes.
4. Las muestras pueden obtenerse de cualquier parte del reactor.

En un reactor tubular con flujo continuo de material entrando y saliendo, las variables independientes son el volumen del reactor y la composición, estas cambian con la velocidad en lugar de con el tiempo como lo es para reactores intermitentes. Si se desea formular una velocidad puntual, un elemento diferencial de volumen ∂V , debe ser considerado. Si N' es el flujo molar de un componente en el elemento de volumen, la velocidad será:

$$r = \frac{\partial N'}{\partial V}$$

Donde $\partial N'$ es la velocidad molar de producción de producto en un reactor de volumen ∂V . Si el reactor es lo suficientemente pequeño, el cambio en la composición del fluido que va a través del volumen diferencial será insignificante y si además las condiciones de transferencia de calor son tales que el cambio en la temperatura es también muy pequeño, entonces, dado que la temperatura y la composición determinan la velocidad, ésta será aproximadamente constante a través del reactor. En otra forma, se tiene una velocidad puntual, correspondiente a la temperatura

y composición promedio dentro del reactor. Un equipo así operado es conocido como un *reactor diferencial*.

Cuando no es posible obtener condiciones aproximadamente constantes los datos registrados representarán el valor integral del valor de las velocidades en todas las partes del reactor. Cuando esto sucede puede ser que la temperatura y presión permanezcan constantes o sólo lo permanezca la presión; en ambos casos es posible interpretar los datos obtenidos, aunque en el segundo caso será más complicado ya que la variación de la temperatura es un factor más a considerar. En la tabla 2 se presenta un resumen comparativo entre un reactor integral y uno diferencial.

El principal problema que presenta este tipo de reactores (tubulares) es que el diámetro del tubo debe de ser pequeño para así minimizar el volumen libre, lo cual hace imposible obtener gradientes de velocidad o concentración experimentalmente.

Tabla 2.4.1 Comparación entre un Reactor Integral y uno Diferencial

<i>Tipo de Reactor</i>	<i>Características</i>	<i>Interpretación de Datos</i>
Diferencial	Temperatura, composición y presión constantes.	La velocidad se obtiene directamente
Integral	Temperatura y presión constantes, la velocidad solo depende de la composición	Interpretación por medio de diferenciación gráfica.
Integral	Solo la presión es constante	La interpretación es complicada debido a la variación de la temperatura. Si se conoce el efecto de esta sobre la reacción es posible lograr la interpretación.
REACTOR		
Mezclado completo ↓ No gradiente ↓ $(r_A)_{EXP}$ Flujo tapón ↙ Diferencial ↓ $(r_A)_{EXP}$ ↘ Integral ↓ Gradiente ↓ x_A vs W/F_{A0} ← Diff →		

La característica de este reactor es que su hidrodinámica es bien conocida, así que la constante de velocidad de reacción puede obtenerse fácilmente si el perfil de velocidad es conocido. Los reactores a escala laboratorio de este tipo son generalmente de 0.5 a 1 cm. de diámetro y de una longitud aproximada de 1 metro.

2.5 GENERACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES MEDIANTE UN DISEÑO.

Este apartado está relacionado con los métodos experimentales, para adquirir los datos necesarios con el fin de desarrollar las ecuaciones de velocidad y determinar los parámetros numéricos de velocidad para sistemas reaccionantes específicos. Las expresiones de velocidad junto con los valores de los parámetros de velocidad, así determinados, proporcionan la base de datos para el diseño de los sistemas de reactores.

El método utilizado en la adquisición de datos cinéticos determina por lo general el tipo de reactor experimental. Los métodos experimentales utilizados con frecuencia en la generación de la base de datos de diseño se pueden subdividir en los tres tipos que se describen a continuación.

1. Desarrollo de la ecuación de velocidad mediante la verificación del mecanismo supuesto.

En este método se supone inicialmente un mecanismo basado en los datos químicos preliminares, que consta de varias etapas elementales de reacción incluidas en la formación de compuestos intermedios, la suma de las cuales representa la reacción total. Se recopilan los datos cinéticos experimentales (que incluyen la distribución de los productos intermedio y final), para determinar si los datos confirman el mecanismo propuesto y la ecuación de velocidad correspondiente. Si el resultado no es satisfactorio, se suponen mecanismos opcionales y se prueban, hasta lograr un acuerdo satisfactorio. Un estudio más detallado del análisis de los datos cinéticos se presenta mas adelante. La ecuación de velocidad química desarrollada así debe combinarse con las ecuaciones de velocidad física (transporte de masa y calor), obtenidas del mismo sistema de reacción, para proporcionar la base aplicable de datos de diseño. Con los datos de diseño obtenidos por este método se permite cierto grado de extrapolación.

2. *Método empírico con el reactor a escala reducida.* Para recopilar los datos cinéticos se utiliza un reactor experimental que es del mismo tipo al utilizado en la planta a gran escala, pero que tiene una escala reducida. El propósito consiste en obtener las ecuaciones de velocidad con base en experimentos en los que se simulan las condiciones del proceso de la planta a diseñar. Los mecanismos detallados de reacción no se consideran. En su lugar se prefiere el desarrollo de las expresiones de velocidad que pueden utilizarse para diseñar el sistema del reactor a escala total, mediante la técnica del escalamiento. Las ecuaciones de velocidad obtenidas así pueden describirse en términos de las variables del proceso (es decir, temperatura, presión, composición de la mezcla de reactivos alimentados, etc.), así como los parámetros relacionados con los procesos físicos de velocidad (p.ej., el coeficiente de transferencia de masa), con el orden de reacción y las constantes de la seudovelocidad determinadas empíricamente. Este método suele permitir la obtención de ecuaciones de velocidad confiables y no requiere una cantidad excesiva de tiempo cuando el sistema de reacción es muy complejo e incluye muchas interacciones de los procesos de velocidad física y química.

3. *Método empírico-estadístico.* En este método se desarrollan ecuaciones empíricas para el sistema de reacción, con base en el análisis estadístico de los datos obtenidos a partir de experimentos diseñados estadísticamente (es decir, factorial, fraccional-factorial y Box-Wilson); En este método, al igual que en el anterior, también se utiliza el reactor a escala reducida. En los experimentos se impone un número limitado de variables del proceso, con niveles seleccionados de variación, para generar los datos suficientes, necesarios en el desarrollo de correlaciones estadísticamente significativas, que puedan expresar las velocidades de reacción y el rendimiento de los productos, en términos de estas variables. Las ecuaciones obtenidas así no tienen relación directa con el mecanismo de reacción, ni describen los procesos físicos de velocidad incluidos.

2.6 DETERMINACION DEL ERROR EXPERIMENTAL.

La variación producida por factores distorsionantes, tanto conocidos como desconocidos, se denomina error experimental. Normalmente, sólo una pequeña parte de él puede ser atribuido a error en la medición. Efectos importantes pueden quedar ocultos, total o parcialmente por el error experimental. Por otra parte, a causa del error experimental, el investigador puede equivocarse y creer en efectos que no existen.

Los efectos perniciosos del error experimental pueden reducirse mucho mediante el análisis y diseño experimental adecuados. Más aún, el análisis estadístico nos da medidas de precisión de las cantidades estimadas objeto de nuestro estudio (tales como diferencias en las medias o tasas de variación) y en particular hace posible juzgar si hay fuerte evidencia empírica de la existencia de valores no nulos para tales cantidades. El efecto neto es incrementar la probabilidad de que el investigador siga un camino correcto y no uno falso.

Cuando un experimento o una operación se repite aproximadamente bajo las mismas condiciones, los resultados observados no son completamente idénticos. Las fluctuaciones que ocurren de una *repetición* a otra se denominan *ruido*, *variaciones aleatorias*, *error experimental* o simplemente *error*. En el contexto estadístico la palabra error se utiliza en sentido técnico no peyorativo. Se refiere a variaciones que son a menudo inevitables.

Muchas fuentes contribuyen al error experimental además de los errores de medición, análisis y muestreo. Pueden contribuir, por ejemplo, variables tales como la temperatura ambiente, destreza y vigilancia del personal, antigüedad y pureza de los reactivos y eficiencia o estado del equipo. Más aún, el error experimental debe distinguirse de equivocaciones tales como colocar mal la coma decimal al apuntar una observación, o utilizar un reactivo químico equivocado al hacer un experimento.

Para muchos investigadores ha sido un obstáculo considerable que su formación científica no los haya preparado para tratar las situaciones en las que no pueden ignorarse los errores experimentales. No sólo es esencial la cautela, con relación a los posibles efectos del error experimental en el análisis de los datos, sino que también su influencia es una consideración de suma importancia en la planificación de la generación de los datos, esto es, en el diseño de los experimentos. Por lo tanto, para poseer una base sólida sobre la que edificar las técnicas prácticas del diseño y análisis de experimentos, es esencial un conocimiento elemental del error experimental y de la teoría de probabilidad asociada.

Para poder realizar un análisis estadístico de un diseño experimental se requiere una estimación del error experimental por lo tanto es necesario contar con réplicas del experimento en cada uno de los puntos del diseño como lo sugiere Himmelblau⁹ con la siguiente ecuación.

$$s_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{p_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n p_i - n}$$

donde: y_{ij} = j-ésimas observaciones de y a x_i

$\bar{y}_i$ = promedio de la muestra observada de y -ésimas a x_i

p_i = número de réplicas de la variable dependiente para una x_i

n = número total de observaciones o juegos de datos.

En el caso de que no se tengan datos replicados, es posible obtener nc puntos centrales para construir una estimación del error experimental con $nc-1$ grados de libertad de acuerdo con Montgomery.¹⁰

$$s_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^{nc} (y_i - \bar{y})^2}{nc - 1}$$

Esta opción permite varias ventajas aparte de la estimación del error experimental, permite una estimación más directa del error experimental y un número de experimentos menor.

⁹ HIMMENBLAU D. M., *Process Analysis by Statistical Methods*, Ed. John Wiley & Sons., 1970

¹⁰ MONTGOMERY D.C. *Diseño y Análisis de Experimentos*, Ed. John Wiley & Sons., 1991

3. *TÉCNICAS DE OPTIMIZACIÓN Y PRUEBAS ESTADÍSTICAS.*

La estimación de los parámetros que aparecen en ecuaciones cinéticas implica disponer de datos experimentales de rapidez de reacción y realizar un ajuste de los modelos mediante alguna técnica apropiada.

3.1 *DESARROLLO DE MODELOS CINÉTICOS A PARTIR DE SUS MECANISMOS DE REACCIÓN Y DE LA ETAPA CONTROLANTE.*

En esta sección se presentan las ecuaciones para las velocidades de adsorción, de reacción superficial y desorción aplicando el procedimiento de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. La ventaja de este método es que la ecuación de velocidad resultante puede extrapolarse con más precisión a concentraciones superiores al intervalo de mediciones experimentales.

El mecanismo general de reacción consiste de cinco pasos principales, por lo tanto, la expresión general de la velocidad de reacción deberá de incluir cada uno de los cinco pasos.

Para mayor claridad, la obtención de la velocidad de reacción general se ejemplifica con una reacción de primer orden reversible ($A \rightleftharpoons B$), suponiendo que tanto A como B se pueden adsorber en la superficie del catalizador.

1.-Difusión del reactante de la masa del gas a la superficie del sólido.

La expresión de la velocidad de difusión se puede expresar como el producto de una constante por una fuerza impulsora. La fuerza impulsora puede ser una diferencia de concentraciones o de presiones parciales, entre el valor que se tiene en la masa del gas al que se tiene en la superficie del catalizador.

Si la fuerza impulsora se toma como una diferencia de presiones parciales la velocidad de difusión puede ser descrita por medio de la siguiente expresión.

$$R_1 = k_1 (P_{Ag} - P_{Ai}) \quad 3.1.1$$

donde: k_1 = Coeficiente de película de transferencia de masa.

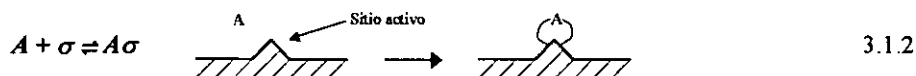
P_{Ag} = Presión parcial de A en la masa del gas.

P_{Ai} = Presión parcial de A en la superficie del sólido.

Si se tiene una alta velocidad másica (G), el coeficiente de película de transferencia de masa es grande, por lo tanto $P_{Ag} = P_{Ai}$.

2.- Adsorción del reactante en la superficie del sólido.

La reacción de adsorción puede ser representada por medio de la siguiente ecuación:



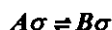
Para la cual la velocidad de adsorción neta puede ser descrita por medio de la siguiente ecuación:

$$R_2 = k_2(P_A\theta_v - \theta_A / K_A)$$
3.1.3

3.-Reacción química en la superficie del sólido

Una vez un reactante ha sido adsorbido en la superficie, este es capaz de reaccionar de varias maneras para formar el producto. Cuatro de estas son mencionadas a continuación:

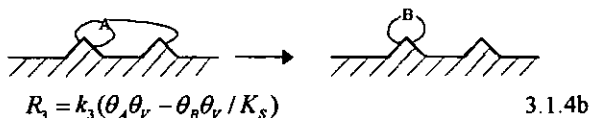
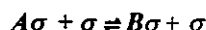
1. La reacción de la superficie puede ser un mecanismo de un solo-sitio en que sólo el sitio en que el reactante es adsorbido está presente en la reacción. Por ejemplo, una molécula A se adsorbe y puede isomerizar (o quizás descomponerse) directamente en el sitio en el que se encuentra.



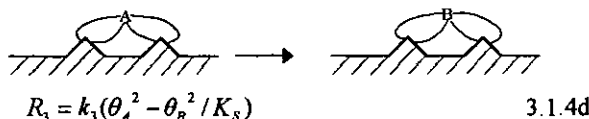
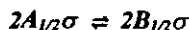
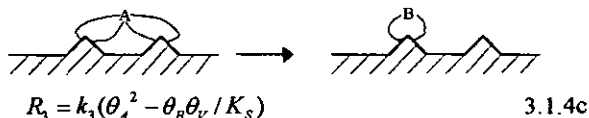
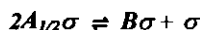
Para la cual la velocidad de reacción es la siguiente:

$$R_3 = k_3(\theta_A - \theta_B / K_S)$$
3.1.4a

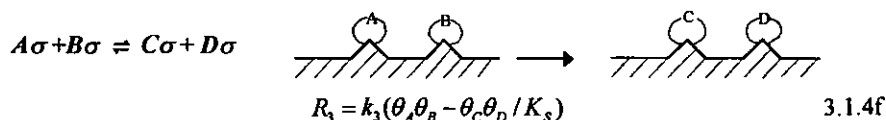
2. La reacción de la superficie puede ser un mecanismo de dual-sitio en que el reactante se adsorbe y interactúa con otro sitio (desocupado u ocupado) para formar el producto. Por ejemplo, A se adsorbe y puede reaccionar con un sitio libre adyacente para dejar un sitio libre y un sitio en que el producto se adsorbe;



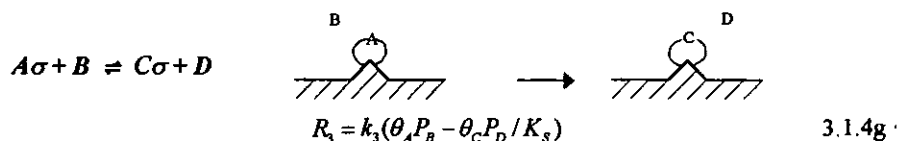
Otros ejemplos de mecanismos de dual-sitio



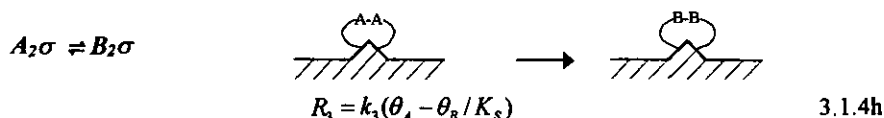
Otro ejemplo de un mecanismo de dual-sitio es la reacción entre dos especies que se adsorben:



3. Un tercer mecanismo es la reacción entre una molécula adsorbida químicamente y una molécula en la fase gaseosa este mecanismo mejor conocido como mecanismo Eley-Rideal.



4. Un cuarto mecanismo es la reacción entre una molécula que es adsorbida en la mitad de un sitio.



4.-Desadsorción del producto de la superficie del sólido

La reacción de desadsorción puede ser representada por medio de la siguiente ecuación:



Para la cual la velocidad de desorción es la siguiente:

$$R_4 = k_4(\theta_B / K_B - P_{B_i}\theta_v) \quad 3.1.5$$

5.-Difusión del producto de la superficie del catalizador a la masa del gas.

La velocidad de difusión puede ser descrita por medio de la siguiente expresión:

$$R_5 = k_5(P_{B_i} - P_{B_g}) \quad 3.1.6$$

Bajo condiciones de estado estable, las velocidades anteriores para una reacción simple ($A \rightleftharpoons B$) deben de ser iguales. Bajo estas consideraciones se obtienen las siguientes ecuaciones:

$r = k_1(P_{Ag} - P_{Ai})$	difusión de reactivos	3.1.7a
$r = k_2(P_{Ai}\theta_V - \theta_A / K_A)$	adsorción	3.1.7b
$r = k_3(\theta_A - \theta_B / K_S)$	reacción química en la superficie	3.1.7c
$r = k_4(\theta_B / K_B - P_{Bi}\theta_V)$	desorción	3.1.7d
$r = k_5(P_{Bi} - P_{Bg})$	difusión de productos	3.1.7e

Como se puede observar las ecuaciones anteriores tienen muchas constantes a evaluar a partir de los datos experimentales. Para evitar lo anterior se hace necesario plantear mecanismos más sencillos, lo cual se puede lograr a través del uso del paso controlante.

Expresiones de reacción cuando se tiene un paso controlante.

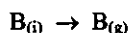
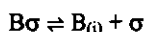
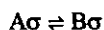
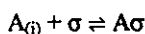
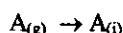
Expresión de velocidad de reacción cuando controla la reacción química en la superficie.

La consideración que generalmente se toma en la obtención de la expresión de la velocidad de reacción cuando controla la reacción química, es la siguiente: Salvo el paso controlante, todos los demás pasos (difusión exterior, adsorción y desorción) están en equilibrio.

La obtención de la expresión cinética se ejemplifica con la siguiente reacción.



Cuyo mecanismo de reacción es el ilustrado por las siguientes ecuaciones:



Suponiendo que la reacción química es el paso controlante, las ecuaciones 3.1.7 se reducen a:

$$P_{Ag} = P_{Ai} \quad 3.1.8a$$

$$\theta_A = K_A P_{Ai} \theta_V \quad 3.1.8b$$

$$r = k_3(\theta_A - \theta_B / K_S) \quad 3.1.8c$$

$$\theta_B = K_B P_{Bi} \theta_V \quad 3.1.8d$$

$$P_{Bg} = P_{Bi} \quad 3.1.8e$$

Para obtener θ_V se combinan las ecuaciones 3.1.8b y d con la ecuación:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta_V \quad 3.1.9$$

para obtener:

$$\theta_V = 1 / (1 + K_A P_{Ag} + K_B P_{Bg}) \quad 3.1.10$$

La solución consta de los siguientes pasos:

a) Sustituir las ecuaciones 3.1.8a, b, d y e en la ecuación 3.1.8c para obtener:

$$\begin{aligned} \theta_A &= K_A P_{Ag} \theta_V \\ \theta_B &= K_B P_{Bg} \theta_V \\ r &= k_3 (K_A P_{Ag} - K_B P_{Bg} / K_S) \theta_V \end{aligned} \quad 3.1.11$$

b) Combinando la ecuación anterior con la ecuación 3.1.10 para obtener la expresión buscada:

$$r = \frac{k_3 (K_A P_{Ag} - K_B P_{Bg} / K_S)}{1 + K_A P_{Ag} + K_B P_{Bg}} \quad 3.1.12a$$

La constante de equilibrio para una reacción homogénea es escrita como:

$$K = \frac{K_A}{K_B} K_S$$

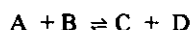
entonces

$$r = \frac{k(P_{Ag} - P_{Bg} / K)}{1 + K_A P_{Ag} + K_B P_{Bg}} \quad 3.1.12b$$

donde:

$$k = k_3 K_A$$

Para ejemplificar el uso del procedimiento anterior para analizar mecanismos de reacción más complicados, supóngase los siguientes ejemplos:



Suponiendo que el paso controlante es la reacción química y el mecanismo es dual-sitio, y todos los demás pasos están en equilibrio, el mecanismo de reacción es :



$$B_{(i)} + 2\sigma \rightleftharpoons 2B_{1/2}\sigma \quad 3.1.13d$$

$$2A_{1/2}\sigma + 2B_{1/2}\sigma \rightleftharpoons 2C_{1/2}\sigma + 2D_{1/2}\sigma \quad 3.1.13e$$

$$2C_{1/2}\sigma \rightleftharpoons C_{(i)} + 2\sigma \quad 3.1.13f$$

$$2D_{1/2}\sigma \rightleftharpoons D_{(i)} + 2\sigma \quad 3.1.13g$$

$$D_{(i)} \rightarrow D_{(g)} \quad 3.1.13h$$

$$C_{(i)} \rightarrow C_{(g)} \quad 3.1.13i$$

Las velocidades de reacción para cada uno de los pasos del mecanismo anterior son las siguientes:

$$r = k_1(P_{Ag} - P_{Ai}) \quad 3.1.14a$$

$$r = k_2(P_{Bg} - P_{Bi}) \quad 3.1.14b$$

$$r = k_3(P_{Ai}\theta^2_v - \theta^2_A / K_A) \quad 3.1.14c$$

$$r = k_4(P_{Bi}\theta^2_v - \theta^2_B / K_B) \quad 3.1.14d$$

$$r = k_5(\theta^2_A\theta^2_B - \theta^2_C\theta^2_D / K_S) \quad 3.1.14e$$

$$r = k_6(\theta^2_C / K_C - P_{Ci}\theta^2_v) \quad 3.1.14f$$

$$r = k_7(\theta^2_D / K_D - P_{Di}\theta^2_v) \quad 3.1.14g$$

$$r = k_8(P_{Di} - P_{Dg}) \quad 3.1.14h$$

$$r = k_9(P_{Ci} - P_{Cg}) \quad 3.1.14i$$

Suponiendo que la difusión exterior es el paso controlante, las ecuaciones anteriores se reducen a:

$$P_{Ag} = P_{Ai} \quad 3.1.14a$$

$$P_{Bg} = P_{Bi} \quad 3.1.14b$$

$$\theta^2_A = K_A P_{Ai} \theta^2_v \quad 3.1.14c$$

$$\theta^2_B = K_B P_{Bi} \theta^2_v \quad 3.1.14d$$

$$r = k_5(\theta^2_A\theta^2_B - \theta^2_C\theta^2_D / K_S) \quad 3.1.14e$$

$$\theta^2_C = K_C P_{Ci} \theta^2_v \quad 3.1.14f$$

$$\theta^2_D = K_D P_{Di} \theta^2_v \quad 3.1.14g$$

$$P_{Dg} = P_{Di} \quad 3.1.14h$$

$$P_{Cg} = P_{Ci} \quad 3.1.14i$$

donde:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta_C + \theta_D + \theta_V$$

$$\theta_V = 1 / (1 + \sqrt{K_A P_{Ag}} + \sqrt{K_B P_{Bg}} + \sqrt{K_C P_{Cg}} + \sqrt{K_D P_{Dg}}) \quad 3.1.15$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.1.14a, b, c, d, f, g, h, e i en la ecuación 3.1.14e para obtener:

$$r = k_s (K_A K_B P_{Ag} P_{Bg} - K_C K_D P_{Cg} P_{Dg} / K_s) \theta_V^4$$

combinando la ecuación anterior con la ecuación 3.1.15 para obtener la expresión buscada:

$$r = \frac{k_s (K_A K_B P_{Ag} P_{Bg} - K_C K_D P_{Cg} P_{Dg} / K_s)}{(1 + \sqrt{K_A P_{Ag}} + \sqrt{K_B P_{Bg}} + \sqrt{K_C P_{Cg}} + \sqrt{K_D P_{Dg}})^4}$$

$$r = \frac{k (P_{Ag} P_{Bg} - P_{Cg} P_{Dg} / K)}{(1 + \sqrt{K_A P_{Ag}} + \sqrt{K_B P_{Bg}} + \sqrt{K_C P_{Cg}} + \sqrt{K_D P_{Dg}})^4} \quad 3.1.16$$

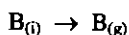
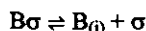
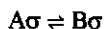
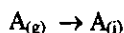
Expresiones de velocidad de reacción cuando controla adsorción o desorción.

La consideración que generalmente se toma en la obtención de la expresión de la velocidad de reacción cuando controla adsorción o desorción, es la siguiente: Salvo el paso controlante, todos los demás pasos (difusión exterior, adsorción, reacción química y desadsorción están en equilibrio.

La obtención de la expresión cinética se ejemplifica con la siguiente reacción:



Cuyo mecanismo de reacción es el ilustrado por las siguientes ecuaciones:



Suponiendo que la adsorción de A es el paso controlante, las ecuaciones 3.1.7 se reducen a:

$$P_{Ag} = P_{Ai} \quad 3.1.17a$$

$$r = k_2 (P_A \theta_V - \theta_A / K_A) \quad 3.1.17b$$

$$K_s = \theta_B / \theta_A \quad 3.1.17c$$

$$\theta_B = K_B P_{Bi} \theta_V \quad 3.1.17d$$

$$P_{Bg} = P_{Bi} \quad 3.1.17e$$

Combinando la ecuación 3.1.17c con la ecuación 3.1.17d para obtener:

$$\theta_A = (K_B / K_S) P_{Bi} \theta_V \quad 3.1.18$$

Para obtener θ_V se combinan las ecuaciones 3.1.17d y 3.1.18 con la siguiente ecuación:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta_V$$

para obtener

$$\theta_V = 1 / (1 + K_B P_{Bi} / K_S + K_B P_{Bi}) \quad 3.1.19$$

Combinando las ecuaciones 3.1.17a y e 3.1.18y 3.1.19 con la ecuación 3.1.17b para obtener la expresión buscada:

$$r = \frac{k_2(P_{Ag} - K_B P_{Bg} / K_A K_S)}{1 + K_B P_{Bg} / K + K_B P_{Bg}}$$

o también:

$$r = \frac{k(P_{Ag} - P_{Bg} / K)}{1 + K_B P_{Bg}} \quad 3.1.20$$

Suponiendo ahora que el paso controlante es la desorción de B, las ecuaciones 3.1.7 se reducen a:

$$P_{Ag} = P_{Ai} \quad 3.1.21a$$

$$\theta_A = K_A P_{Ai} \theta_V \quad 3.1.21b$$

$$K_S = \theta_B / \theta_A \quad 3.1.21c$$

$$r = k_4(\theta_B / K_B - P_{Bi} \theta_V) \quad 3.1.21d$$

$$P_{Bg} = P_{Bi} \quad 3.1.21e$$

Combinar la ecuación 3.1.21c con la ecuación 3.1.21b para obtener:

$$\theta_B = K_A K_S P_{Ai} \theta_V \quad 3.1.22$$

Para obtener θ_V se combinan las ecuaciones 3.1.22 y 3.1.21b con la siguiente ecuación:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta_V$$

para obtener:

$$\theta_V = 1 / (1 + K_A P_{Ai} + K_A K_S P_{Ai}) \quad 3.1.23$$

Combinando las ecuaciones 3.1.21a y e, 3.1.22 y 3.1.23 con la ecuación 3.1.21d para obtener la expresión buscada:

$$r = \frac{k_A(K_A K_S P_{Ag} / K_B - P_{Bg})}{1 + K_A P_{Ag} + K_S K_A P_{Ag}}$$

o

$$r = \frac{k(P_{Ag} - P_{Bg} / K)}{1 + K_A P_{Ag}}$$

Para reacciones simples el procedimiento para desarrollar las expresiones de velocidad en términos de las propiedades del fluido, se fundamenta en los conceptos de Langmuir, Yang y Hougen¹¹ ellos han considerado diferentes clases de reacciones y mecanismo y analizaron los resultados en casos en los que los factores controlantes son la adsorción, la desorción o la reacción superficial.

Determinación del paso que controla la rapidez química. Los efectos de transferencia de calor y masa, difusión, envenenamiento y desactivación pueden ser minimizados, eliminados o tomados en cuenta por la selección del paso que determina la rapidez química. Procesos químicos complejos han sido considerados principalmente como una consistencia de combinaciones separadas de reacciones estequiométricas. Para reacciones gaseosas catalizadas por sólidos, cada separación molecular consiste de uno o dos pasos que controlan la rapidez química los cuales son: la quimisorción con o sin asociación de algún o ambos reactantes, la superficie de reacción entre los reactantes de adsorción y los productos e impactos de un componente no adsorbido con uno que es adsorbido.

La expresión matemática para la ecuación de rapidez puede ser expresada por una combinación de tres términos, el término cinético, el potencial y el de adsorción, ordenando esto tenemos:

$$r = \frac{(\text{término cinético})(\text{término potencial})}{(\text{término adsorción})^n}$$

Estos términos son sumados para los siguientes cuatro tipos de reacciones:

- (1) $A \rightleftharpoons R$
- (2) $A \rightleftharpoons R + S$
- (3) $A + B \rightleftharpoons R$
- (4) $A + B \rightleftharpoons R + S$

¹¹ K.H. Yang y O.A. Hougen, *Chem. Eng. Progr.*, 46, 146 (1950)

Término de manejo de Potencial.- El manejo de potencial en cualquier ecuación de rapidez llega a ser cero en condiciones de equilibrio cuando la constante de equilibrio K es relacionada apropiadamente en un radio de actividad. Por ejemplo, para reacciones $A + B \rightleftharpoons R + S$ el manejo de potencial es cero donde:

$$p_A p_B = \frac{p_R p_S}{K} \text{ ó } K = \frac{p_R p_S}{p_A p_B}$$

en acuerdo con la definición de la constante de equilibrio para todas las reacciones. El manejo del potencial es mostrado en la tabla 3.1.1 para cuatro reacciones y varios mecanismos.

Tabla 3.1.1 Manejo del término potencial.

Reacción Paso controlante	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
Adsorción de A	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$p_A - \frac{p_R p_S}{K}$	$p_A - \frac{p_R}{K p_B}$	$p_A - \frac{p_R p_S}{K p_B}$
Adsorción de B	0	0	$p_B - \frac{p_R}{K p_A}$	$p_B - \frac{p_R p_S}{K p_A}$
Desorción de R	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$\frac{p_A}{p_S} - \frac{p_R}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R}{K}$	$\frac{p_A p_B}{p_S} - \frac{p_R}{K}$
Reacción en la superficie	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$p_A - \frac{p_R p_S}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}$
Impacto de A (A no adsorbida)	0	0	$p_A p_B - \frac{p_R}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}$
Reacción Homogénea	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$p_A - \frac{p_R p_S}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R}{K}$	$p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K}$

Término cinético.- La designación del *término cinético*, incluye todos los factores que aparecen en el numerador de la ecuación de rapidez como: el manejo del potencial, el numero total de sitios activos L ó (C_t) , el factor de efectividad η , las constantes cinéticas por la adsorción k_A y k_B , por la desorción, k_R y k_S , por la superficie de reacción k_s , y por la reacción homogénea k . El factor s representa el numero de sitios adyacentes activados. Los valores de s y L no son usualmente conocidos por lo tanto son incluidos en una constante de caracterización para un catalizador

específico. Sobre todo en el equilibrio y la adsorción, la constante de equilibrio de los reactantes A y B sólo pueden aparecer en los términos cinéticos estos se tabularon en la tabla 3.1.2.

Tabla 3.1.2. Términos cinético.

GRUPO CINÉTICO	
Adsorción de A como etapa controlante	k_A
Adsorción de B como etapa controlante	k_B
Desorción de R como etapa controlante	$k_R K$
Adsorción de A como etapa controlante con disociación	k_A
Impacto de A como etapa controlante	$k_A K_B$
Reacción homogénea como etapa controlante	k

SUPERFICIE DE REACCIÓN COMO ETAPA CONTROLANTE				
	A $\rightleftharpoons$ R	A $\rightleftharpoons$ R + S	A + B $\rightleftharpoons$ R	A + B $\rightleftharpoons$ R + S
Sin disociación	$k_{sr} K_A$	$k_{sr} K_A$	$k_{sr} K_A K_B$	$k_{sr} K_A K_B$
Con disociación de A	$k_{sr} K_A$	$k_{sr} K_A$	$k_{sr} K_A K_B$	$k_{sr} K_A K_B$
B no adsorbida	$k_{sr} K_A$	$k_{sr} K_A$	$k_{sr} K_A$	$k_{sr} K_A$
B no adsorbida, A disociada	$k_{sr} K_A$	$k_{sr} K_A$	$k_{sr} K_A$	$k_{sr} K_A$

Término de adsorción. Donde todos los reactantes, productos y inertes son adsorbidos bajo condiciones de equilibrio y sin disociación, los términos adsorción son:

$$(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_I p_I)^n$$

Sobre otras condiciones el reemplazo de un término es mostrado en la tabla 3.1.3.

El exponente n del término de adsorción es igual a 1 cuando la reacción involucra sólo un sitio; es igual a 2 cuando la reacción involucra dos sitios adyacentes, e igual a 3 cuando la reacción involucra tres sitios adyacentes. Los exponentes toman el valor mostrado en la tabla 3.1.4.

Tabla 3.1.3 Términos de adsorción.

	$(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_I p_I)^n$			
Reacción	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
Donde la adsorción de A es la velocidad controlante, reemplace por $K_A p_A$	$\frac{K_A p_R}{K}$	$\frac{K_A p_R p_S}{K}$	$\frac{K_A p_R}{K p_B}$	$\frac{K_A p_R p_S}{K p_B}$
Donde la adsorción de B es la velocidad controlante, reemplace por $K_B p_B$	0	0	$\frac{K_B p_R}{K p_A}$	$\frac{K_B p_R p_S}{K p_A}$
Donde la desorción de R es la velocidad controlante, reemplace por $K_R p_R$	$K K_R p_A$	$K K_R \frac{p_A}{p_S}$	$K K_R p_A p_B$	$K K_R \frac{p_A p_B}{p_S}$
Donde la adsorción de A es la velocidad controlante con disociación de A, reemplace por $K_A p_A$	$\sqrt{\frac{K_A p_R}{K}}$	$\sqrt{\frac{K_A p_R p_S}{K}}$	$\sqrt{\frac{K_A p_R}{K p_B}}$	$\sqrt{\frac{K_A p_R p_S}{K p_B}}$
Donde el equilibrio de adsorción de A toma lugar con disociación de A, reemplace por $K_A p_A$ (y similar para otro componente absorbido con disociación)	$\sqrt{K_A p_A}$	$\sqrt{K_A p_A}$	$\sqrt{K_A p_A}$	$\sqrt{K_A p_A}$
Donde A no es absorbida, reemplace por $K_A p_A$ (y similar para otro componente que no es absorbido)	0	0	0	0

Tabla 3.1.4. Exponente del término de adsorción

Adsorción de A como paso controlante sin disociación.	$n = 1$
Desorción de R como paso controlante.	$n = 1$
Adsorción de A como paso controlante con disociación.	$n = 2$
Impacto de A sin disociación $A + B \rightleftharpoons R$	$n = 1$
Impacto de A sin disociación $A + B \rightleftharpoons R + S$	$n = 2$
Reacción homogénea.	$n = 0$

	SUPERFICIE DE REACCIÓN COMO ETAPA CONTROLANTE			
	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
No disociación de A	1	2	2	2
Disociación de A	2	2	3	3
Disociación de A (B no adsorbido)	2	2	2	2
No disociación de A (B no adsorbido)	1	2	1	2

Formulación de la ecuación de rapidez.- De estas relaciones antes mencionadas la ecuación de rapidez puede ser replicada tomando en cuenta el mecanismo que controla la reacción. Por ejemplo.

Cuando la reacción $A + B \rightleftharpoons R + S$ es controlada por la superficie con adsorción en equilibrio de todos los componentes,

El término de manejo de potencial es

$$p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K} \quad (\text{de la tabla 3.1})$$

El término cinético es:

$$k_r K_A K_B \quad (\text{de la tabla 3.2})$$

El término de adsorción es:

$$(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_I p_I)^2 \quad (\text{de la tabla 3.3})$$

$$\text{el exponente es 2} \quad (\text{de la tabla 3.4})$$

por lo tanto la ecuación queda de la forma siguiente:

$$r = \frac{(\text{término cinético})(\text{término potencial})}{(\text{término adsorción})^n}$$

$$r = \frac{Lk_r K_A K_B \left(p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K} \right)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_I p_I)^2}$$

Cuando la ecuación $A + B \rightleftharpoons R$ procede con adsorción de A como paso controlante y con disociación de A .

El término de manejo de potencial es:

$$p_A - \frac{p_R}{K p_B} \quad (\text{de la tabla 3.1})$$

El término de adsorción es:

$$\left(1 + \sqrt{\frac{K_A p_R}{K p_B}} + K_B p_B + K_R p_R + K_I p_I\right)^2 \quad (\text{de la tabla 3.3})$$

el exponente es 2

(de la tabla 3.4)

por lo tanto la ecuación queda de la forma siguiente:

$$r = \frac{Lk_A \left(p_A - \frac{p_R}{K p_B} \right)}{\left(1 + \sqrt{\frac{K_A p_R}{K p_B}} + K_B p_B + K_R p_R + K_I p_I\right)^2}$$

La ventaja de este método de formulación de ecuaciones de velocidad radica en la forma sistemática con que se introducen los parámetros pertinentes. Es un procedimiento mecanizado que no permite mucha flexibilidad, y no proporciona una idea clara del mecanismo real de las reacciones catalíticas heterogéneas.

3.2 TÉCNICAS DE OPTIMIZACIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS.

Una de las técnicas más usadas en la evaluación de las constantes involucradas en los modelos cinéticos es el método de los mínimos cuadrados. Las constantes así obtenidas pueden dar valores positivos, negativos o iguales a cero. En aquellos casos en que las constantes sean negativas o iguales a cero o bien cuando deban de ser iguales a cero y se obtengan valores positivos para ellas, esto es motivo suficiente para descartar estos mecanismos.

3.2.1 Mínimos Cuadrados.

Los valores de los parámetros producidos de la predicción de modelos, es el resultado cercano de la observación que tiene como resultado al tener una frecuente selección por la minimización de SC.

$$SC_R = \sum_{i=1}^P (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad 3.2.1.1$$

Para modelos que tienen parámetros lineales, son de la forma:

$$\hat{y}_i = \sum_{i=1}^P b_i x_i \quad 3.2.1.2$$

Los parámetros pueden ser estimados analíticamente por mínimos cuadrados. En el uso de parámetros lineales con mínimos cuadrados sin ponderar, donde, x -ésimo debe estar libre de error y la respuesta y tiene una varianza de error.

Para un modelo lineal simple

$$y_i = b_0 + b_1 x_i \quad 3.2.1.3$$

la estimación por mínimos cuadrados de b_0 y b_1 pueden ser obtenidas por la sustitución de la ecuación 3.2.1.3 en la ecuación 3.2.1.1, diferenciando e igualando la primera derivada a cero:

$$\frac{\partial SC_E}{\partial b_0} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 x_i) = 0 \quad 3.2.1.4$$

$$\frac{\partial SC_E}{\partial b_1} = -2 \sum_{i=1}^n x_i (y_i - b_0 - b_1 x_i) = 0 \quad 3.2.1.5$$

resolviendo estas dos ecuaciones en dos conocidas

$$b_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad 3.2.1.6$$

$$b_0 = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad 3.2.1.7$$

asumiendo que varia de 1 a n . Por lo general las estimaciones de b_0 y b_1 se determinan por forma matricial por la ecuación.

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \quad 3.2.1.8$$

donde $\mathbf{b}$ es el vector columna 2×1 , $\mathbf{Y}$ es $n \times 1$ vector columna y $\mathbf{X}$ es la matriz $n \times 2$ de los niveles de x .

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \end{bmatrix} \quad 3.2.1.9$$

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad 3.2.1.10$$

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & x_n \end{bmatrix} \quad X^T = \text{matriz transpuesta de } X \quad 3.2.1.11$$

La expresión representada por la ecuación 3.2.1.8 es la forma más usual para estimar los parámetros de regresión por mínimos cuadrados.

3.2.2 Ponderización Lineal de Cuadrados.

Aunque hemos asumido que todas las observaciones son independientes y tienen la misma incertidumbre. Tomando en consideración las desviaciones de varianzas constantes (como por ejemplo si la variable y de la ecuación 3.2.1.1 posee una varianza σ_i^2 que varía de un punto a otro entonces dicha ecuación dividida entre esta varianza, es la suma de cuadrados apropiada para minimizarla. Si se define C :

$$C = \begin{bmatrix} \sigma_i^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_i^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_i^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_i^2 \end{bmatrix} \quad 3.2.2.1$$

entonces la ecuación 3.2.1.8 se convierte en:

$$b = (X^T C^{-1} X)^{-1} X^T C^{-1} Y \quad 3.2.2.2$$

Si se utilizan las replicas en cada punto, entonces el estimador de la varianza del error en cada punto, σ_i^2 , se puede sustituir en la ecuación 3.2.2.1 y el estimador de la suma de cuadrados se puede calcular a partir de la ecuación 3.2.2.2.

Si pensamos que la rapidez r tiene varianza de error constante y deseamos ajustar $f(y) = (a/r)^n$ de la forma: $\left(\frac{p_2 - p_1/K}{r} \right)^{1/2} = b_0 + b_1 p_1 + b_2 p_2$

entonces

$$\sigma_i^2 = [-nf(y_i)/r_i]^2 \sigma_r^2$$

esta ecuación debe usarse en la ponderación de la matriz C de la ecuación 3.2.2.1 (la constante n y σ_r^2 son consideradas.)

3.3 OPTIMIZACIÓN POR MODELOS MATEMÁTICOS NO LINEALES.

En muchas ocasiones, la variable dependiente, i.e., la respuesta Y a una o más variables independientes controlables, generan modelos no lineales. Esta no-linealidad se refiere a los parámetros (coeficientes) que van a ser estimados y muy frecuentemente también a las variables independientes.

Si se conoce el modelo y se cuenta con datos experimentales, el objetivo será determinar los valores de los coeficientes de la función de regresión minimizando la magnitud de la función objetivo.

Las técnicas de optimización pueden dividirse en dos grandes grupos: (1) métodos no derivativos y (2) métodos derivativos, lo cual se basa en el hecho de que para su empleo sea necesario o no, el cálculo de las derivadas de la función objetivo con respecto a cada uno de los parámetros.

Las técnicas de optimización que tienen mayor aplicación son:

1. Métodos no derivativos (búsqueda directa).

- Método Simplex.
- Método del patrón de búsqueda directa de Hooke-Jeeves.
- Método de la dirección conjugada de Powell.

2. Métodos derivativos (basados en gradientes).

- Cauchy.
- Newton.
- Gauss-Seidel.
- Levenberg-Marquardt.
- Método del gradiente conjugado.

Métodos no derivativos.

En general, estos métodos se plantean para localizar un mínimo de la función objetivo, pero desde luego, funcionan con igual eficiencia para maximizar, considerando como función objetivo a $-f(x)$.

Los dos primeros métodos son empíricos y difieren en la estrategia de búsqueda, mientras que el método de Powell se basa en la teoría.

La gran utilidad de los métodos de búsqueda directa radica en que no es necesario derivar la función objetivo y, más aún, no es necesario conocer la función objetivo como una expresión matemática sino que basta conocer alguna forma de evaluarla.

Sin embargo, en la mayoría de los casos se conoce la función objetivo y derivarla no es complejo. En estos casos los métodos de búsqueda directa también son útiles, ya que permiten localizar al óptimo en una región de tamaño adecuado para poder aplicar otro tipo de método más eficiente pero más complejo y que pueden tener diversas restricciones en su uso.

Métodos Basados en el Gradiente.

Una gran ventaja de los problemas en que es conocida la función objetivo y ésta es derivable, la posibilidad de buscar directamente un punto estacionario de la función. Un punto estacionario está definido como aquel punto que cumple la condición necesaria.

$$\nabla f(x) = 0$$

Este tipo de métodos requieren, en general, un menor número de evaluaciones de la función objetivo que los métodos de búsqueda directa. Esto resulta natural puesto que se conoce mucho mejor el comportamiento de la función (valor, razón de cambio, curvatura, etc.). La razón de cambio de la función en sus diferentes direcciones está dada precisamente por el gradiente de la función.

El gradiente de una función objetivo es, en el caso más general, un conjunto de funciones no lineales. Prácticamente, el total de los métodos numéricos que fundamentan su búsqueda de la solución de un problema en funciones no lineales, es de tipo iterativo, es decir métodos que generan sucesiones que se desean sean convergentes a la solución. La mayoría de las técnicas de optimización basadas en el gradiente, utilizan un esquema de similar detección. Este esquema está dado por la siguiente expresión.

$$K_i^{(a)} = b_i + K_i^o$$

donde $K_i^{(a)}$ es el estimado actual del punto estacionario, b_i es la dirección de ajuste y K_i^o es un parámetro inicial.

La dirección en la cual se efectúa la búsqueda b_i se calcula, de diversas formas, a partir del gradiente de la función objetivo.

Para los objetivos perseguidos, resulta adecuado el método de *Levenberg-Marquardt* que además es el menos complicado.

Método de Levenberg-Marquardt.

El método de *Levenberg-Marquardt* combina las dos grandes ventajas de los métodos de *Cauchy* y *Newton*, la información sobre la dirección de mayor cambio en la función y la información referente a la curvatura de la función. Con esto, el método amplía la posibilidad de convergencia la cual es siempre alta, no importando que tan cerca se esté de la solución del problema. El esquema de iteración de este método es:

$$K_i^{(1)} = (X^T X + \psi I)^{-1} X^T Y + K_i^0$$

Inicialmente, el valor de ψ debe ser muy grande para garantizar que la influencia de la dirección de cambio más pronunciado acerque el valor calculado suficientemente a la solución del problema.

El algoritmo de este método es el siguiente:

1. Definir el estimador inicial $K^{(0)}$, el número máximo de iteraciones permitido, el criterio de ajuste β ($\beta > 1$) y el criterio de terminación ω .
2. Hacer $a = 0$ y asignar a $\psi^{(0)}$ un valor grande (10^4 , por ejemplo).
3. Evaluar el gradiente de la función objetivo (f_i).
4. Si la magnitud del gradiente es menor que ω , parar.
5. Si se ha excedido el número de iteraciones parar.
6. Determinar la dirección de cambio $b = (X^T X + \psi I)^{-1} X^T Y$

Donde :

$$X^{(0)} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial f_1}{\partial K_1} \right)_0 & \dots & \left(\frac{\partial f_1}{\partial K_m} \right)_0 \\ \vdots & & \vdots \\ \left(\frac{\partial f_n}{\partial K_1} \right)_0 & \dots & \left(\frac{\partial f_n}{\partial K_m} \right)_0 \end{bmatrix} \quad \text{matriz } n \times m$$

$$Y^{(0)} = \begin{bmatrix} r_1 - (f_1)_0 \\ \vdots \\ r_n - (f_n)_0 \end{bmatrix}$$

X^T es la matriz transpuesta de X .

I es una matriz identidad de ψ .

7. Calcular $K_i^{(a)} = b_i + K_i^o$.

8. Verificar si $f(K^{(a+1)}) < f(K^{(a)})$ en minimización o $f(K^{(a+1)}) > f(K^{(a)})$ en maximización.

Si: ir a (9).

No: ir a (10).

9. Hacer $\psi^{(a+1)} = \psi^{(a)} / \beta$ y $a = a + 1$ ir a (6).

10. Hacer $\psi^{(a+1)} = \beta \psi^{(a)}$ ir a (3).

Además de las ventajas ya señaladas, este método permite obtener el ajuste de ψ en forma simple y rápida, a diferencia de los métodos de búsqueda en la línea. Sin embargo no garantiza que sea el mejor ajuste y para lograrlo será necesario aumentar el número de iteraciones.

3.4 PRUEBAS ESTADÍSTICAS PARA SELECCIONAR EL MODELO MÁS ADECUADO.

Al ajustar cualquier modelo, el análisis de residuos del modelo de regresión es necesario para determinar la idoneidad del ajuste por regresión lineal o no-lineal. A menudo los modelos se adecuan a los datos cuando no se conoce la relación funcional real. Naturalmente, es importante saber si el orden del modelo tentativamente supuesto es correcto. En esta sección se describen algunas prueba para la validez de esta suposición.

3.4.1 Distribución t de Student.

Como hemos visto la ecuación de regresión en general se estima a partir de los datos experimentales o muestrales, por lo que tendremos distintas ecuaciones para cada muestra; es decir, diferentes valores de los estimadores; lo que determina que cada uno de estos sea

considerado variable aleatoria. Sin embargo, podemos calcular la varianza de dichos estimadores y considerar los intervalos de confianza y prueba de hipótesis pertinentes para determinar la consistencia del modelo.

Calculando la varianza poblacional del error de la regresión (σ^2_{xy}) , y la varianza de la distribución muestral de los parámetros $(\sigma^2_{b_0} \text{ y } \sigma^2_{b_1})$. Puesto que sólo contamos con datos muestrales, estimaremos dicha varianza, quedando:

$$S^2_{xy} = \frac{\sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - 2} \quad 3.4.1.1$$

para el caso de b_0 la varianza, esta dada por:

$$\sigma^2_{b_0} = \sigma_{xy}^2 \frac{\sum X_i^2}{n \sum (X_i - \mu)^2} \quad 3.4.1.2$$

para el caso de b_1 la varianza esta dada por:

$$\sigma^2_{b_1} = \sigma_{xy}^2 \frac{1}{\sum (X_i - \mu)^2} \quad 3.4.1.3$$

como σ_{xy}^2 es desconocida, se utiliza el S^2_{xy} en el cálculo de $((\sigma^2_{b_0}) \text{ y } (\sigma^2_{b_1}))$ quedando:

$$S_{b_0} = S_{xy} \sqrt{\frac{\sum X_i^2}{n \sum (X_i - \bar{X})^2}} \quad 3.4.1.4$$

$$S_{b_1} = S_{xy} \sqrt{\frac{1}{\sum (X_i - \bar{X})^2}} \quad 3.4.1.5$$

Una vez estimado el valor de $((\sigma^2_{b_0}) \text{ y } (\sigma^2_{b_1}))$ podemos calcular, a partir de los valores específicos de b_0 y b_1 de la ecuación de regresión, el intervalo de las observaciones alrededor de la línea de regresión; esto es, que todos los errores tienen la misma distribución normal con media cero y varianza uno. Entonces los límites del intervalo de $100(1-\alpha)\%$ de confianza para b_0 y b_1 se calculan por medio:

$$b_0 \pm t_{(n-2, 1-0.5\alpha)} S_{xy} \sqrt{\frac{\sum X_i^2}{n \sum (X_i - \bar{X})^2}} \quad 3.4.1.6$$

$$b_1 \pm t_{(n-2, 1-0.5\alpha)} S_{xy} \sqrt{\frac{1}{\sum (X_i - \bar{X})^2}} \quad 3.4.1.7$$

donde $t_{(n-2, 1-0.5\alpha)}$ es un valor de la distribución t con $(n-2)$ grados de libertad al nivel de significación α .

Por otra parte, también podemos probar hipótesis concernientes a los parámetros del modelo, Una de las más usuales es que el coeficiente de la variable independiente X , B_1 vale cero, es decir que no hay relación entre X y Y .

En general podemos probar la hipótesis de que $B_1 = (B_1)_0$ donde $(B_1)_0$ es cualquier valor supuesto, inclusive cero, contra la alternativa de que B_1 es diferentes de $(B_1)_0$ esto es:

$$H_0: B_1 = (B_1)_0$$

$$H_1: B_1 \neq (B_1)_0$$

Donde el estadístico de prueba a utilizar es:

$$t = \frac{b_1 - (B_1)_0}{S_{b_1}}$$

3.4.1.8

valor de t que debe ser comparado con el valor de $t_{(n-2, 1-0.5\alpha)}$ que aparece en tablas de distribución de t . Donde el intervalo de confianza de nivel $1-\alpha$ está dado por:

$$P(b_1 - t_{(n-2, 1-\frac{\alpha}{2})} S_{b_1} < B_1 < b_1 + t_{(n-2, 1-\frac{\alpha}{2})} S_{b_1}) = 1 - \alpha \quad 3.4.1.9$$

Así mismo podemos probar hipótesis para el parámetro B_0 , tal que el estadístico de prueba a utilizar es:

$$H_0: B_0 = (B_0)_0$$

$$H_1: B_0 \neq (B_0)_0$$

Donde el estadístico de prueba a utilizar es:

$$t = \frac{b_0 - (B_0)_0}{S_{b_0}} \quad 3.4.1.10$$

El intervalo de confianza de nivel $1-\alpha$ para A es:

$$P(b_0 - t_{(n-2, 1-\frac{\alpha}{2})} S_{b_0} < B_0 < b_0 + t_{(n-2, 1-\frac{\alpha}{2})} S_{b_0}) = 1 - \alpha \quad 3.4.1.11$$

Esta prueba se puede aplicar a cada uno de los parámetros de la ecuación de regresión múltiple

$$S^2_{y, x_1, x_2, \dots, x_k} = \frac{\sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - p} \quad 3.4.1.12$$

donde: $p = k + 1$

siendo $n-p$ los grados de libertad, y k es el número de variables independientes del modelo.

Una vez construido el modelo de regresión, es necesario realizar pruebas sobre los coeficientes de regresión, las cuales pueden ser aplicadas a cada uno de los coeficientes o bien al conjunto de los mismos.

En la prueba de hipótesis para cada uno de los coeficientes de regresión, la hipótesis nula plantea que el coeficiente en estudio es nulo o vale cero, contra la hipótesis de que no es nulo:

$$H_0: B_i = 0$$

$$H_1: B_i \neq 0$$

La distribución a utilizar en la prueba es la t de *student*, dada por:

$$t = \frac{b_i - 0}{S_{b_i}} \quad 3.4.1.13$$

Como se observa requerimos conocer S_{b_i} el estimador de la varianza de los estimadores de los parámetros del modelo; por lo que es necesario calcular dicho estimador como:

$$S^2_{b_i} = \frac{\sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - p} b_{ii} \quad 3.4.1.14$$

para el caso de que se cuente con tres coeficientes de regresión como en la ecuación 3.4.1.15.

$$\hat{y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 \quad 3.4.1.15$$

b_{ii} sera igual a:

$$b_{00} = \frac{\begin{vmatrix} \sum X_1^2 & \sum X_1 X_2 \\ \sum X_1 X_2 & \sum X_2^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum X_1 & \sum X_2 \\ \sum X_1 & \sum X_1^2 & \sum X_1 X_2 \\ \sum X_2 & \sum X_1 X_2 & \sum X_2^2 \end{vmatrix}}$$

$$b_{11} = \frac{\begin{vmatrix} n & \sum X_2 \\ \sum X_2 & \sum X_2^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum X_1 & \sum X_2 \\ \sum X_1 & \sum X_1^2 & \sum X_1 X_2 \\ \sum X_2 & \sum X_1 X_2 & \sum X_2^2 \end{vmatrix}}$$

$$b_{22} = \frac{\begin{vmatrix} n & \sum X_1 \\ \sum X_1 & \sum X_1^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum X_1 & \sum X_2 \\ \sum X_1 & \sum X_1^2 & \sum X_1 X_2 \\ \sum X_2 & \sum X_1 X_2 & \sum X_2^2 \end{vmatrix}}$$

Habiendo calculado el valor del estadístico t hay que compararlo con la t de las tablas al nivel de significación, con $n-p$ grados de libertad. Si $t_{cal} < t_{tablas}$ no se rechaza H_0 ; y si $t_{cal} > t_{tablas}$ se rechaza H_0 y por lo tanto el parámetro es significativo.

Como hemos visto, podemos realizar pruebas de hipótesis para cada uno de los coeficientes de regresión por medio de la distribución t -student, que se utiliza para la regresión simple como para la múltiple. Sin embargo, si deseamos ampliar la prueba al conjunto de variables del modelo y probar la bondad del ajuste realizado, es decir, utilizar una hipótesis más extensiva que suponga que ninguna de las variables independientes tiene influencia sobre la variable dependiente, en este caso se puede realizar la prueba de F de Fisher.

3.4.2 Prueba Fisher (F)

Para poder decidir cual es el modelo más adecuado entre un conjunto de modelos ajustados dependerá de la información disponible con respecto a la varianza del error experimental σ^2 .

Cuando se dispone del error experimental muestral (S_{pe}^2) y del error del modelo (S_{LOF}^2) que representa la carencia de ajuste del modelo (*lack of fit*), entonces se puede comparar las varianzas al relacionar éstas con la prueba F y se realiza el análisis de la prueba de hipótesis de que el modelo representa satisfactoriamente los datos experimentales.

A continuación, se presenta una prueba de “*falta de ajuste*” del modelo. A pesar de que se usa una sola variable independiente, la generalización para k variables de regresión es directa. Las hipótesis que se desea probar son:

H_0 : El modelo se ajusta adecuadamente a los datos.

H_1 : El modelo no se ajusta a los datos.

La prueba consiste en descomponer la suma de cuadrados del error o residual en los siguientes dos componentes:

$$SC_E = SC_{EP} + SC_{FA}$$

en donde SC_{EP} es la suma de cuadrados atribuibles a un error experimental “puro” y SC_{FA} es la suma de cuadrados atribuibles a la falta de ajuste del modelo.

$$F_c = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{\frac{m-p}{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}} \quad 3.4.2.1$$

$$n-m$$

Tabla 3.5 Análisis de la varianza cuando se cuenta con error puro.

Fuente de variación	Grados de libertad (g.l)	Suma de cuadrados (SC)	Cuadrados medios (CM)	F _{calc}
Falta de ajuste	$m-p$	$SC_{FA} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$CM_{FA} = \frac{SC_{FA}}{m-p}$	$F_c = \frac{CM_{FA}}{CM_{EP}}$
Error puro	$n-m$	$SC_{EP} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$CM_{EP} = \frac{SC_{EP}}{n-m}$	

Donde:

n_i = número de observaciones por nivel de x_i .

m = número de niveles de x

n = número total de observaciones ,

Si $F_c > F_{tabla}$ implica que hay fuerte evidencia de que el modelo no se ajusta, por lo tanto la hipótesis de que el modelo es adecuado es rechazada y se deberá probar otro modelo.

Si $F_c < F_{tabla}$ implica que no hay fuerte evidencia de falta de ajuste del modelo, por consiguiente la hipótesis de que el modelo ajuste adecuadamente no se rechaza, es decir, no existe una razón aparente para dudar de la adecuación del modelo pero no necesariamente es el correcto (Himmelblau, Froment y Bischoff).

Cuando no se tienen réplicas de los experimentos, entonces no se conoce el error puro poblacional (σ^2) ni tampoco el error experimental muestral (S_{PE}^2) por lo que una primera alternativa es seleccionar el modelo que presente la menor varianza (Himmelblau). Una mejor alternativa es aplicar una prueba F modificada, basada en el cuadrado de la suma de regresión y en el cuadrado de la suma de residuales.

$$F_c = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{p-1}}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-p}} \quad 3.4.2.2$$

Tabla 3.6. Análisis de la varianza cuando no se cuenta con error puro.

	Grados de libertad (g.l)	Suma de cuadrados (SC)	Cuadrados medios (CM)	F _{calc}
Modelo (regresión)	$p-1$	$SC_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2$	$CM_R = \frac{SC_R}{p-1}$	$F_C = \frac{CM_R}{CM_E}$
Error (residual)	$n-p$	$SC_E = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$CM_E = \frac{SC_E}{n-p}$	

Nota: En general, los grados de libertad asociados con la suma de cuadrados debida a la regresión es igual al número de coeficientes en la ecuación de regresión.

Si $F_c > F(p, n-p, 1-\alpha)$, la regresión es considerada significativa. Entre un conjunto de modelos rivales el que tenga más alto F_c se considerará el mejor sin garantizar que será estadísticamente el adecuado (Froment y Bischoff).

3.5 DISEÑO SECUENCIAL PARA SELECCIONAR EL MEJOR MODELO.

Supóngase que nos dan un sistema reactante que se ha estudiado y existen varios modelos; el objetivo de la experimentación es ir eliminando los modelos que no son adecuados. A través de estos experimentos el experimentador puede llegar al mejor modelo matemático para dicho sistema. Algunos autores sugieren un diseño secuencial para la discriminación entre dos modelos. Box y Hill (1967) mostraron que se podía discriminar entre un número arbitrario de diferentes modelos. Después generalizaron aproximaciones experimentales iterativamente seleccionando condiciones experimentales para una próxima etapa de experimentación de acuerdo con el siguiente criterio.

$$D = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \pi_i \pi_j D_{ij} \quad 3.5.1$$

donde:

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{(\sigma_i^2 - \sigma_j^2)^2}{(\sigma^2 + \sigma_i^2)(\sigma^2 + \sigma_j^2)} + (y_i - y_j)^2 \left\{ \frac{1}{\sigma^2 + \sigma_i^2} + \frac{1}{\sigma^2 + \sigma_j^2} \right\} \right] \quad 3.5.2$$

El criterio D es una medida de divergencia entre modelos, obtenida de información teórica. La cantidad π_i es la probabilidad a priori asociada con el modelo i después de n -ésimas observaciones. σ^2 es la varianza común de n observaciones $y(1), y(2), \dots, y(n-1), y(n)$; σ_i^2 es la varianza para la predicción el valor de $y(n+1)$ por el modelo i . La probabilidad normalizada de acuerdo con el teorema de Bayes, para el modelo i esta dada por la siguiente expresión:

$$\pi_{i,n-1} = \frac{P(M_i)P(M_i|y)}{\sum_{i=1}^n P(M_i)P(M_i|y)}$$

3.5.3

Cuando tenemos dos modelos, D se simplifica.

$$D_{ij} = \frac{(\sigma_i^2 - \sigma_j^2)}{(\sigma^2 + \sigma_i^2)(\sigma^2 + \sigma_j^2)} + (y_i - y_j) \left(\frac{1}{\sigma^2 + \sigma_i^2} + \frac{1}{\sigma^2 + \sigma_j^2} \right) \quad 3.5.4$$

Nota para la ecuación 3.5.1 la discriminación es más grande cuando y_i es más grande que y_j , σ_i y σ_j son pequeñas, y π_i y π_j son conjuntamente grandes. Esto significa que el orden para decidir cual de estos modelos es adecuado, podemos buscar fuera de estos modelos las variables independientes para las cuales la respuesta de varios modelos son previstos para que exista una pequeña diferencia $[(y_i - y_j) \text{ grande}]$ y por lo cual la respuesta puede ser predecida (σ_i pequeña). También podemos no dar mucho peso a modelos que sospechamos que son relativamente pobres (π_i, π_j pequeña). Aún pensando que los dos modelos predicen respuestas lejanas una de la otra. Esta discriminación procede cuando son utilizados todos estos conceptos para proveer un modelo efectivo de diseño de discriminación. En particular, después de n observaciones se llega a una cantidad válida de D la cual puede ser maximizada con respecto a un siguiente experimento, $N+1$, y este valor maximizado puede ser usado para los $(N+1)$ -ésimo experimentos.

3.6 DISCRIMINACIÓN BAYESIANA.

Desde el punto de vista de la modelación de reacción, la técnica más importante es el método Bayesiano. El teorema de Bayes's cuando se aplica al modelo de discriminación, establece que si la probabilidad del i -ésimo modelo es verdadera, después de considerar todos los datos actuales y ,

es proporcional al producto de la probabilidad de i -ésimo modelos antes de que los datos fueran usados, por la verosimilitud del modelo i para los datos y posteriores. Esto puede ser expresado matemáticamente como:

$$\pi_{i,n-1} = \frac{P(M_i)P(M_i|y)}{\sum_{i=1}^n P(M_i)P(M_i|y)} \quad 3.6.1$$

donde $\pi_i(y)$ es la probabilidad que el modelo i represente los datos de y después de n experimentos y es referido como la probabilidad posterior, $p(M_i)$ es la probabilidad inicial a priori o esto es, Probabilidad al final de $n-1$ experimentos y $P(M_i | y)$ es la probabilidad del modelo i después de n experimentos. El denominador es una constante de proporcionalidad requiriendo que todos los modelos probabilísticos sumen la unidad.

Para desviación estandar cosntante y distribución gaussiana la siguiente expresión de verosimilitud en un sistema de respuesta simple se puede escribir.

$$P(M_i | y) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{n/2}} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} \sum_{j=1}^n (y_j - f_{ij})^2 \right] \quad 3.6.2$$

donde σ^2 es la varianza del error experimental, y_i es de i -ésimo observaciones, y f_{ij} es la respuesta ajustada por los i -ésimos modelos en el j -ésimo experimentos. Para sistemas de respuesta múltiple la siguiente expresión de verosimilitud, sugerida por Box y Hill¹² que puede ser usada es:

$$P(M_i | y) = \frac{|N|^{-1/2}}{(2\pi)^{q/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} (y - f_i)^T N_i^{-1} (y - f_i) \right] \quad 3.6.3$$

donde, q es el número de respuestas, y es un vecto $qx1$ de observaciones experimentales, y f_j es un vector $qx1$ de respuestas ajustadas por el i -ésimo modelo. N es la matriz transpuesta de varianza y covarianza (qxq) y esta definida por

$$N = ZM^{-1}Z^T + V \quad 3.6.4$$

donde V es la matriz qxq de varianza-covarianza de respuestas, Z es la matriz qxp de derivadas parciales y M es la matriz pxp de varianzas y covarianzas de los parámetros definida por:

$$M_i^{-1} = \left[\sum_{u=1}^q \sum_{v=1}^q \sigma^{uv} (X_i^u)^T X_i^v \right]^{-1} \quad 3.6.5$$

¹² BOX, G. E. P. and Hill, W. J. *Technometrics*, 4, 30, (1967)

donde σ^{uv} es la uv -ésimo elementos de V^{-1} , X_u^i es la matriz $q \times p$ de derivadas parciales para el i -ésimo modelo y u -ésima respuesta, y p es el número de parámetros.

Usando la ecuación 3.6.1 es posible aumentar secuencialmente la probabilidad de un modelo usando más y más datos hasta que uno de los modelos surja como un modelo superior a los demás. De este modo y en cualquier etapa, si la probabilidad de un modelo se aproxima a la unidad, puede considerarse que éste es el modelo más adecuado.

3.7 DISEÑO OPTIMO PARA LA ESTIMACIÓN DE PARAMETROS.

Aunque la discriminación del modelo ha sido cumplida (es decir, que de un grupo grande de modelos rivales se ha seleccionado el más adecuado), con frecuencia será necesario obtener estimados de los parámetros más precisos que las determinadas por el procedimiento de discriminación. Box y colaboradores^{13 14} desarrollaron una secuencia de diseño experimental para reducir la incertidumbre asociada a la estimación de los parámetros. Ellos encontraron que, bajo ciertos supuestos, las condiciones que maximizan el siguiente determinante:

$$\Delta = |G^T G| \quad 3.7.1$$

también minimiza el volumen de la región conjunta de confianza de los estimadores de los parámetros.

donde:

G^T = matriz transpuesta.

G = es una matriz con n filas (n experimentos) y v columnas (v parámetros), cuyos elementos son las derivadas parciales de la función f_i con respecto a los parámetros K , evaluadas en un conjunto de condiciones experimentales u y un conjunto de estimaciones de parámetros, $\hat{K}$:

$$f'_{iu}^{(i)} = \frac{\partial f(x_u; K)}{\partial K_i} \Big|_{K=\hat{K}} \quad 3.7.2$$

Observe que para los modelos,

$$f(x_u; K) = \frac{K_1(x_{1u} - x_{2u} / K_{eq})}{1 + K_2 x_{1u}} \quad 3.7.3$$

¹³ BOX, G.E.P y Lucas, H.L., *Biometrika* 46. 77. 1959

¹⁴ BOX, G.E.P y Hunter, W.G., *Proc. IBM Scientific Computing Symp. In Statistics*, p.113, 1965

La ecuación. 3.7.2 se vuelve

$$f'_{1u} = \frac{(x_{1u} - x_{2u} / K_{eq})}{1 + K_2 x_{1u}} \quad 3.7.4$$

$$f'_{2u} = \frac{K_1 x_{1u} (x_{1u} - x_{2u} / K_{eq})}{(1 + K_2 x_{1u})^2} \quad 3.7.5$$

El determinante es entonces, para n puntos de datos,

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum_{u=1}^n f'_{1u}{}^2 & \sum_{u=1}^n f'_{1u} f'_{2u} \\ \sum_{u=1}^n f'_{1u} f'_{2u} & \sum_{u=1}^n f'_{2u}{}^2 \end{vmatrix} \quad 3.7.6$$

El criterio Δ será una función del valor de los parámetros y, el diseño óptimo depende de estos valores; deben proporcionarse estimaciones de los parámetros iniciales para usar este criterio. Aumentando al máximo el determinante Δ , podemos esperar tener una región de confianza más pequeña del parámetro estimado que es obtenido con cualquier otro experimento en la posible región de experimentación. En una región de confianza grande, por supuesto, es más incierto la estimación de los parámetros; una región de confianza más pequeña, es más precisa.

4.1.- ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS PARA LA FORMACIÓN DE FOSGENO.

El fosgeno es un importante intermediario en la industria química. Esta reacción con alcoholes primarios producen clorocarbonatos y dicarbonatos, los cuales son usados como reagentes de flotación, disolvente, con amonio esta reacción forma uretanos y como sustituto de los derivados de la anilina.

El fosgeno es producido comercialmente por el método de Paterno, el cual consiste en una mezcla de monóxido de carbono y cloro sobre esferas de carbón. La industria de los reactores lo usan en paquetes y con carbón activado.

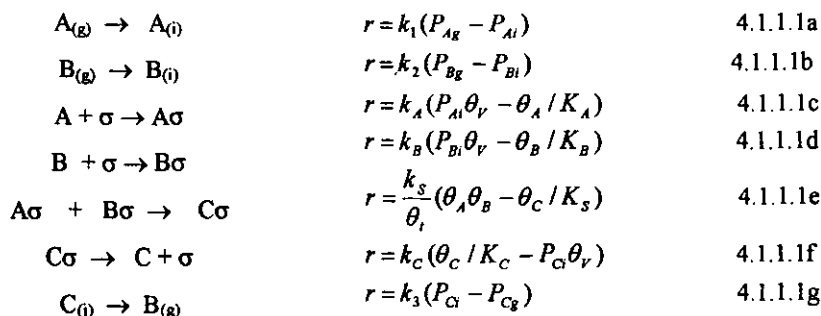
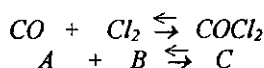
Los datos reportados por POTTER y BARON¹ para el fosgeno a presión atmosférica, empleando un reactor tubular y como catalizador carbón activado son mostrados en la tabla 4.1.1 para diferentes temperaturas. La obtención de datos experimentales en el estudio de la cinética un reactor diferencial permite obtener las velocidades de reacción para cada una de las presiones parciales de los reactantes.

Tabla 4.1.1 Datos cinéticos experimentales.

Temp. °C	Presión Parcial (atm)			Velocidad de reacción gmol/hr g de catalizador
	CO	Cl ₂	COCl ₂	
30.6	0.40600	0.35200	0.22600	0.00414
30.6	0.39600	0.36300	0.23100	0.00440
30.6	0.31000	0.32000	0.35600	0.00241
30.6	0.28700	0.33300	0.37600	0.00245
30.6	0.25300	0.21800	0.52200	0.00157
30.6	0.61000	0.11300	0.23100	0.00390
30.6	0.17900	0.60800	0.20600	0.00200
42.7	0.20600	0.57800	0.21900	0.00507
42.7	0.56900	0.19400	0.22600	0.01120
42.7	0.12800	0.12800	0.84500	0.00135
42.7	0.39700	0.37000	0.20900	0.00934
42.7	0.39400	0.37300	0.21300	0.00874
52.5	0.38000	0.38600	0.23400	0.01470
52.5	0.41000	0.38000	0.21000	0.01580
52.5	0.13900	0.74200	0.11800	0.00615
52.5	0.21800	0.12200	0.66000	0.00367
64.0	0.41200	0.37200	0.21600	0.02640
64.0	0.39200	0.37400	0.23400	0.02640
64.0	0.18500	0.69700	0.11800	0.01386
64.0	0.26400	0.13100	0.60500	0.00927

¹ C. POTTER and S. BARON, *Chem. Eng. Progr.* 47,473 (1951)

4.1.1 Mecanismo de reacción:



Mecanismo I

Si la etapa controlante es la superficie, las ecuaciones 4.1.1.1 se reducen a:

$$\begin{array}{ll} P_{\text{Ag}} = P_{\text{Ai}} & 4.1.1.2\text{a} \\ P_{\text{Bg}} = P_{\text{Bi}} & 4.1.1.2\text{b} \\ \theta_A = P_{\text{Ai}}\theta_V K_A & 4.1.1.2\text{c} \\ \theta_B = P_{\text{Bi}}\theta_V K_B & 4.1.1.2\text{d} \\ r = k_s(\theta_A\theta_B - \theta_C / K_s) & 4.1.1.2\text{e} \\ \theta_C = K_C P_{\text{Ci}}\theta_V & 4.1.1.2\text{f} \\ P_{\text{Ci}} = P_{\text{Cg}} & 4.1.1.2\text{g} \end{array}$$

Para obtener θ_V se combinan las ecuaciones 4.1.1.2c,d y f con la ecuación:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta_C + \theta_V$$

para obtener:

$$\theta_V = 1 / (1 + K_A P_{\text{Ag}} + K_B P_{\text{Bg}} + K_C P_{\text{Cg}}) \quad 4.1.1.3$$

Sustituyendo las ecuaciones 4.1.1.2c,d y f en la ecuación 4.1.1.2e para obtener:

$$\begin{array}{l} r = k_s(P_{\text{Ai}}\theta_V K_A P_{\text{Bi}}\theta_V K_B - K_C P_{\text{Ci}}\theta_V\theta_V / K_s) \\ r = k_s(K_A K_B P_{\text{Bi}} P_{\text{Ai}} - K_C P_{\text{Ci}} / K_s)\theta_V^2 \end{array} \quad 4.1.1.4$$

b) Combinando la ecuación anterior con la ecuación 4.1.1.3 para obtener la expresión buscada:

$$r = \frac{k_s(K_A K_B P_{Bi} P_{Ai} - K_C P_{Ci} / K_s)}{(1 + P_{Ai} K_A + P_{Bi} K_B + P_{Ci} K_C)^2} \quad 4.1.1.5$$

La constante de equilibrio para una reacción homogénea es escrita como:

$$K = \left(\frac{P_C}{P_A P_B} \right)_{\text{equil}} = \frac{K_A K_B}{K_C} \left(\frac{\theta_A \theta_B}{\theta_C} \right)_{\text{equil}} = \frac{K_A K_B}{K_C} K_s$$

sustituyendo la relación anterior en la ecuación 4.1.1.5

$$r = \frac{k_s K_A K_B (P_{Bi} P_{Ai} - P_{Ci} / K)}{(1 + P_{Ai} K_A + P_{Bi} K_B + P_{Ci} K_C)^2} \quad 4.1.1.6a$$

$$r = \frac{k(P_{Bi} P_{Ai} - P_{Ci} / K)}{(1 + P_{Ai} K_A + P_{Bi} K_B + P_{Ci} K_C)^2} \quad 4.1.1.6b$$

donde:

$$k = k_s K_A K_B$$

$$r = \frac{k(P_{CO} P_{Cl_2} - P_{COCl_2} / K)}{(1 + P_{CO} K_{CO} + P_{Cl_2} K_{Cl_2} + P_{COCl_2} K_{COCl_2})^2} \quad 4.1.1.6c$$

Considerando que en la adsorción preliminar los componentes Cl_2 y $COCl_2$ son adsorbidos por el catalizador mientras que el CO no. La constante de equilibrio del CO es de un valor pequeño comparándola con las otras constantes, por lo tanto la ecuación 4.1.1.6c se reduce a:

$$\text{Si } K_{Cl_2}, K_{COCl_2} \gg K_{CO}$$

$$r = \frac{k(P_{CO} P_{Cl_2} - P_{COCl_2} / K)}{(1 + P_{Cl_2} K_{Cl_2} + P_{COCl_2} K_{COCl_2})^2} \quad 4.1.1.6d$$

Mecanismo II

Cuando la adsorción de A es el paso controlante de la reacción se obtiene la siguiente ecuación:

$$r = \frac{k(P_{Ai} - P_{Ci} / P_{Bi} K)}{1 + P_{Bi} K_B + (K_A / K)(P_{Ci} / P_{Bi}) + P_{Ci} K_C} \quad 4.1.1.7a$$

$$r = \frac{k(P_{CO} - P_{COCl_2} / P_{Cl_2} K)}{1 + P_{Cl_2} K_{Cl_2} + (K_{CO} / K)(P_{COCl_2} / P_{Cl_2}) + P_{COCl_2} K_{COCl_2}} \quad 4.1.1.7b$$

Si $K_{Cl_2}, K_{COCl_2} \gg K_{CO}$

$$r = \frac{k(P_{CO} - P_{COCl_2} / P_{Cl_2} K)}{1 + P_{Cl_2} K_{Cl_2} + P_{COCl_2} K_{COCl_2}} \quad 4.1.1.7c$$

Mecanismo III

Cuando la desorción de C es el paso controlante de la reacción se obtiene la siguiente ecuación:

$$r = \frac{k(P_{A_i} P_{B_i} - P_{C_i} / K)}{1 + P_{A_i} K_A + P_{B_i} K_B + K_C K P_{A_i} P_{B_i}} \quad 4.1.1.8a$$

$$r = \frac{k(P_{CO} P_{Cl_2} - P_{COCl_2} / K)}{1 + P_{CO} K_{CO} + P_{Cl_2} K_{Cl_2} + K_{COCl_2} K P_{CO} P_{Cl_2}} \quad 4.1.1.8b$$

Si $K_{Cl_2}, K_{COCl_2} \gg K_{CO}$

$$r = \frac{k(P_{CO} P_{Cl_2} - P_{COCl_2} / K)}{1 + P_{Cl_2} K_{Cl_2} + K_{COCl_2} K P_{CO} P_{Cl_2}} \quad 4.1.1.8c$$

Mecanismo IV

Asumiendo lo mismo que en el mecanismo I, excepto que la velocidad de reacción ahora es proporcional al producto de la concentración de adsorción A y B (mecanismo irreversible).

La expresión resultante es la siguiente:

$$r = k \theta_A \theta_B \quad 4.1.9$$

Combinando las ecuaciones 4.1.2c, 4.1.2d, 4.1.3 y 4.1.9,

$$r = \frac{k K_{CO} K_{Cl_2} P_{CO} P_{Cl_2}}{(1 + P_{CO} K_{CO} + P_{Cl_2} K_{Cl_2} + P_{COCl_2} K_{COCl_2})^2} \quad 4.1.10a$$

Si $K_{Cl_2}, K_{COCl_2} \gg K_{CO}$

$$r = \frac{k K_{CO} K_{Cl_2} P_{CO} P_{Cl_2}}{(1 + P_{Cl_2} K_{Cl_2} + P_{COCl_2} K_{COCl_2})^2} \quad 4.1.10b$$

$$r = \frac{k' P_{CO} P_{Cl_2}}{(1 + P_{Cl_2} K_{Cl_2} + P_{COCl_2} K_{COCl_2})^2}$$

donde: $k' = k K_{CO} K_{Cl_2}$

4.1.2 Estimación de parámetros cinéticos.

Una de las técnicas que se utilizara para estimar los parámetros cinéticos es el de los mínimos cuadrados. Utilizando los mecanismos de reacción antes obtenidos rearreglaremos la expresión de velocidad para obtener una expresión lineal:

Mecanismo I

$$r = \frac{k(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$$

$$\sqrt{\frac{(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{r}} = \frac{1}{k^{1/2}} + \frac{P_{Cl_2}K_{Cl_2}}{k^{1/2}} + \frac{P_{COCl_2}K_{COCl_2}}{k^{1/2}}$$

o también:

$$\sqrt{\frac{(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{r}} = b_0 + b_1 P_{Cl_2} + b_2 P_{COCl_2} \quad 4.1.2.1$$

Mecanismo II

$$r = \frac{k(P_{CO} - P_{COCl_2}/P_{Cl_2}K)}{1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2}}$$

$$\frac{(P_{CO} - P_{COCl_2}/P_{Cl_2}K)}{r} = \frac{1}{k} + \frac{P_{Cl_2}K_{Cl_2}}{k} + \frac{P_{COCl_2}K_{COCl_2}}{k}$$

$$\frac{(P_{CO} - P_{COCl_2}/P_{Cl_2}K)}{r} = b_0 + b_1 P_{Cl_2} + b_2 P_{COCl_2} \quad 4.1.2.2$$

Mecanismo III

$$r = \frac{k(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + K_{COCl_2}KP_{CO}P_{Cl_2}}$$

$$\frac{(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{r} = \frac{1}{k} + P_{Cl_2} \frac{K_{Cl_2}}{k} + \frac{K_{COCl_2}K}{k} P_{Cl_2}P_{CO}$$

$$\frac{(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{r} = b_0 + b_1 P_{Cl_2} + b_2 P_{Cl_2}P_{CO}K \quad 4.1.2.3$$

Mecanismo IV.

$$r = \frac{k'P_{CO}P_{Cl_2}}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$$

$$\sqrt{\frac{P_{CO}P_{Cl_2}}{r}} = \frac{1}{k^{1/2}} + P_{Cl_2} \frac{K_{Cl_2}}{k^{1/2}} + P_{COCl_2} \frac{K_{COCl_2}}{k^{1/2}}$$

$$\boxed{\sqrt{\frac{P_{CO}P_{Cl_2}}{r}} = b_0 + b_1 P_{Cl_2} + b_2 P_{COCl_2}} \quad 4.1.2.4$$

Utilizando mínimos cuadrados podemos calcular las constantes de las ecuaciones 4.1.2.1, 4.1.2.2, 4.1.2.3 y 4.1.2.4.

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2$$

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}$$

donde:

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} \quad \mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} \\ 1 & x_{12} & x_{22} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{1n} & x_{2n} \end{bmatrix} \quad \mathbf{X}^T = \text{matriz transpuesta de } \mathbf{X}$$

Tabla 4.1.2

T °C	Presión Parcial (atm)			r	$\frac{(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{r}$	$\sqrt{\frac{P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K}{r}}$
	CO	Cl ₂	COCl ₂			
30.6	0.406	0.352	0.226	0.00414	34.51981	5.87536
30.6	0.396	0.363	0.231	0.00440	32.67000	5.71577
30.6	0.310	0.320	0.356	0.00241	41.16183	6.41575
30.6	0.287	0.333	0.376	0.00245	39.00857	6.24568
30.6	0.253	0.218	0.522	0.00157	35.12994	5.92705
30.6	0.610	0.113	0.231	0.00390	17.67436	4.20409
30.6	0.179	0.608	0.206	0.00200	54.41600	7.37672

Constantes de equilibrio para diferentes temperaturas.

T (°C)	30.6	42.7	52.5	64
K	1.568e13	9.2042e13	3.28122e14	1.327e15

Para la ecuación 4.1.2.1

$$\sqrt{\frac{(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{r}} = b_0 + b_1 P_{Cl_2} + b_2 P_{COCl_2}$$

5.87536	=	b_0	+	0.352	b_1	+	0.226	b_2
5.71577	=	b_0	+	0.363	b_1	+	0.231	b_2
6.41575	=	b_0	+	0.320	b_1	+	0.356	b_2
6.24568	=	b_0	+	0.333	b_1	+	0.376	b_2
5.92705	=	b_0	+	0.218	b_1	+	0.522	b_2
4.20409	=	b_0	+	0.113	b_1	+	0.231	b_2
7.37672	=	b_0	+	0.608	b_1	+	0.206	b_2

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}$$

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & 0.352 & 0.226 \\ 1 & 0.363 & 0.231 \\ 1 & 0.320 & 0.356 \\ 1 & 0.333 & 0.376 \\ 1 & 0.218 & 0.522 \\ 1 & 0.113 & 0.231 \\ 1 & 0.608 & 0.206 \end{bmatrix} \quad \mathbf{Y} = \begin{bmatrix} 5.87536 \\ 5.71577 \\ 6.41575 \\ 6.24568 \\ 5.92705 \\ 4.20409 \\ 7.37672 \end{bmatrix} \quad \mathbf{X}^T = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0.352 & 0.363 & 0.320 & 0.333 & 0.218 & 0.113 & 0.608 \\ 0.226 & 0.231 & 0.356 & 0.376 & 0.522 & 0.231 & 0.206 \end{bmatrix}$$

$$(\mathbf{X}^T \mathbf{X}) = \begin{bmatrix} 7 & 2.307 & 2.148 \\ 2.307 & 0.89891 & 0.66768 \\ 2.148 & 0.66768 & 0.74083 \end{bmatrix} \quad (\mathbf{X}^T \mathbf{Y}) = \begin{bmatrix} 41.76042 \\ 14.52800 \\ 12.86522 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y} = \begin{bmatrix} 2.57818 \\ 6.65065 \\ 3.89667 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix}$$

Sustituyendo los valores b_0 , b_1 y b_2 en la ecuación (4.1.2.1) y despejando las constantes de equilibrio obtenemos:

$$R = 2.57818 + 6.65065 P_{Cl_2} + 3.89667 P_{COCl_2}$$

$$k = 0.15044 \quad K_{Cl_2} = 2.57959 \quad K_{COCl_2} = 1.51140$$

Los cálculos para los demás mecanismo a diferentes temperaturas son resumidos en la siguiente tabla.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Tabla 4.1.3. Valores de los parámetros para todos los modelos por mínimos cuadrados

M	Ecuación ($T=30.6^{\circ}\text{C}$)	k	K_{Cl_2}	K_{COCl_2}
I	$R = 2.57818 + 6.65065 P_{Cl_2} + 3.89667 P_{COCl_2}$	0.15044	2.57959	1.5114
II	$R = 134.13036 - 134.1555 P_{Cl_2} + 98.45536 P_{COCl_2}$	0.007455	-1.0018	0.7176
III	$R = 21.97417 + 78.47394 P_{Cl_2} - 1.313918e - 9 P_{Cl_2} P_{CO} K$	0.045508	3.57119	-5.98e-11
IV	$R = 2.57818 + 6.65066 P_{Cl_2} + 3.89667 P_{COCl_2}$	0.15044	2.5796	1.5137
<i>Ecuación ($T=42.7^{\circ}\text{C}$)</i>				
I	$R = 2.13155 + 4.43357 P_{Cl_2} + 0.93393 P_{COCl_2}$	0.22	2.0799	0.4381
II	$R = 38.8747 - 24.7968 P_{Cl_2} + 70.40496 P_{COCl_2}$	0.0257	-0.6378	1.81107
III	$R = 7.930480 + 34.8064 P_{Cl_2} - 2.336e - 9 P_{Cl_2} P_{CO} K$	0.1261	4.3889	-2.945e-10
IV	$R = 2.13155 + 4.43357 P_{Cl_2} + 0.93393 P_{COCl_2}$	0.22	2.0799	0.4381
<i>Ecuación ($T=52.5^{\circ}\text{C}$)</i>				
I	$R = 1.93386 + 2.81248 P_{Cl_2} + 0.625688 P_{COCl_2}$	0.2674	1.4543	0.323543
II	$R = 1.39653 + 14.9734 P_{Cl_2} + 84.89053 P_{COCl_2}$	0.7160	10.7218	60.7867
III	$R = 5.5347 + 17.2181 P_{Cl_2} - 3.7583e - 9 P_{Cl_2} P_{CO} K$	0.1806	3.1109	-6.790e-10
IV	$R = 1.93386 + 2.81248 P_{Cl_2} + 0.625688 P_{COCl_2}$	0.2674	1.4543	0.323543
<i>Ecuación ($T=64^{\circ}\text{C}$)</i>				
I	$R = 1.5543 + 2.1162 P_{Cl_2} + 0.16334 P_{COCl_2}$	0.4139	1.3615	0.1050
II	$R = 358.6209 + 141.6907 P_{Cl_2} + 105.4520 P_{COCl_2}$	2.788e-3	0.3951	0.2940
III	$R = 2.4871 + 11.1056 P_{Cl_2} - 6.7465e - 9 P_{Cl_2} P_{CO} K$	0.4026	4.4652	-2.711e-10
IV	$R = 1.5543 + 2.1162 P_{Cl_2} + 0.16334 P_{COCl_2}$	0.4139	1.3615	0.1050

4.1.3 Selección del modelo y ecuación general.

Si para alguna de las constantes se obtienen valores negativos o iguales a cero, esto es motivo suficiente para descartar ese mecanismo.

Tabla 4.1.4 Discriminación del modelo

M	Temp.(°C)	Mecanismo	k	K_{Cl_2}	K_{COCl_2}
✓ I	30.6	$r = \frac{k(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$	0.15044	2.57959	1.5114
X II	30.6	$r = \frac{k(P_{CO} - P_{COCl_2}/P_{Cl_2}K)}{1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2}}$	0.007455	-1.0018	0.7176
X III	30.6	$r = \frac{k(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + K_{COCl_2}KP_{CO}P_{Cl_2}}$	0.045508	3.57119	-5.98e-11
✓ IV	30.6	$r = \frac{k^2P_{CO}P_{Cl_2}}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$	0.15044	2.5796	1.5137
✓ I	42.7	$r = \frac{k(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$	0.22	2.0799	0.4381
X II	42.7	$r = \frac{k(P_{CO} - P_{COCl_2}/P_{Cl_2}K)}{1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2}}$	0.0257	-0.6378	1.81107
X III	42.7	$r = \frac{k(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + K_{COCl_2}KP_{CO}P_{Cl_2}}$	0.1261	4.3889	-2.945e-10
✓ IV	42.7	$r = \frac{k^2P_{CO}P_{Cl_2}}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$	0.22	2.0799	0.4381
✓ I	52.5	$r = \frac{k(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$	0.2674	1.4543	0.323543
✓ II	52.5	$r = \frac{k(P_{CO} - P_{COCl_2}/P_{Cl_2}K)}{1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2}}$	0.7160	10.7218	60.7867
X III	52.5	$r = \frac{k(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + K_{COCl_2}KP_{CO}P_{Cl_2}}$	0.1806	3.1109	-6.790e-10
✓ IV	52.5	$r = \frac{k^2P_{CO}P_{Cl_2}}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$	0.2674	1.4543	0.323543
✓ I	64	$r = \frac{k(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$	0.4075	1.365	0.1050
✓ II	64	$r = \frac{k(P_{CO} - P_{COCl_2}/P_{Cl_2}K)}{1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2}}$	2.788e-3	0.3951	0.2940
X III	64	$r = \frac{k(P_{CO}P_{Cl_2} - P_{COCl_2}/K)}{1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + K_{COCl_2}KP_{CO}P_{Cl_2}}$	0.4026	4.4652	-2.711e-10
✓ IV	64	$r = \frac{k^2P_{CO}P_{Cl_2}}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$	0.4075	1.365	0.1050

Como se puede observar en la tabla 4.1.4 los mecanismos más adecuados son el (I) y (IV) ya que todos los parámetros obtenidos son positivos a diferentes temperaturas. Pero sus parámetros son iguales como se muestra en la tabla 4.1.4 esto se debe a la constante de equilibrio que tiene un valor muy grande y por lo consiguiente el término (P_{COCl_2}/K) que

se encuentra en el mecanismo (I) es casi cero por lo que los dos mecanismos dan el mismo resultado. Por lo tanto seleccionaremos el mecanismo IV y obtendremos una ecuación general en un intervalo de temperatura de 30- 64° C.

$$r = \frac{kK_{CO}K_{Cl_2}P_{CO}P_{Cl_2}}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$$

Utilizando la ecuación de Arrhenius que relaciona la constante de velocidad con la temperatura.

$$K = Ae^{-E/RT} \quad 4.1.3.1$$

Al tomar el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT} \quad 4.1.3.2$$

Utilizando los valores de las constantes de adsorción a diferentes temperaturas del mecanismo IV se construye la siguiente tabla.

Tabla 4.1.5

<i>T</i>	<i>1/T</i>	<i>kK_{CO}</i>	<i>K_{Cl₂}</i>	<i>K_{COCl₂}</i>	<i>ln kK_{CO}</i>	<i>ln K_{Cl₂}</i>	<i>ln K_{COCl₂}</i>
303.75	3.292E-03	0.05832	2.5796	1.5114	-2.841825	0.947634	0.413036
315.85	3.166E-03	0.10577	2.0799	0.4381	-2.246447	0.732319	-0.825308
325.65	3.071E-03	0.18386	1.4543	0.3235	-1.693534	0.374524	-1.128556
337.15	2.966E-03	0.29853	1.3650	0.1050	-1.208868	0.311154	-2.253794

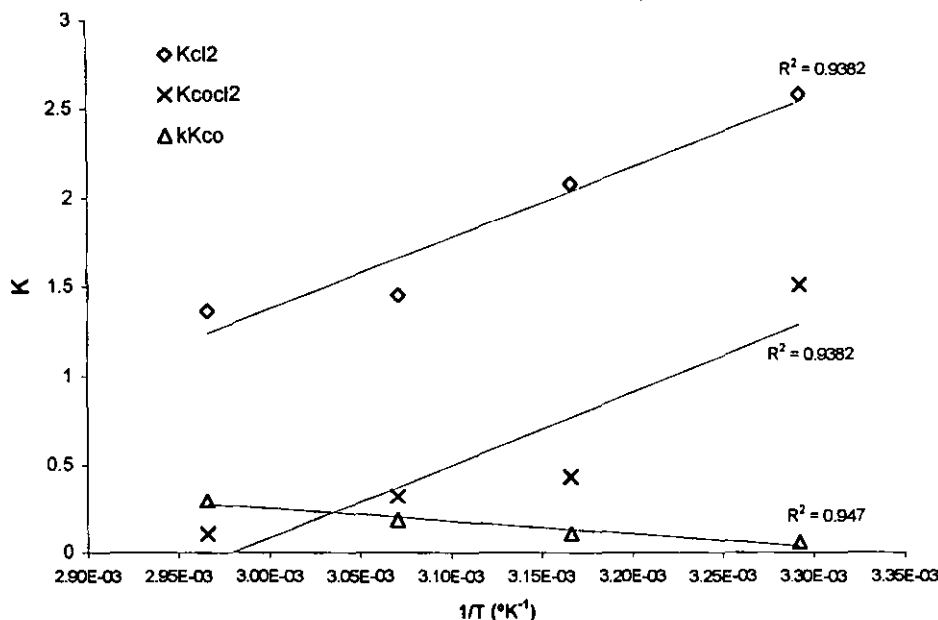
Graficando $\ln kK_{CO}$ vs $1/T$

$\ln K_{Cl_2}$ vs $1/T$

$\ln K_{COCl_2}$ vs $1/T$

Por lo tanto, la gráfica de $\ln kK_{CO}$ en función de $1/T$ da una recta cuya pendiente es igual a $-E/R$ y cuya ordenada al origen es igual a $\ln A$.

GRAFICA 4.1.1 Constantes de adsorción contra el inverso de la temperatura



Obteniendo las constantes de adsorción en un rango de temperatura de 30.6 a 64°C

$$\ln kK_{CO} = 13.8389 + \frac{-5069.7125}{T} \quad 4.1.3.3a$$

$$\ln K_{Cl_2} = -5.97874 + \frac{2103.278}{T} \quad 4.1.3.3b$$

$$\ln K_{COCl_2} = -25.2495 + \frac{7779.265}{T} \quad 4.1.3.3c$$

Tomando $\ln$ inverso de las ecuaciones 4.1.3.3a, 4.1.3.3b y 4.1.3.3c

$$kK_{CO} = e^{\frac{-5069.7125}{T} + 13.8389} \quad 4.1.3.4a$$

$$K_{Cl_2} = e^{\frac{2103.278}{T} - 5.9787} \quad 4.1.3.4b$$

$$K_{COCl_2} = e^{\frac{7779.265}{T} - 25.249} \quad 4.1.3.4c$$

Sustituyendo las constantes de equilibrio en el mecanismo IV obtenemos el modelo general

para diferentes temperaturas.

$$r = \frac{kK_{CO}K_{Cl_2}P_{CO}P_{Cl_2}}{(1 + P_{Cl_2}K_{Cl_2} + P_{COCl_2}K_{COCl_2})^2}$$

$$r = \frac{e^{\left(\frac{-2966.42}{T} + 7.8609\right)} P_{CO} P_{Cl_2}}{\left(1 + e^{\left(\frac{2103.2}{T} - 5.978\right)} P_{Cl_2} + e^{\left(\frac{7779.26}{T} - 25.24\right)} P_{COCl_2}\right)^2}$$

4.1.3.5

donde r = (g.mol fosgeno)/ (hr) (g-catalizador)

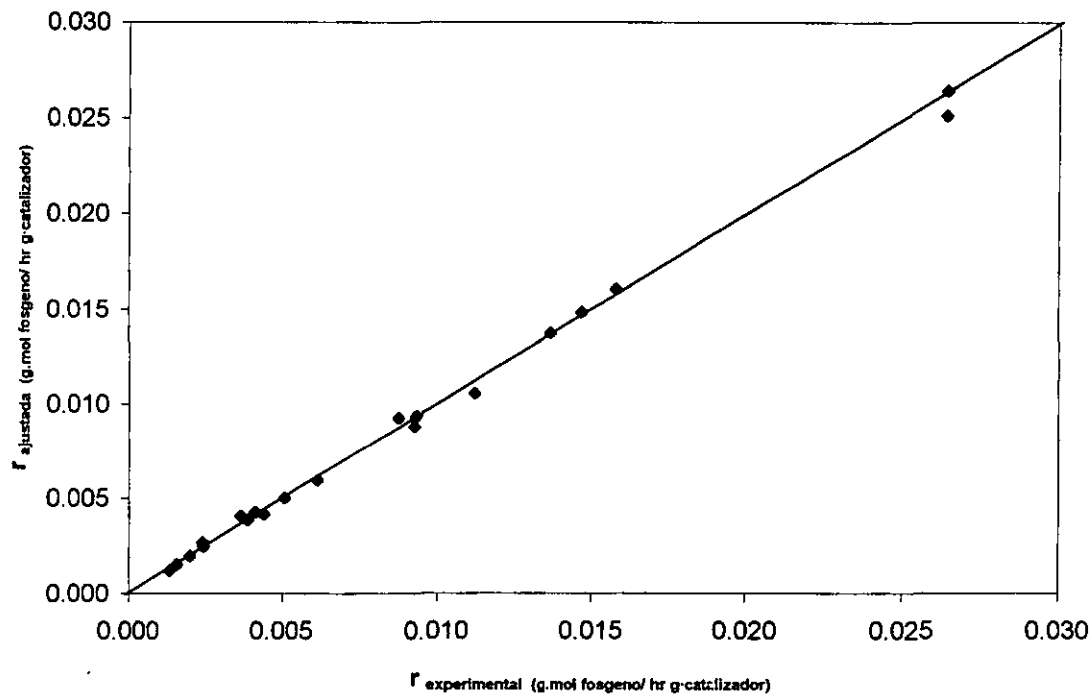
$T = ^\circ K$

Calculando la desviación para el modelo general y graficando $r_{experimental}$ vs $r_{ajustada}$ como se muestra en la gráfica 4.1.2, observamos que la mayoría de los puntos graficados caen sobre la diagonal esto quiere decir que los datos obtenidos por el modelo comparados con los experimentales son muy similares, por lo tanto, podemos concluir que el modelo seleccionado cumple el supuesto de normalidad, obteniendo una desviación estándar para el modelo de $3.977E-4$.

Por último podemos hacer un breve resumen de ejemplo antes mencionado. Se calcularon las constantes de equilibrio obtenidas por Potter de los datos cinéticos de velocidad de reacción. Bajo los supuestos de que:

- Se supone que la reacción de superficie controla la velocidad de la reacción.
- La ecuación aplica a una reacción sencilla del tipo $A + B \rightarrow C$. Además, se supone que el mecanismo de reacción en la superficie involucra que las moléculas A y B se adsorben cada una en un sitio activo del catalizador.
- Los conceptos utilizados se basan en las teorías de Langmuir-Hishelwood.
- Los parámetros obtenidos de las ecuaciones empíricas tienen una aplicación dentro del rango de temperatura analizado.

GRAFICA 4.1.2 Reacción de formación de Fosgeno



$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NPE} (r_{\text{cal}} - r_{\text{exp}})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{3.0057 \times 10^{-6}}{20-1}} = 0.0003977 \text{ (g.mol fosgeno)/ (hr) (g-catalizador)}$$

El procedimiento que se utilizó para la interpretación de estos datos puede descomponerse en las siguientes etapas:

- a) Se suponen diversos mecanismos para la reacción.
- b) Se deducen las correspondientes ecuaciones de velocidad, teniendo en cuenta las posibilidades de control de los diferentes pasos que intervienen en los mecanismos seleccionados.
- c) Las ecuaciones deducidas se ponen en forma lineal.
- d) Los datos experimentales se tratan de ajustar por mínimos cuadrados a cada una de estas ecuaciones de velocidad, evaluando las constantes que intervienen en las mismas.
- e) Teniendo en cuenta que el valor de todas las constantes debe ser positivo, se selecciona el mecanismo y etapa de control, cuya ecuación reproduzca con mayor grado de ajuste, los datos experimentales.
- f) Utilizando la ecuación de Arrhenius obtener la relación de las constantes a diferentes temperaturas. Obteniendo así una ecuación general.

4.2.- ESTIMACION DE PARÁMETROS PARA LA ISOMERIZACIÓN DE n-BUTENO A ISOBUTENO.

En la tabla 4.2.1 se presentan los datos experimentales reportados por *Raghavan* y *Doraiswamy* de la isomerización de n-buteno a isobuteno sobre un catalizador de η -alúmina (conteniendo 2.0 % peso F), en un intervalo de temperatura de 605.5-636.5°K estos datos son obtenidos en un reactor tubular.

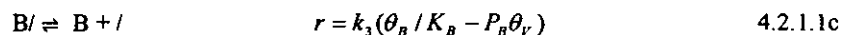
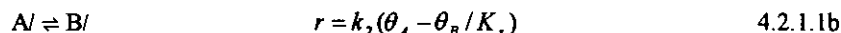
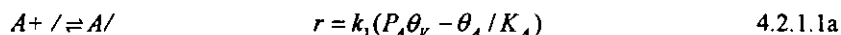
Tabla 4.2.1 Datos cinéticos experimentales

No. Corrida	P_{nB} (atm)	P_{iB} (atm)	$r \times 10^{+3}$ (gmol /hr g de catalizador)
Temperatura: 605.5 °K			
A ₁	0.9070	0.0271	0.1492
A ₂	0.8950	0.0392	0.1361
A ₃	0.8830	0.0514	0.1220
A ₄	0.8725	0.0616	0.1196
A ₅	0.8690	0.0646	0.1152
Temperatura: 621.0 °K			
B ₁	0.8816	0.0483	0.4321
B ₂	0.8478	0.0864	0.3310
B ₃	0.8174	0.1167	0.2832
B ₄	0.8115	0.1227	0.2432
B ₅	0.7917	0.1424	0.2387
Temperatura: 636.5 °K			
C ₁	0.8501	0.0841	0.9775
C ₂	0.7894	0.1448	0.8604
C ₃	0.7333	0.2008	0.7121
C ₄	0.7128	0.2214	0.5925
C ₅	0.6819	0.2522	0.5749

4.2.1 MECANISMOS DE REACCIÓN PARA EL n-BUTENO A ISOBUTENO

Mecanismo de un Solo Sitio (Single-Site)

Modelo 1 Adsorción de A



Como paso controlante la adsorción de A las ecuaciones se reducen a

$$r = k_1(P_A\theta_v - \theta_A / K_A) \quad 4.2.1.2a$$

$$K_s = \theta_B / \theta_A \quad 4.2.1.2b$$

$$\theta_B = K_B P_B \theta_V \quad 4.2.1.2c$$

Para obtener θ_V se combinan las ecuaciones 4.2.1.2b y c con la ecuación:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta_V$$

para obtener:

$$\theta_V = 1 / (1 + \frac{K_B}{K_A} P_B + K_B P_B) \quad 4.2.1.3$$

Sustituyendo las ecuaciones 4.2.1.2b y c en la ecuación 4.2.1.2a para obtener:

$$r = k_1 (P_A - K_B P_B / K_A K_S) \theta_V \quad 4.2.1.4$$

Combinando la ecuación anterior con la ecuación 4.2.1.3

$$r = \frac{k_1 (P_A - K_B P_B / K_A K_S)}{1 + \frac{K_B}{K_A} P_B + K_B P_B} \quad 4.2.1.5$$

La constante de equilibrio para una reacción homogénea es escrita como:

$$K = \frac{K_A}{K_B} K_S$$

sustituyendo la relación anterior en la ecuación 4.2.1.5

$$r = \frac{k_1 (P_A - P_B / K)}{1 + \frac{K_B}{K_A} P_B + K_B P_B} \quad 4.2.1.6a$$

$$r = \frac{k(P_A - P_B / K)}{1 + K_B P_B} \quad 4.2.1.6b$$

Modelo II reacción en la superficie

$$A + \cdot \rightleftharpoons A \cdot \quad \theta_A = P_A \theta_V K_A \quad 4.2.1.7a$$

$$A \cdot \rightleftharpoons B \cdot \quad r = k_2 (\theta_A - \theta_B / K_s) \quad 4.2.1.7b$$

$$B \cdot \rightleftharpoons B + \cdot \quad \theta_B = K_B P_B \theta_V \quad 4.2.1.7c$$

Como paso controlante la reacción en la superficie la ecuación final es la siguiente:

$$r = \frac{k'(P_A - P_B / K)}{1 + P_A K_A + P_B K_B} \quad 4.2.1.8$$

Modelo III desorción de B

$$A + \text{I} \rightleftharpoons A / \quad \theta_A = P_A \theta_V K_A \quad 4.2.1.9a$$

$$A / \rightleftharpoons B / \quad K_s = \theta_B / \theta_A \quad 4.2.1.9b$$

$$B / \rightleftharpoons B + \text{I} \quad r = k_3 (\theta_B / K_B - P_B \theta_V) \quad 4.2.1.9c$$

Como paso controlante la desorción de B la ecuación final es la siguiente:

$$r = \frac{k(P_A - P_B / K)}{1 + K_A P_A} \quad 4.2.1.10$$

Mecanismo en Sitio Doble (Dual-site)Modelo IV adsorción de A

$$A + 2\text{I} \rightleftharpoons 2A_{1/2} \text{I} \quad r = k(P_A \theta_V^2 - \theta_A^2 / K_A) \quad 4.2.1.11a$$

$$2A_{1/2} \text{I} \rightleftharpoons B / + \text{I} \quad \theta_A^2 = \theta_B \theta_V / k \quad 4.2.1.11b$$

$$B / \rightleftharpoons B + \text{I} \quad \theta_B = K_B P_B \theta_V \quad 4.2.1.11c$$

Para obtener θ_V se combinan las ecuaciones 4.2.1.7b y c con la ecuación:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta_V$$

para obtener:

$$\theta_V = 1 / (1 + \sqrt{\frac{K_B}{K_s}} P_B + K_B P_B) \quad 4.2.1.12$$

Sustituyendo las ecuaciones 4.2.1.2b y c en la ecuación 4.2.1.2a para obtener:

$$r = k(P_A \theta_V^2 - P_B \theta_V^2 K_B / K_s K_A) \quad 4.2.1.13$$

Combinando la ecuación anterior con la ecuación 4.2.1.12

$$r = \frac{k_1(P_A - K_B P_B / K_A K_s)}{(1 + \sqrt{\frac{K_B}{K_s}} P_B + K_B P_B)^2} \quad 4.2.1.14$$

La constante de equilibrio para una reacción homogénea es escrita como:

$$K = \frac{K_A}{K_B} K_s$$

sustituyendo la relación anterior en la ecuación 4.2.1.14

$$r = \frac{k_1(P_A - P_B/K)}{\left(1 + \sqrt{\frac{K_B}{K_A} P_B} + K_B P_B\right)^2} \quad 4.2.1.15a$$

$$r = \frac{k(P_A - P_B/K)}{(1 + K_B P_B)^2} \quad 4.2.1.15b$$

Modelo V reacción en la superficie

$$A + 2I \rightleftharpoons 2A_{1/2}I \quad \theta_A^2 = P_A \theta_V^2 K_A \quad 4.2.1.16a$$

$$2A_{1/2}I \rightleftharpoons B + I \quad r = k(\theta_A^2 - \theta_B \theta_V / K_S) \quad 4.2.1.16b$$

$$B \rightleftharpoons B + I \quad \theta_B = K_B P_B \theta_V \quad 4.2.1.16c$$

Como paso controlante la reacción en la superficie la ecuación final es la siguiente:

$$r = \frac{k'(P_A - P_B/K)}{(1 + \sqrt{P_A K_A} + P_B K_B)^2} \quad 4.2.1.17$$

Modelo VI reacción en la superficie

$$A + I \rightleftharpoons B + I \quad r = k(\theta_A \theta_V - \theta_B \theta_V / K_S) \quad 4.2.1.18a$$

$$A \rightleftharpoons A + I \quad \theta_A = K_A P_A \theta_V \quad 4.2.1.18b$$

$$B \rightleftharpoons B + I \quad \theta_B = K_B P_B \theta_V \quad 4.2.1.18c$$

Como paso controlante la reacción en la superficie la ecuación final es la siguiente:

$$r = \frac{k'(P_A - P_B/K)}{(1 + P_A K_A + P_B K_B)^2} \quad 4.2.1.19$$

Modelo VII desorción de A

$$A + 2I \rightleftharpoons 2A_{1/2}I \quad \theta_A^2 = P_A \theta_V^2 K_A \quad 4.2.1.20a$$

$$2A_{1/2}I \rightleftharpoons 2B_{1/2}I \quad \theta_B^2 = K_B \theta_A^2 \quad 4.2.1.20b$$

$$2B_{1/2}I \rightleftharpoons B + 2I \quad r = k\left(\frac{\theta_B^2}{K_B} - P_B \theta_V^2\right) \quad 4.2.1.20c$$

Como paso controlante la desorción de A la ecuación final es la siguiente:

$$r = \frac{k''(P_A - P_B/K)}{(1 + \sqrt{P_A K_A})^2} \quad 4.2.1.21$$

Mecanismo de Medio Sitio (Half-Site)Modelo VIII Adsorción de A

$$2A+ \rightleftharpoons A_2/ \quad r = k(P_A^2 \theta_V - \theta_A / K'_A) \quad 4.2.1.22a$$

$$A_2/ \rightleftharpoons B_2/ \quad \theta_A = \theta_B / K_s \quad 4.2.1.22b$$

$$B_2/ \rightleftharpoons 2B+ \quad \theta_B = P_B^2 \theta_V K_B \quad 4.2.1.22c$$

Para obtener θ_V se combinan las ecuaciones 4.2.1.22b y c con la ecuación:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta_V$$

para obtener:

$$\theta_V = 1 / (1 + P_B^2 \frac{K_B}{K_s} + K_B^2 P_B) \quad 4.2.1.23$$

Sustituyendo las ecuaciones 4.2.1.22b y c en la ecuación 4.2.1.22a para obtener:

$$r = k(P_A^2 \theta_V - P_B^2 \theta_V K_B / K_s K_A) \quad 4.2.1.24$$

Combinando la ecuación anterior con la ecuación 4.2.1.23

$$r = \frac{k(P_A^2 - K_B P_B^2 / K_A K_s)}{1 + \frac{K_B}{K_s} P_B^2 + K_B P_B^2} \quad 4.2.1.25$$

La constante de equilibrio para una reacción homogénea es escrita como:

$$K = \frac{K_A}{K_B} K_s$$

sustituyendo la relación anterior en la ecuación 4.2.1.25

$$r = \frac{k_1(P_A^2 - P_B^2 / K)}{1 + \frac{K_B}{K_s} P_B^2 + K_B P_B^2} \quad 4.2.1.26a$$

$$r = \frac{k(P_A^2 - P_B^2 / K)}{1 + K_B P_B^2} \quad 4.2.1.26b$$

Modelo IX reacción en la superficie

$$2A+ \rightleftharpoons A_2/ \quad \theta'_A = P_A^2 \theta_V K'_A \quad 4.2.1.27a$$

$$A+ \rightleftharpoons A/ \quad \theta_A = P_A \theta_V K_A \quad 4.2.1.27b$$

$$A/ \rightleftharpoons B/ \quad r = k(\theta_A - \theta_B / K_s) \quad 4.2.1.27c$$

$$B/ \rightleftharpoons B+ \quad \theta_B = P_B \theta_V K_B \quad 4.2.1.28d$$

Para obtener θ_v se combinan las ecuaciones 4.2.1.22a, b y d con la ecuación:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta'_A + \theta_v$$

para obtener:

$$\theta_v = 1 / (1 + P_A K_A + K_B P_B + K'_A P_A^2) \quad 4.2.1.29$$

Como paso controlante la reacción en la superficie la ecuación final es la siguiente:

$$r = \frac{k'(P_A - P_B / K)}{1 + K_B P_B + K_A P_A + K'_A P_A^2} \quad 4.2.1.30$$

Modelo X reacción en la superficie

$$2A + \cdot \rightleftharpoons A_2 \cdot \quad \theta'_A = P_A^2 \theta_v K'_A \quad 4.2.1.31a$$

$$A + \cdot \rightleftharpoons A \cdot \quad \theta_A = P_A \theta_v K_A \quad 4.2.1.31b$$

$$A \cdot \rightleftharpoons B \cdot \quad \theta_B = \theta_A K_s \quad 4.2.1.31c$$

$$\underline{B \cdot \rightleftharpoons B + \cdot} \quad r = k \left(\frac{\theta_B}{K_B} - P_B \theta_v \right) \quad 4.2.1.31d$$

Para obtener θ_v se combinan las ecuaciones 4.2.1.22a, b y d con la ecuación:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta'_A + \theta_v$$

para obtener:

$$\theta_v = 1 / (1 + P_A K_A + K_B P_B + K'_A P_A^2) \quad 4.2.1.32$$

Como paso controlante la reacción en la superficie la ecuación final es la siguiente:

$$r = \frac{k'(P_A - P_B / K)}{1 + K_B P_B + K_A P_A + K'_A P_A^2} \quad 4.2.1.33$$

donde : $k' = kK_A$ y K'_A , es una constante de equilibrio en la adsorción del modelo (Half-site)

4.2.2 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS.

Una de las técnicas que se utilizara para estimar los parámetros cinéticos es el método de *mínimos cuadrados* y el de *Levenberg-Marquardt*. Utilizando los mecanismos de reacción antes obtenidos rearreglaremos la expresión de velocidad para obtener una expresión lineal:

Tabla 4.2.2 Modelos de forma lineal y no lineal.

	Modelo de forma no lineal	Modelo de forma lineal
Modelo I	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B}$	$\frac{p'}{r} = b_0 + b_1 p_B$
Modelo II	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A}$	$\frac{p'}{r} = b_0 + b_1 p_B + b_2 p_A$
Modelo III	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_A p_A}$	$\frac{p'}{r} = b_0 + b_1 p_A$
Modelo IV	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B)^2}$	$\sqrt{\frac{p'}{r}} = b_0 + b_1 p_B$
Modelo V	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B p_B)^2}$	$\sqrt{\frac{p'}{r}} = b_0 + b_1 p_A^{1/2} + b_2 p_B$
Modelo VI	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B + K_A p_A)^2}$	$\sqrt{\frac{p'}{r}} = b_0 + b_1 p_B + b_2 p_A$
Modelo VII	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A})^2}$	$\sqrt{\frac{p'}{r}} = b_0 + b_1 p_A^{1/2}$
Modelo VIII	$r = \frac{k(p_A^2 - p_B^2 / K)}{1 + K_B p_B^2}$	$\frac{p''}{r} = b_0 + b_1 p_B^2$
Modelo IX	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A + K'_A p_A^2}$	$\frac{p'}{r} = b_0 + b_1 p_B + b_2 p_A + b_3 p_A^2$
Modelo X	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_A p_A + K'_A p_A^2}$	$\frac{p'}{r} = b_0 + b_1 p_A + b_2 p_A^2$

Donde: $p' = p_A - \frac{p_B}{K}$, $p'' = p_A^2 - \frac{p_B^2}{K}$, b_0 , b_1 , b_2 y b_3 son las constantes respectivas

Utilizando el método de mínimos cuadrados y el de Levenberg-Marquardt podemos calcular las constantes de la tabla anterior.

Tabla 4.2.3

$T\text{ }^{\circ}\text{K}$	Presión Parcial (atm)		r	$\frac{p'}{r}$	$\sqrt{\frac{p'}{r}}$	$\frac{p''}{r}$
	<i>n</i> -buteno	isobuteno				
605.5	0.9070	0.0271	1.492E-04	6.0007E+03	7.7464E+01	5.5116E+03
605.5	0.8950	0.0392	1.361E-04	6.4518E+03	8.0323E+01	5.8807E+03
605.5	0.8830	0.0514	1.220E-04	7.0559E+03	8.4000E+01	6.3816E+03
605.5	0.8725	0.0616	1.196E-04	7.0729E+03	8.4101E+01	6.3513E+03
605.5	0.8690	0.0646	1.152E-04	7.3015E+03	8.5449E+01	6.5396E+03
621	0.8816	0.0483	4.321E-04	1.9908E+03	4.4618E+01	1.7963E+03
621	0.8478	0.0864	3.310E-04	2.4458E+03	4.9455E+01	2.1615E+03
621	0.8174	0.1167	2.838E-04	2.6982E+03	5.1944E+01	2.3330E+03
621	0.8115	0.1227	2.432E-04	3.1134E+03	5.5798E+01	2.6804E+03
621	0.7917	0.1424	2.387E-04	3.0526E+03	5.5250E+01	2.5882E+03
636.5	0.8501	0.0841	9.775E-04	8.3064E+02	2.8821E+01	7.3602E+02
636.5	0.7894	0.1448	8.604E-04	8.4115E+02	2.9003E+01	7.1321E+02
636.5	0.7333	0.2008	7.121E-04	9.0187E+02	3.0031E+01	7.2945E+02
636.5	0.7128	0.2214	5.925E-04	1.0335E+03	3.2149E+01	8.2000E+02
636.5	0.6819	0.2522	5.749E-04	9.8714E+02	3.1419E+01	7.5863E+02

Constantes de equilibrio a diferentes temperaturas

T (°K)	605.5	621	636.5
K	2.3177	2.2589	2.2046

Tabla 4.2.4 Estimación de parámetros para la isomerización de n-buteno

Nº	Modelo de rapidez	Modelo lineal Minimos-cuadrados	Modelo no lineal Levenberg-Marquardt
Temperatura 605.5 °K			
I	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B}$	k = 1.9413x10 ⁻⁴ K _B = 6.4693	k = 1.9493x10 ⁻⁴ K _B = 6.4932
II	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A}$	k = -5.3184x10 ⁻⁶ K _A = 1.09942 K _B = 1.2859	k = 4.1565x10 ⁻³ K _A = 25.4962 K _B = 70.5524
III	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_A p_A}$	k = 2.7794x10 ⁻⁵ K _A = -0.9169	k = 2.246x10 ⁻² K _A = 169.479
IV	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B)^2}$	k = 1.9139x10 ⁻⁴ K _B = 2.8295	k = 1.925x10 ⁻⁴ K _B = 2.89205
V	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B p_B)^2}$	k = 2.2582x10 ⁻⁷ K _A = 1.1442 K _B = 0.6695	k = 1.4115x10 ⁻² K _A = 55.5706 K _B = 20.437
VI	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B + K_A p_A)^2}$	k = 6.7792x10 ⁻⁷ K _A = 1.1338 K _B = 1.31153	k = 2.0259x10 ⁻² K _A = 9.6717 K _B = 29.7414

VII	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A})^2}$	$k = 5.1422 \times 10^{-6}$ $K_A = 0.7474$	$k = 0.38915$ $K_A = 2841.49$
VIII	$r = \frac{k(p_A^2 - p_B^2 / K)}{1 + K_B p_B^2}$	$k = 1.5438 \times 10^{-4}$ $K_B = -13.9149$	$k = 1.6828 \times 10^{-4}$ $K_B = 9.4751$
IX	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A + K'_A p_A^2}$	$k = -1.0781 \times 10^{-5}$ $K_A = 1.6954 \times 10^{-3}$ $K'_A = -1.2134$ $K_B = -2.5270$	$k = 2.327 \times 10^{-2}$ $K_A = 77.829$ $K'_A = 91.3221$ $K_B = 325.70$
X	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_A p_A + K'_A p_A^2}$	$k = 4.7281 \times 10^{-5}$ $K_A = 1.8881 \times 10^{-2}$ $K'_A = -0.8881$	$k = 3.366 \times 10^{-3}$ $K_A = 71.8281$ $K'_A = -53.4027$

Temperatura 621 °K

I	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B}$	$k = 7.0721 \times 10^{-4}$ $K_B = 8.5313$	$k = 6.877 \times 10^{-4}$ $K_B = 7.61353$
II	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A}$	$k = 1.2673 \times 10^{-4}$ $K_A = 1.2695$ $K_B = 2.7496$	$k = 1.888 \times 10^{-2}$ $K_A = 35.3538$ $K_B = 197.815$
III	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_A p_A}$	$k = 7.6313 \times 10^{-5}$ $K_A = -0.9602$	$k = 3.6942$ $K_A = 11360$
IV	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B)^2}$	$k = 6.5791 \times 10^{-4}$ $K_B = 3.08542$	$k = 6.619 \times 10^{-4}$ $K_B = 3.0964$
V	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B p_B)^2}$	$k = 1.6174 \times 10^{-5}$ $K_A = 1.1989$ $K_B = 1.1103$	$k = 5.6133 \times 10^{-2}$ $K_A = 70.967$ $K_B = 27.003$
VI	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B + K_A p_A)^2}$	$k = 4.0268 \times 10^{-5}$ $K_A = 1.3428$ $K_B = 2.04861$	$k = 0.1173$ $K_A = 13.378$ $K_B = 43.9865$
VII	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A})^2}$	$k = 1.4748 \times 10^{-5}$ $K_A = 0.7763$	$k = 98.8637$ $K_A = 2662542$
VIII	$r = \frac{k(p_A^2 - p_B^2 / K)}{1 + K_B p_B^2}$	$k = 5.68 \times 10^{-4}$ $K_B = 26.6304$	$k = 5.848 \times 10^{-4}$ $K_B = 29.4826$
IX	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A + K'_A p_A^2}$	$k = 1.4715 \times 10^{-4}$ $K_A = -11.4419$ $K'_A = 11.00914$ $K_B = 4.9407$	$k = 3.4016 \times 10^{-2}$ $K_A = 58.3176$ $K'_A = -9.6312$ $K_B = 397.714$
X	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_A p_A + K'_A p_A^2}$	$k = 7.3468$ $K_A = -3.7669$ $K'_A = 2.7992$	$k = 1.456 \times 10^{-2}$ $K_A = 57.273$ $K'_A = -18.4482$

Temperatura 636.5 °K

I	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B}$	$k = 1.3779 \times 10^{-3}$ $K_B = 1.5237$	$k = 1.3712 \times 10^{-3}$ $K_B = 1.4099$
II	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A}$	$k = 6.4592 \times 10^{-3}$ $K_A = 4.0363$ $K_B = 10.8271$	$k = 4.4605 \times 10^{-2}$ $K_A = 33.7414$ $K_B = 79.5412$

III	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_A p_A}$	k = 5.5954x10-4 K _A = -0.6447	k = 5.884x10-4 K _A = -0.6112
IV	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B)^2}$	k = 1.3882x10-3 K _B = 0.7101	k = 1.361x10-3 K _B = 0.6411
V	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B p_B)^2}$	k = 7.8903x10-6 K _A = 0.9074 K _B = -0.4908	k = 8.413x10-3 K _A = 2.0396 K _B = 2.5478
VI	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B + K_A p_A)^2}$	k = 8.104x10-9 K _A = 1.0729 K _B = 1.0752	k = 8.260x10-2 K _A = 7.2665 K _B = 12.2418
VII	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A})^2}$	k = 2.8448x10-4 K _A = 0.3181	k = 3.0025x10-3 K _A = 6.534x10-3
VIII	$r = \frac{k(p_A^2 - p_B^2 / K)}{1 + K_B p_B^2}$	k = 1.3982x10-3 K _B = 1.4017	k = 1.392x10-3 K _B = 1.236
IX	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A + K'_A p_A^2}$	k = -1.2803x10-6 K _A = -1.0633 K'_A = -8.7616x10-3 K _B = -1.0788	k = 1.7462x10-2 K _A = 118.612 K'_A = 141.858 K _B = 125.66
X	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_A p_A + K'_A p_A^2}$	k = 2.1792x10-4 K _A = -1.8517 K'_A = 1.0423	k = 1.1891x10-3 K _A = 1.3651 K'_A = 1.6478

En la tabla anterior se muestran las estimaciones de parámetros. La estimación por mínimos cuadrados de los parámetros da valores con mayor frecuencia negativos esto no representa ninguna preocupación, porque las estimaciones hechas por el método de *Levenberg-Marquardt* da valores positivos en los diferentes modelos debido a que se tiene un intervalo de confianza grande y por consiguiente un valor positivo sin tener una consecuencia en los datos significativamente. Por lo tanto utilizaremos los datos obtenidos por el método de *Levenberg-Marquardt* para las siguientes pruebas.

4.2.3 DISCRIMINACIÓN DE LOS MODELOS A PARTIR DE PRUEBAS ESTADÍSTICAS.

Una de las pruebas que se utiliza para discriminar los modelos es el valor numérico de los parámetros. Los parámetros obtenidos pueden tener valores positivos, negativos o iguales a cero. En aquellos casos en que los parámetros sean negativos o iguales a cero o bien cuando deban de ser iguales a cero y se obtengan valores superiores para ellos, esto es motivo suficiente para descartar ese modelo. Esto es mostrado en la tabla 4.2.5

Tabla 4.2.5 Discriminación del modelo (valores positivos)

Nº	Modelo de rapidez	Temperatura 605.5 °K	Temperatura 621 °K	Temperatura 636.5 °K
I	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B}$	k = 1.9493x10-4 K _B = 6.4932	k = 6.877x10-4 K _B = 7.61353	k = 1.3712x10-3 K _B = 1.4099
II	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A}$	k = 4.1565x10-3 K _A = 25.4962 K _B = 70.5524	k = 1.888x10-2 K _A = 35.3538 K _B = 197.815	k = 4.4605x10-2 K _A = 33.7414 K _B = 79.5412
III	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_A p_A}$	k = 2.246x10-2 K _A = 169.479	k = 3.6942 K _A = 11360	k = 5.884x10-4 K _A = -0.6112
IV	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B)^2}$	k = 1.925x10-4 K _B = 2.89205	k = 6.619x10-4 K _B = 3.0964	k = 1.361x10-3 K _B = 0.6411
V	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B p_B)^2}$	k = 1.4115x10-2 K _A = 55.5706 K _B = 20.437	k = 5.6133x10-2 K _A = 70.967 K _B = 27.003	k = 8.413x10-3 K _A = 2.0396 K _B = 2.5478
VI	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B + K_A p_A)^2}$	k = 2.0259x10-2 K _A = 9.6717 K _B = 29.7414	k = 0.1173 K _A = 13.378 K _B = 43.9865	k = 8.260x10-2 K _A = 7.2665 K _B = 12.2418
VII	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A})^2}$	k = 0.38915 K _A = 2841.49	k = 98.8637 K _A = 2662542	k = 3.0025x10-3 K _A = 6.534x10-3
VIII	$r = \frac{k(p_A^2 - p_B^2 / K)}{1 + K_B p_B^2}$	k = 1.6828x10-4 K _B = 9.4751	k = 5.848x10-4 K _B = 29.4826	k = 1.392x10-3 K _B = 1.236
IX	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A + K'_A p_A^2}$	k = 2.327x10-2 K _A = 77.829 K'_A = 91.3221 K _B = 325.70	k = 3.4016x10-2 K _A = 58.3176 K'_A = -9.6312 K _B = 397.714	k = 1.7462x10-2 K _A = 118.612 K'_A = 141.858 K _B = 125.66
X	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_A p_A + K'_A p_A^2}$	k = 3.366x10-3 K _A = 71.8281 K'_A = -53.4027	k = 1.456x10-2 K _A = 57.273 K'_A = -18.4482	k = 1.1891x10-3 K _A = 1.3651 K'_A = 1.6478

Aplicando la prueba estadística de *t-student* a los modelos con parámetros positivos.

El valor de *t* puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$t = \frac{b_i - 0}{S_{b_i}} \quad 4.2.3.1$$

donde *b_i* es el valor de el parámetro y *S_{b_i}* es la varianza. Si *t_{calc}* es mayor que el *t_{tablas}*, puede considerarse que el valor del parámetro es significativamente diferente del cero

Tabla 4.2.6 Intervalos de confianza y cálculo de la *t* de student

Nº	Modelo de rapidez	Parámetros	Varianza	Intervalos confianza 95%	<i>t</i> _{calc}	<i>t</i> _{teórica}
<i>Temperatura 605.5°K</i>						
✓ 1	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{1 + K_B p_B}$	$k = 1.9493E-04$ $K_B = 6.4932$	7.00895×10^{-6} 1.00145	$\{1.9493 \times 10^{-4} \pm 2.75E-05\}$ $\{6.4932 \pm 2.7798\}$	22.5563 7.4338	3.1825 3.1825
X 2	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A}$	$k = 4.1565E-03$ $K_A = 25.4962$ $K_B = 70.5524$	2.0864×10^{-1} 5.3717×10^{-3} 5.166×10^{-3}	$\{4.1565 \times 10^{-3} \pm 8.977E+01\}$ $\{25.4962 \pm 2.311E+04\}$ $\{70.5524 \pm 2.330E+04\}$	1.992E-04 1.303E-02 4.746E-03	4.3027 4.3027 4.3027
✓ 4	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{(1 + K_B p_B)^2}$	$k = 1.925E-04$ $K_B = 2.89205$	$3.7108E-06$ $3.7980E-01$	$\{1.925 \times 10^{-4} \pm 1.181E-05\}$ $\{2.89205 \pm 1.208\}$	51.8751 7.6147	3.1825 3.1825
X 5	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B p_B)^2}$	$k = 1.4115E-02$ $K_A = 55.5706$ $K_B = 20.437$	$5.1776E+01$ $2.8278E+04$ $2.4119E+02$	$\{1.4115 \times 10^{-2} \pm 2.227E+02\}$ $\{55.5706 \pm 1.216E+05\}$ $\{20.437 \pm 1.037E+03\}$	2.726E-04 1.965E-03 8.473E-02	4.3027 4.3027 4.3027
X 6	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{(1 + K_B p_B + K_A p_A)^2}$	$k = 2.0259E-02$ $K_A = 9.6717$ $K_B = 29.7414$	$5.7333E+00$ $3.0537E+02$ $3.0284E+02$	$\{2.0259 \times 10^{-2} \pm 2.466E+01\}$ $\{9.6717 \pm 1.303E+03\}$ $\{29.7414 \pm 1.313E+03\}$	3.533E-03 3.193E-02 9.739E-02	4.3027 4.3027 4.3027
X 7	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A})^2}$	$k = 0.38915$ $K_A = 2841.49$	$6.2911E+01$ $1.7182E+02$	$\{0.38915 \pm 2.002E+02\}$ $\{2841.49 \pm 5.468E+02\}$	0.0062 16.5380	3.1825 3.1825
X 8	$r = \frac{k(p_A^2 - p_B^2/K)}{1 + K_B p_B^2}$	$k = 1.6828E-04$ $K_B = 9.4751$	$7.7982E-04$ $1.6048E+03$	$\{1.6828 \times 10^{-4} \pm 2.481E-03\}$ $\{9.4751 \pm 5.107E+03\}$	0.2158 0.0059	3.1825 3.1825
<i>Temperatura 621°K</i>						
✓ 1	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{1 + K_B p_B}$	$k = 6.877E-04$ $K_B = 7.61353$	$1.2189E-04$ 1.6351	$\{6.877E-04 \pm 3.879E-04\}$ $\{7.61353 \pm 5.2041\}$	5.6419 4.6562	3.1825 3.1825
X 2	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A}$	$k = 1.888E-02$ $K_A = 35.3538$ $K_B = 197.815$	$4.0316E+01$ $2.2989E+03$ $2.2014E+03$	$\{1.888E-02 \pm 1.735E+02\}$ $\{35.3538 \pm 9.891E+03\}$ $\{197.815 \pm 9.472E+03\}$	4.683E-04 1.537E-02 8.986E-02	4.3027 4.3027 4.3027
✓ 4	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{(1 + K_B p_B)^2}$	$k = 6.619E-04$ $K_B = 3.0964$	$3.7994E-05$ $5.2816E-01$	$\{6.619E-04 \pm 1.206E-04\}$ $\{3.0964 \pm 1.6812\}$	17.466 6.052	3.1825 3.1825
X 5	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B p_B)^2}$	$k = 5.6133E-02$ $K_A = 70.967$ $K_B = 27.003$	$4.8355E+01$ $7.4810E+03$ $1.1038E+02$	$\{5.6133E-02 \pm 2.081E+02\}$ $\{70.967 \pm 3.219E+04\}$ $\{27.003 \pm 4.749E+02\}$	1.167E-03 9.486E-03 2.446E-01	4.3027 4.3027 4.3027
X 6	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{(1 + K_B p_B + K_A p_A)^2}$	$k = 0.1173$ $K_A = 13.378$ $K_B = 43.9865$	$2.9627E+01$ $2.7292E+02$ $2.6038E+02$	$\{0.1173 \pm 1.275E+02\}$ $\{13.378 \pm 1.170E+03\}$ $\{43.9865 \pm 1.120E+03\}$	3.956E-3 4.919E-02 1.689E-01	4.3027 4.3027 4.3027
X 7	$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A})^2}$	$k = 98.8637$ $K_A = 2662542$	$2.9638E+06$ $3.2905E+04$	$\{98.8637 \pm 9.432E+06\}$ $\{2662542 \pm 1.047E+05\}$	3.335E-5 8.09E+01	3.1825 3.1825
X 8	$r = \frac{k(p_A^2 - p_B^2/K)}{1 + K_B p_B^2}$	$k = 5.848E-04$ $K_B = 29.4826$	$8.6297E-03$ $1.1095E+03$	$\{5.848E-04 \pm 2.746E-02\}$ $\{29.4826 \pm 3.531E+03\}$	6.777E-02 2.657E-02	3.1825 3.1825

Temperatura 636.5 °K

✓ 1	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B}$	$k = 1.3712E-3$ $K_B = 1.4099$	1.4150E-04 5.4241E-01	{1.3712E-3 ± 4.503E-04} {1.4099 ± 1.726}	9.690 2599	3.1825 3.1825
✗ 2	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{1 + K_B p_B + K_A p_A}$	$k = 4.4605E-2$ $K_A = 33.7414$ $K_B = 79.5412$	1.4072E+03 3.3769E+04 3.3786E+04	{4.4605E-2 ± 6.055E+03} {33.7414 ± 1.453E+05} {79.5412 ± 1.454E+05}	3.170E-05 9.992E-04 2.354E-03	4.3027 4.3027 4.3027
✓ 4	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B)^2}$	$k = 1.361E-3$ $K_B = 0.6411$	6.0858E-05 2.3503E-01	{1.361E-3 ± 1.937E-04} {0.6411 ± 7.480E-01}	2.236E+1 2.728	3.1825 3.1825
✗ 5	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B p_B)^2}$	$k = 8.413E-3$ $K_A = 2.0396$ $K_B = 2.5478$	9.9378E-01 1.7380E+02 6.3821	{8.413E-3 ± 4.276} {2.0396 ± 7.478E+02} {2.5478 ± 2.746E+01}	8.466E-03 1.174E-02 3.992E-01	4.3027 4.3027 4.3027
✗ 6	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B + K_A p_A)^2}$	$k = 8.260E-2$ $K_A = 7.2665$ $K_B = 12.2418$	7.8055E+01 1.0181E+03 1.0187E+03	{8.260E-2 ± 3.358E+02} {7.2665 ± 4.351E+03} {12.2418 ± 4.383E+03}	1.051E-03 7.137E-03 1.202E-02	4.3027 4.3027 4.3027
✗ 7	$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + \sqrt{K_A p_A})^2}$	$k = 3.0025 \times 10^{-3}$ $K_A = 6.534 \times 10^{-3}$	2.6052E-02 9.9956	{3.0025x10-3 ± 8.291E-02} {6.534x10-3 ± 3.181E+01}	1.153E-01 6.537E-04	3.1825 3.1825
✗ 8	$r = \frac{k(p_A^2 - p_B^2 / K)}{1 + K_B p_B^2}$	$k = 1.392 \times 10^{-3}$ $K_B = 1.236$	2.1372E-03 3.7098E+01	{1.392x10-3 ± 6.802E-03} {1.236 ± 1.181E+02}	6.513E-01 3.32E-02	3.1825 3.1825

Aplicando el análisis de varianza a los modelos con valores positivos en la isomerización de n-buteno. Cuando no se tienen réplicas de los experimentos, por lo que una alternativa es aplicar una prueba F modificada, basada en la siguiente ecuación.

$$F_c = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y} - y_i)^2}{p-1}}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-p}} \quad 4.2.3.2$$

Si $F_c > F(p-1, n-p, 1-\alpha)$, la regresión es considerada significativa. Entre un conjunto de modelos rivales el que tenga más alto F_c se considerará el mejor sin garantizar que será estadísticamente el adecuado.

Tabla 4.2.7 Análisis de varianza para los modelos con parámetros positivos

Modelo	Regresión				Error			F	
	g.l	(SC)	(CM)		g.l	(SC)	(CM)	F _{calc}	F _{teórica}
Temperatura 605 °K									
✓ 1	1	7.504E-10	7.504E-10	3	1.8656E-11	6.2188E-12	120.666	10.13	
X 2	2	3.0684E-10	1.5342E-10	3	3.1886E-10	1.0629E-10	1.4434	9.55	
✓ 4	1	7.6716E-10	7.6716E-10	3	1.92248E-11	6.4159E-12	119.572	10.13	
X 5	2	3.1391E-9	1.5695E-9	3	2.5136E-9	8.3785E-10	1.8732	9.55	
X 6	1	1.9403E-9	1.9403E-9	3	1.3750E-9	4.5834E-10	4.2333	10.13	
X 7	1	4.8874E-12	4.8874E-12	3	6.6844E-10	2.2281E-10	0.0219	10.13	
X 8	1	2.3329E-10	2.3329E-10	3	2.1560E-10	7.1866E-11	3.2461	10.13	
Temperatura 621 °K									
✓ 1	1	2.3193E-8	2.3193E-8	3	6.3648E-10	2.1216E-10	109.3174	10.13	
X 2	2	1.4107E-8	7.0536E-9	3	2.5996E-9	8.6653E-10	8.1400	9.55	
✓ 4	1	2.4976E-8	2.4976E-8	3	6.0661E-10	2.0200E-10	123.518	10.13	
X 5	2	3.1113E-8	1.5556E-8	3	7.9358E-9	2.6453E-9	5.8808	9.55	
✓ 6	1	2.6709E-8	2.6709E-8	3	6.0784E-9	2.0261E-9	13.1822	10.13	
X 7	1	3.6653E-7	3.6653E-7	3	3.9152E-7	1.3051E-7	2.8084	10.13	
X 8	1	4.9523E-8	4.9523E-8	3	2.1091E-8	7.0302E-9	7.0443	10.13	
Temperatura 635.5 °K									
✓ 1	1	1.1263E-7	1.1263E-7	3	4.5500E-9	1.5167E-9	74.2610	10.13	
✓ 2	2	1.1264E-7	5.6321E-8	3	4.5478E-9	1.5159E-9	37.1529	9.55	
✓ 4	1	1.1329E-7	1.1329E-7	3	4.4327E-9	1.4776E-9	76.6724	10.13	
✓ 5	2	1.4786E-7	7.3931E-8	3	1.5067E-8	5.0223E-9	14.7204	9.55	
✓ 6	1	1.1185E-7	1.1185E-7	3	4.25257E-9	1.5086E-9	74.1454	10.13	
X 7	1	5.8238E-6	5.8238E-6	3	5.5710E-6	1.8570E-6	3.13614	10.13	
✓ 8	1	1.3057E-7	1.3057E-7	3	1.0424E-8	3.4745E-9	37.5781	10.13	

Como se puede observar en las tablas 4.2.6 y 4.2.7 los modelos que pasan la prueba en las tres diferentes temperaturas son el modelo I y IV para poder discriminar en tres ellos lo primero será ajustar los modelos utilizando la ecuación de Arrhenius que relaciona la constante de velocidad con la temperatura.

$$K = Ae^{-E/RT} \quad 4.2.3.3$$

Al tomar el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación.

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT} \quad 4.2.3.4$$

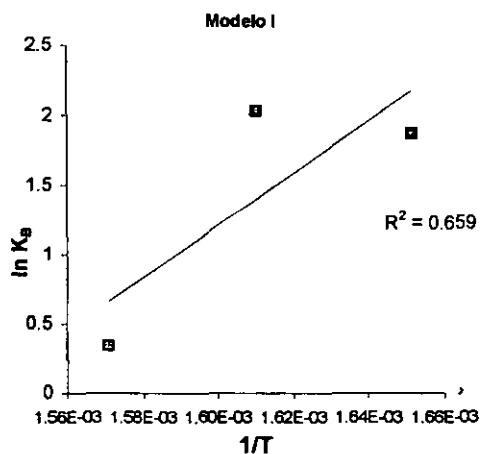
Utilizando los valores de las constantes de adsorción a diferentes temperaturas del modelo IV se construye la siguiente tabla.

Tabla 4.2.8 Resumen de datos de los modelos mas adecuados.

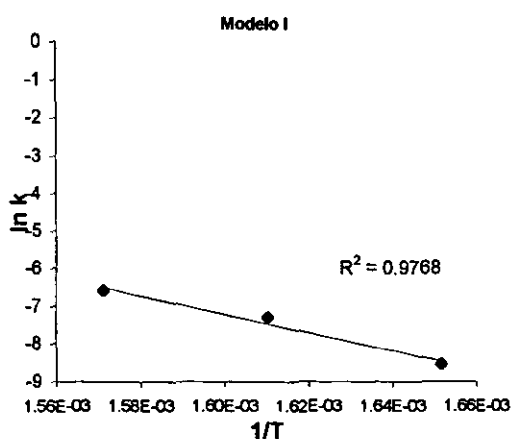
T	1/T	Modelo I				Modelo IV			
		K	K_B	$\ln k$	$\ln K_B$	K	K_B	$\ln k$	$\ln K_B$
605.5	1.652E-03	1.95E-04	6.4932	-8.5554	1.0620	0.00019	2.8921	-8.5554	1.0620
621.0	1.610E-03	6.88E-04	7.6135	-7.3204	1.1620	0.00066	3.1964	-7.3204	1.1620
636.5	1.571E-03	1.37E-03	1.4099	-6.5995	-0.4446	0.00136	0.6411	-6.5995	-0.4446

Graficando $\ln k$ vs $1/T$ y $\ln K_B$ vs $1/T$ obtenemos las pendientes y ordenadas

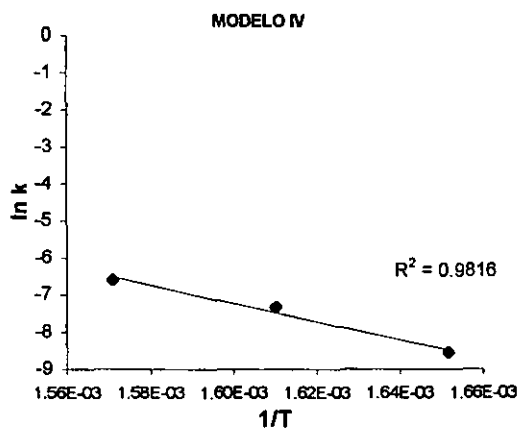
Gráfica 4.2.1



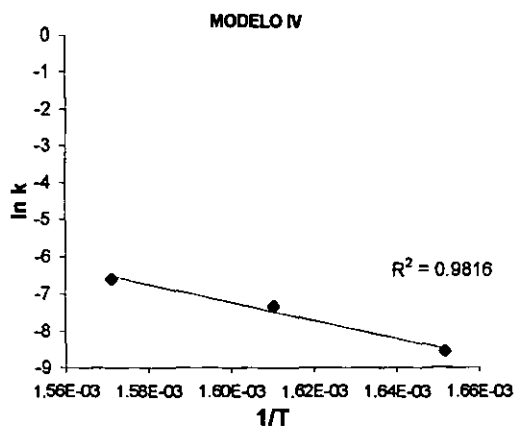
Gráfica 4.2.2



Gráfica 4.2.3



Gráfica 4.2.4



El coeficiente de determinación se usa para juzgar la adecuación del modelo. Es evidente que $0 < R^2 \leq 1$. A menudo se menciona informalmente a R^2 como la proporción de variabilidad de los datos explicada por el modelo de regresión. Para los datos de los modelos I y IV se tiene que el modelo IV explica mejor los datos del modelo.

Obteniendo las constantes de adsorción en un rango de temperatura de 605.5 a 636.5°C para el modelo IV

	b_0	b_1
K	31.7582	-24364.1605
K_B	-29.2893	18549.2958

$$\ln k = 31.7582 + \frac{-24364.1605}{T} \quad 4.2.3.4$$

$$\ln K_B = -29.2893 + \frac{18549.2958}{T} \quad 4.2.3.5$$

rearrreglando las ecuaciones

$$k = e^{31.7582 + \frac{-24364.1605}{T}} \quad 4.2.3.6$$

$$K_B = e^{-29.2893 + \frac{18549.2958}{T}} \quad 4.2.3.7$$

Sustituyendo las constantes de equilibrio obtenemos el modelo general para diferentes temperaturas.

$$r = \frac{k(p_A - p_B / K)}{(1 + K_B p_B)^2} \quad 4.2.3.8$$

$$r = \frac{e^{\frac{-24364.1605}{T} + 31.7582} (p_A - p_B / K)}{(1 + e^{\frac{18549.2958}{T} - 29.2893} p_B)^2} \quad 4.2.3.9$$

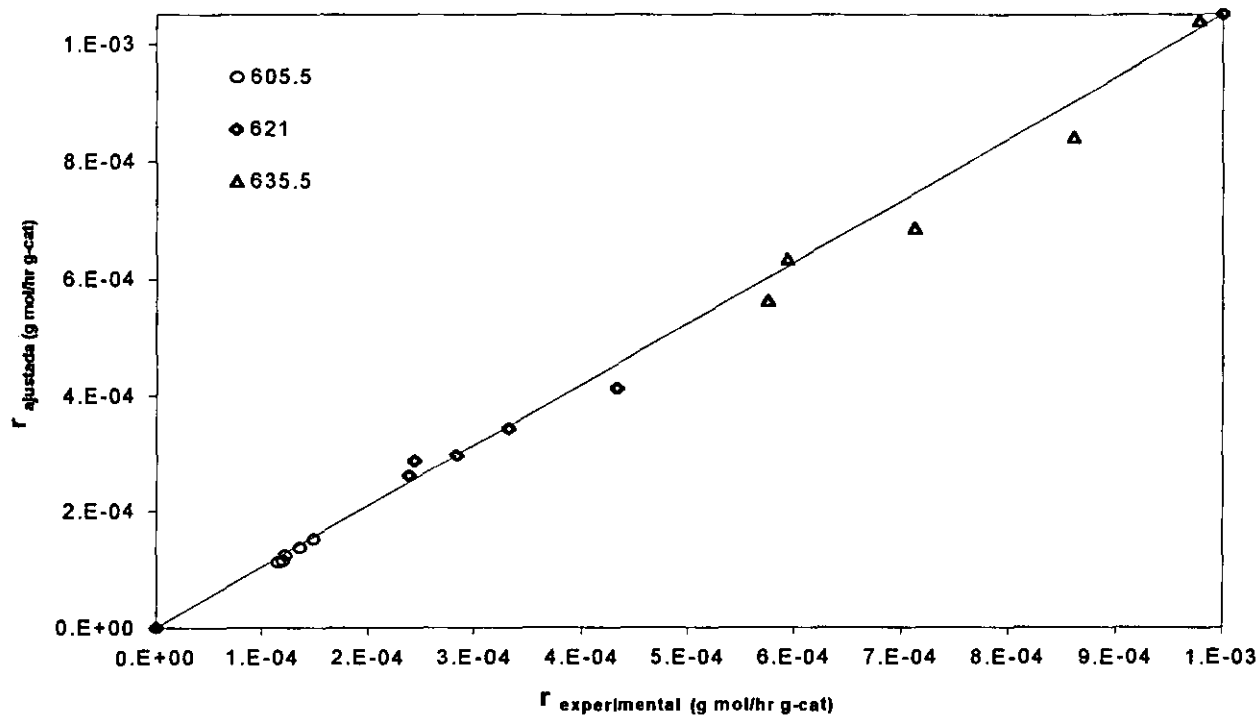
donde $r = (\text{g.mol}) / (\text{hr}) (\text{g.catalizador})$

K = constante de equilibrio

$T = ^\circ\text{K}$

La gráfica 4.2.5 $r_{\text{experimental}}$ vs r_{ajustada} representa una estimación adecuada ya que la mayoría de los datos caen muy cerca de la diagonal obteniendo así una desviación estándar del modelo general de 2.7041E-05.

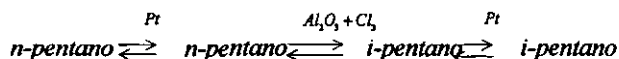
Grafica 4.2.5



$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NPE} (r_{cal} - r_{exp})^2}{n-1}} = 2.7041E-05 \text{ (g.mol) / (hr) (g.catalizador)}$$

4.3.- ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS PARA LA ISOMERIZACIÓN DE *n*-PENTANO A ISOPENTANO.

Hosten y Fromen estudiaron la isomerización de *n*-pentano en un reactor tubular isotérmico. La reacción de isomerización se llevó a cabo en la presencia de hidrógeno con un catalizador comercial de Pt- Al_2O_3 . La velocidad molar de hidrógeno al *n*-pentano alimentada era variada, entre 2 y 10, la presión total entre 6 y 29 atm. Se investigaron tres niveles de temperatura: 375, 400 y 425°C. El cloro se agregó como CCl_4 en orden para mantener la actividad del catalizador a un nivel constante. Se probaron tres volúmenes de cloro: 0.000605, 0.0121 y 0.0242 mol por ciento. Tiempo espacial (peso del catalizador / velocidad de flujo masa de gas), basado en el *n*-pentano varía entre 1 y 6. La reacción de isomerización puede escribirse como:



Dentro del paso de isomerización pueden distinguirse tres pasos parciales: adsorción, reacción en la superficie y desorción. Para estos pasos la ecuación de velocidad se describe más adelante.

Los análisis se limitarán a los datos obtenidos con 0.0121% de cloro y 425°C. Se muestran los datos usados en este estudio en la tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1 Datos experimentales de la isomerización de *n*-pentano.

Corrida N°.	x conversión i-pentano	y (hidrogeno/hidrocarburo) (velocidad molar de n-pentano)	W/F (g cat/gmol/h) (espacio velocidad)
105	0.4025	4.853	5.92
106	0.3500	5.253	3.84
107	0.2784	5.290	2.84
108	0.2001	5.199	1.75
119	0.3529	6.833	5.74
120	0.2728	7.330	3.84
121	0.2038	7.344	2.66
109	0.3248	7.638	5.28
110	0.2571	8.514	3.90
111	0.2011	8.135	2.65
114	0.3017	10.598	5.73
115	0.2423	11.957	4.37
116	0.1734	10.227	2.65

Como se tienen datos obtenidos en un reactor integral el procedimiento resulta muy laborioso y en general se considera que el tratamiento de datos del reactor integral para establecer el mecanismo de reacción, presenta mayor dificultad que en el método que utiliza los datos del reactor diferencial; sin embargo, una vez establecido un mecanismo y por lo tanto una ecuación de velocidad, los datos del reactor integral son imprescindibles para comprobar la validez de la forma integrada de la ecuación en condiciones correspondientes a conversiones elevadas. El procedimiento a seguir es el siguiente:

- a) La ecuación de velocidad deducida se transforma de manera que la velocidad pueda expresarse en función de la conversión total.

$$r = kf(x)$$

- b) Se sustituye esta expresión en la ecuación de flujo tapón para reactores tubulares y se integra.

$$\frac{W}{F_A} = \int_{x_{Ai}}^{x_{A1}} \frac{dx_A}{r_A}$$

4.3.1 MECANISMOS DE REACCIÓN.

Dehidrogenación.



Isomerización.



Hidrogenación.



*Método Diferencial.**Modelo I como etapa controlante la reacción en la superficie en la isomerización.*

$$r = \frac{kK_A(p_A - p_B/K)}{p_{H_2} + K_A p_A + K_B p_B} \quad 4.3.1.2$$

Modelo II como etapa controlante la adsorción en la isomerización.

$$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{p_{H_2} + K_B p_B} \quad 4.3.1.3$$

Modelo III como etapa controlante la desorción en la isomerización.

$$r = \frac{k(p_A - p_B/K)}{p_{H_2} + K_A p_A} \quad 4.3.1.4$$

Utilizando la ecuación de flujo tapón para un reactor tubular cada una de las expresiones cinéticas se integró analíticamente y la expresión resultante es la que se muestra a continuación para cada una de las etapas controlantes de los modelos cinéticos.

*Método integral.**Modelo I como etapa controlante la reacción en la superficie.*

$$\frac{W}{F} = - \frac{1}{kA \frac{K + \eta}{K\eta}} (a + bK_A + cK_B) \quad 4.3.1.5$$

donde:

$$a = \left[A\gamma + \frac{\eta(AK - B)}{K + \eta} \left(1 - \frac{1}{\eta} \right) \right] \ln \left[1 - \frac{A(K + \eta)}{\eta(AK - B)} x \right] + \left[A \left(1 - \frac{1}{\eta} \right) x \right] \quad 4.3.1.6$$

$$b = \left(A - \frac{AK - B}{K + \eta} \right) \ln \left[1 - \frac{A(K + \eta)}{\eta(AK - B)} x \right] - \frac{Ax}{\eta} \quad 4.3.1.7$$

$$c = \left[B + \frac{\eta(AK - B)}{K + \eta} \right] \ln \left[1 - \frac{A(K + \eta)}{\eta(AK - B)} x \right] + Ax \quad 4.3.1.8$$

Modelo II como etapa controlante la adsorción.

$$\frac{W}{F} = - \frac{1}{kA \frac{K + \eta}{K\eta}} (a + cK_B) \quad 4.3.1.9$$

Modelo III como etapa controlante la desorción.

$$\frac{W}{F} = - \frac{1}{kA \frac{K + \eta}{K\eta}} (a + bK_A) \quad 4.3.1.10$$

4.3.2 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS.

Utilizando los datos experimentales y dada una de las expresiones integradas se utiliza el método de *Levenberg-Marquardt* calculamos las constantes para el modelo integral con los siguientes datos.

Temperatura $T = 425^\circ\text{C}$

Fracción mol de *n*-pentano en la alimentación $A = 92.65$

Fracción mol de *i*-pentano en la alimentación $B = 6.37$

Selectividad $\eta = 0.9115$

Constante de Equilibrio $K = 2.07$

Tabla 4.3.2

corrida Nº.	x	γ	W/F	Constantes de la ecuación 4.3.1.5		
				a	b	c
105	0.4025	4.853	5.92	-479.9819	-73.5846	-30.3398
106	0.3500	5.253	3.84	-411.5724	-61.4311	-21.0926
107	0.2784	5.290	2.84	-296.6837	-46.7893	-12.4830
108	0.2001	5.199	1.75	-190.4144	-32.4049	-6.4366
119	0.3529	6.833	5.74	-542.8395	-62.0651	-21.5262
120	0.2728	7.330	3.84	-400.1471	-45.7127	-11.9515
121	0.2038	7.344	2.66	-275.2583	-33.0560	-6.6630
109	0.3248	7.638	5.28	-534.3769	-56.0704	-17.6329
110	0.2571	8.514	3.90	-429.3085	-42.7379	-10.5517
111	0.2011	8.135	2.65	-299.9891	-32.5806	-6.4972
114	0.3017	10.598	5.73	-666.1604	-51.3644	-14.8922
115	0.2423	11.957	4.37	-558.0042	-39.9884	-9.3454
116	0.1734	10.227	2.65	-315.5018	-27.7770	-4.9483

Tabla 4.3.3a Estimación de parámetros para la isomerización de n-pentano

Modelo		Parámetros	Intervalo confianza 95%	t_{calc}	$t_{teórica}$
X I	$\frac{W}{F} = -\frac{1}{kA \frac{K+\eta}{K\eta}} (a + bK_A + cK_B)$	$k = 0.9411$	{0.71808, 1.1643}	9.3995	2.1788
		$K_A = -0.7429$	{-4.48105, 2.9951}	0.4428	2.1788
		$K_B = 11.3111$	{4.7961, 19.1661}	3.7154	2.1788
✓ II	$\frac{W}{F} = -\frac{1}{kA \frac{K+\eta}{K\eta}} (a + cK_B)$	$k = 0.9773$	{0.8451, 1.1096}	16.263	2.1788
		$K_B = 11.0554$	{5.7743, 16.3366}	4.6074	2.1788
✓ III	$\frac{W}{F} = -\frac{1}{kA \frac{K+\eta}{K\eta}} (a + bK_A)$	$k = 1.1202$	{0.73391, 1.5066}	6.3817	2.1788
		$K_A = 5.14128$	{0.30359, 9.9589}	2.34010	2.1788

Tabla 4.3.3b Prueba F para la isomerización de n-pentano

Modelo	Regresión			Error			F	
	g.l	(SC)	(CM)	g.l	(SC)	(CM)	F_{calc}	$F_{teórica}$
✓ II	1	22.22461	22.22460	10	0.797909	0.079790	278.535	4.96
✓ III	1	15.88069	15.88069	10	1.655847	0.165584	95.9067	4.96

Como se muestra en la tabla 4.3.3b los modelo II y III presentan parámetros positivos por lo tanto se le aplica la prueba F pero estos modelos pasan esta prueba. En consecuencia no se puede discriminar entre estos dos modelos, por lo tanto se realizará el método secuencial.

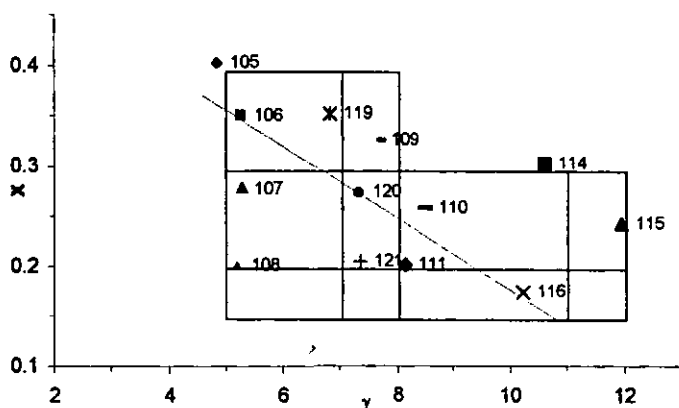
4.3.3 DISCRIMINACIÓN DE LOS MODELOS POR EL MÉTODO SECUENCIAL

Una de las pruebas que se utiliza para discriminar los modelos es la discriminación secuencial. Usando información de Box y Hill se derivó un procedimiento para el diseño secuencial de experimentos que apunta a la discriminación del óptimo entre modelos rivales. Con sólo dos modelos rivales el procedimiento requiere la maximización de la siguiente función:

$$D = \frac{1}{2} \pi_{1,n-1} \pi_{2,n-1} \left[\frac{(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)^2}{(\sigma^2 + \sigma_1^2)(\sigma^2 + \sigma_2^2)} + (\hat{y}^{(1)}_n - \hat{y}^{(2)}_n)^2 \left\{ \frac{1}{\sigma^2 + \sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma^2 + \sigma_2^2} \right\} \right] \quad 4.3.3.1$$

A continuación se describe un procedimiento para calcular la probabilidad para dos modelos rivales utilizando el método de discriminación secuencial. Para este caso se utilizaron los dos modelos que tuvieron parámetros positivos (modelo 2 y 3)

1.- Basado en un diseño experimental seleccionar arbitrariamente o trazar una línea recta en cualquier dirección entre, n puntos de datos para este caso tenemos $(p+1)$ parámetros por lo tanto seleccionamos 3 puntos de datos. (106, 120, 116)



2.- Estime los parámetros en los modelos v_i por regresión lineal o no-lineal; estime σ^2 y calcular $S_{i,p}$ para cada modelo, usando la siguiente ecuación:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^m (W / F_{ij} - \bar{W} / F_i)^2}{\sum_{i=1}^I S_i} \quad 4.3.3.2$$

$$S_{i,p} = \sum_{i=1}^p (W / F_i - \bar{W} / F_i)^2 \quad 4.3.3.3$$

donde: $S_{i,p}$ = Suma de cuadrados residual para i -ésimos modelos y p experimentos preliminares.

s_i = Grados de libertad para i -ésimos grupos de corridas duplicadas

3. - Calcule las probabilidades anteriores para $(n + 1)$ corridas que es igual a las probabilidades posteriores por n -ésima corrida usando las ecuaciones 4.3.3.4 La

probabilidad inicial $P(M_i)$ puede ser igual a (1/modelos). A continuación se muestra la tabla 4.3.3.5 con las probabilidades posteriores para experimentos preliminares.

$$P(M_i | y) \approx \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (S_{i,p} + v_i \sigma^2) \right] \quad 4.3.3.4$$

$$\pi_{i,n-1} = \frac{P(M_i)P(M_i|y)}{\sum_{i=1}^2 P(M_i)P(M_i|y)}$$

4.3.3.5

Tabla 4.3.4

Caso 5	No corrida	Parámetros	W/F ajustada	W/F exp.	Suma de cuadrados residual	s^2	v_i	$P(M_i y)$	π_i
modelo 2	106	k	0.7966	3.914	3.84	0.005477		0.00299	4.983E-06
	120	K _B	2.1293	3.649	3.84	0.036421			
	116			2.796	2.65	0.021178	P(M _i)	0.5	0.379
				SC		0.063077			
modelo 3	106	k	0.8710	3.918	3.84	0.006125		0.00299	8.157E-06
	120	K _A	1.4339	3.652	3.84	0.035372			
	116			2.786	2.65	0.018625	P(M _i)	0.5	0.621
				SC		0.060121			

4.- Como no tenemos una probabilidad alta tenemos que agregar una corrida (la corrida a seleccionar puede ser aleatoria o en su caso el límite superior o inferior de la muestra) que nos permita que la probabilidad de algún modelo sea casi igual a la unidad. En este caso se tomo la corrida 109. Con estos cuatro puntos se recalculan los parámetros paso 2 y la probabilidad posterior del modelo después de n experimentos es calculada por la ecuación 6.16 de acuerdo a Box y Henson.

$$P(M_i | y) \approx \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (S_{i,n} + v_i \sigma^2) \right] \left[\frac{G_{i,p}^T G_{i,p}}{G_{i,n}^T G_{i,n}} \right]^{1/2} \quad 4.3.3.6$$

donde:

$G_{i,p}^T$ = matriz transpuesta de experimentos preliminares.

$G_{i,p}$ = matriz de experimentos preliminares.

$G_{i,n}$ = matriz de n experimentos.

$G_{i,p}^T$ = matriz transpuesta de n experimentos con n filas (n experimentos) y v columnas

(v parámetros), cuyos elementos son las derivadas parciales.

Tabla 4.3.5

Tabla 4.5.5													
	No corrida	Parámetros	W/F ajus.	W/F exp.	Suma de cuadrados residual			Matriz [G _{i,p}]	$[G_{i,p}^T G_{i,p}]$	$P(M_i y)$	π_i		
modelo 2	106	k	0.787896	4.196	3.84	0.126531	s^2	0.00299	-5.3252	0.18285	0.5642	4E-16	0.947
	120	K _B	3.43287	3.825	3.84	0.000236	v_i	2	-4.8542	0.10361			
	116			2.882	2.65	0.054011	P(M _i)	0.379	-3.6583	0.04289			
	109			5.157	5.28	0.015038	$[G_{i,n}^T G_{i,n}]$	2.9537	-6.5457	0.15286			
						SC							0.195817
modelo 3	106	k	0.73341	4.068	3.84	0.051907	s^2	0.00299	-5.54646	0.57212	3.0006	2E-17	0.053
	120	K _A	0.410346	3.901	3.84	0.003764	v_i	2	-5.31948	0.42573			
	116			3.044	2.65	0.155623	P(M _i)	0.621	-4.15115	0.25869			
	109			5.191	5.28	0.007911	$[G_{i,n}^T G_{i,n}]$	5.5430	-7.07797	0.52219			
						SC							0.219207

5.- Si no se tiene una probabilidad todavía lo suficientemente alta se repetirá el paso 4 hasta obtener un valor de $\pi_i \approx 1$.

Tabla 4.3.6

Tabla 4.5.6													
	No corrida	Parámetros	W/F ajus.	W/F exp.	Suma de cuadrados residual			Matriz [G _{i,p}]		$[G_{i,p}^T G_{i,p}]$	$P(M_i y)$	π_i	
modelo 2	106	k	0.9209	4.201	3.84	0.436781	s^2	0.00299	-4.88747	0.15644	0.7986	1E-39	1.000
	120	K _B	9.2571	3.789	3.84	0.002649	v_i	2	-4.11392	0.08864			
	116			2.680	2.65	0.000891	P(M _i)	0.947	-2.91003	0.03670			
	109			5.174	5.28	0.011193	$[G_{i,n}^T G_{i,n}]$	2.9537	-5.61861	0.13078			
	105			5.643	5.92	0.076609			-6.12791	0.22503			
						SC							0.528125
modelo 3	106	k		4.594	3.84	0.569051	s^2	0.00299	-3.98021	0.36351	0.4814	2E-67	0.000
	120	K _A	1.1543	3.974	3.84	0.018047	v_i	2	-3.44308	0.27049			
	116		5.9391	2.843	2.65	0.037299	P(M _i)	0.053	-2.46308	0.16436			
	109			5.133	5.28	0.021715	$[G_{i,n}^T G_{i,n}]$	5.5430	-4.44654	0.33178			
	105			5.426	5.95	0.243758			-4.70093	0.43542			
						SC							0.889873

En la tabla 4.3.6 el modelo 2 muestra una probabilidad de uno; que nos permite discriminar entre los dos modelos, cual es el mejor con los puntos experimentales (106, 120, 116, 109, 105).

6.- Aun cuando la discriminación se cumplió y se selecciono un modelo mejor, ¿Cómo sabemos que parámetros son los más adecuados? frecuentemente sería necesario obtener estimaciones más precisas de los parámetros que determinaron el procedimiento de la discriminación.

Utilizando la ecuación 3.7.1

$$\Delta = |G^T G|$$

Entonces al examinar la región de confianza para las estimaciones de parámetros. Si todavía es grande, se debe repetir el ciclo de procedimiento de estimación hasta obtener una precisión satisfactoria, para las estimaciones de parámetros.

Para el modelo 2 utilizamos los siguientes puntos experimentales (106, 120, 116, 109, 105). Calculamos los parámetros del modelo por medio de la regresión lineal o no-lineal y derivamos el modelo 2 con respecto a cada parámetro del modelo (k , K_B)

$$G = \begin{bmatrix} \left(\frac{146.4049}{(146.4044 k)^2} (a_{106} + c_{106} K_B) \right) & \left(-\frac{c_{106}}{146.4049 k} \right) \\ \left(\frac{146.4049}{(146.4044 k)^2} (a_{120} + c_{120} K_B) \right) & \left(-\frac{c_{120}}{146.4049 k} \right) \\ \left(\frac{146.4049}{(146.4044 k)^2} (a_{116} + c_{116} K_B) \right) & \left(-\frac{c_{116}}{146.4049 k} \right) \\ \left(\frac{146.4049}{(146.4044 k)^2} (a_{109} + c_{109} K_B) \right) & \left(-\frac{c_{109}}{146.4049 k} \right) \\ \left(\frac{146.4049}{(146.4044 k)^2} (a_{105} + c_{105} K_B) \right) & \left(-\frac{c_{105}}{146.4049 k} \right) \end{bmatrix} \quad G = \begin{bmatrix} -4.82944 & 0.15582 \\ -4.07035 & 0.08829 \\ -2.88240 & 0.03655 \\ -5.55792 & 0.13026 \\ -6.05160 & 0.22413 \end{bmatrix}$$

$$G^T = \begin{bmatrix} \left(\frac{1464049}{(1464044k)^2} (a_{106} + c_{106} K_B) \right) & \left(\frac{1464049}{(1464044k)^2} (a_{120} + c_{120} K_B) \right) & \left(\frac{1464049}{(1464044k)^2} (a_{116} + c_{116} K_B) \right) & \left(\frac{1464049}{(1464044k)^2} (a_{109} + c_{109} K_B) \right) & \left(\frac{1464049}{(1464044k)^2} (a_{105} + c_{105} K_B) \right) \\ \left(-\frac{c_{106}}{1464049k} \right) & \left(-\frac{c_{120}}{1464049k} \right) & \left(-\frac{c_{116}}{1464049k} \right) & \left(-\frac{c_{109}}{1464049k} \right) & \left(-\frac{c_{105}}{1464049k} \right) \end{bmatrix}$$

$$G^T = \begin{bmatrix} -4.82944 & -4.07035 & -2.88240 & -5.55792 & -6.05160 \\ 0.15582 & 0.08829 & 0.03655 & 0.13026 & 0.22413 \end{bmatrix}$$

multiplicando las dos matrices $G^T G$ tenemos que:

$$G^T G = \begin{bmatrix} 115.7121 & -3.29769 \\ -3.29769 & 0.1006 \end{bmatrix} = 0.7681$$

Como queremos que el valor del determinante se maximice agregamos otro punto y repetimos el paso 6.

Tabla 4.3.7

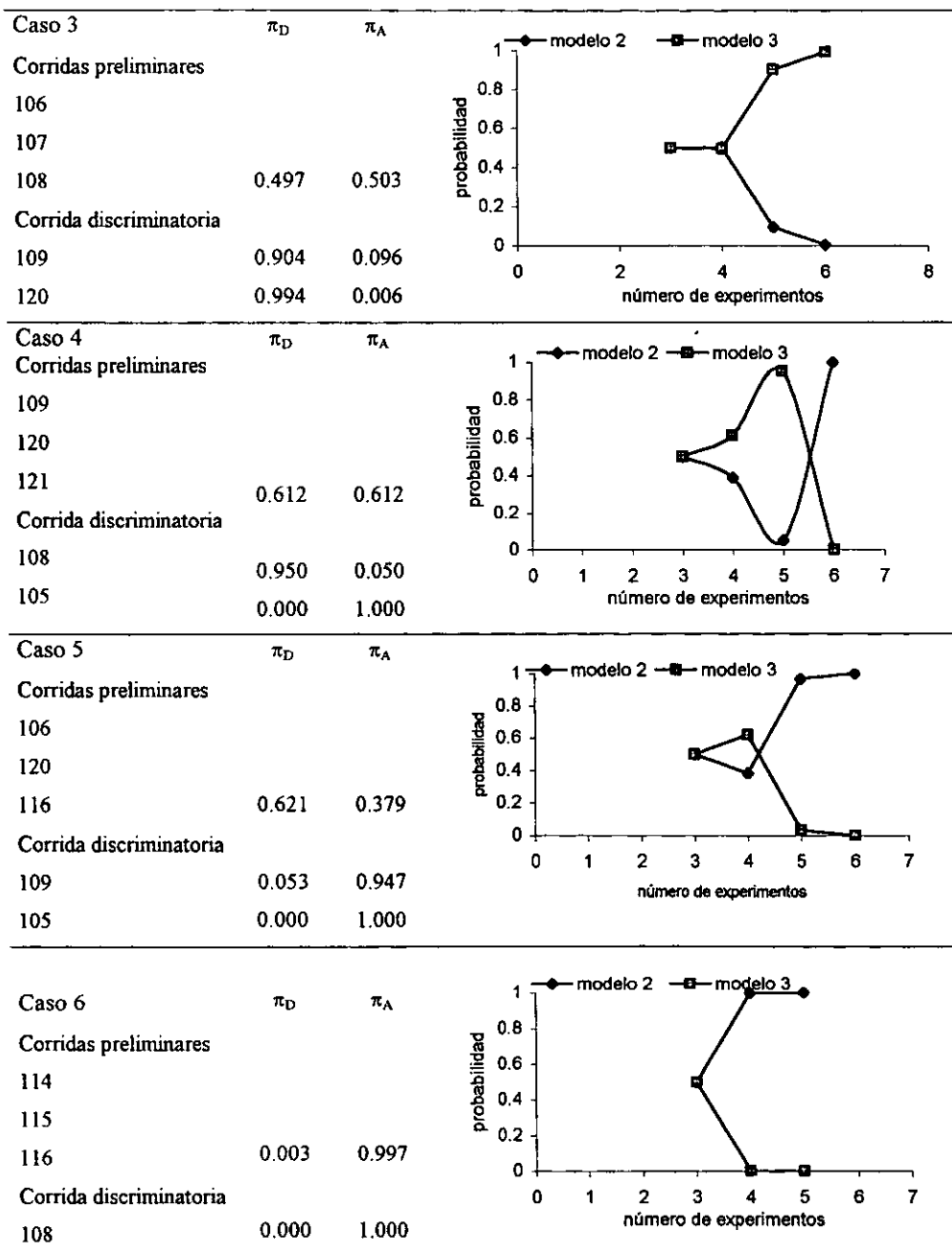
Corridas experimentales	k (g-mol/atm-cat.hr)	K_B (l/atm)	Suma de cuadrados residual del espacio tiempo (g-cat g-mol n-pentano/hr) ²	$ G^2G $ Valor determinante
106				
120				
116				
109				
105	0.92458	9.1430	0.52243	0.7681
114	0.95453	10.184	0.54412	1.3645
105	0.98554	11.475	0.59495	1.9081
114	0.99418	11.734	0.59613	2.7674

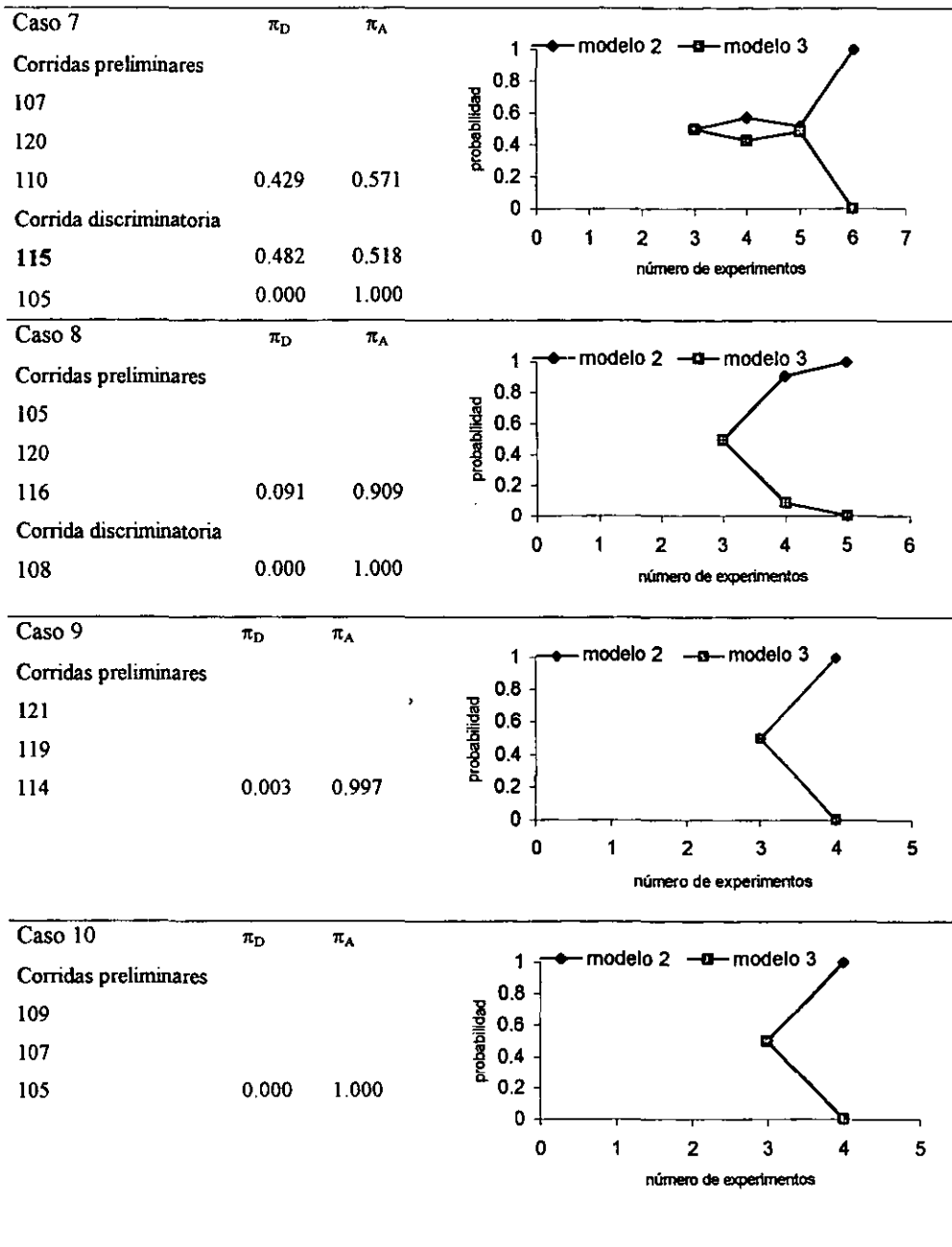
A continuación en la tabla 4.3.8 se muestra un resumen de los resultados obtenidos para la discriminación de los modelos de la isomerización de n-pentano para diez diferentes casos.

Tabla 4.3.8 Resultados de probabilidades para la discriminación de modelos.

Probabilidades posteriores		
Caso 1	π_D	π_A
Corridas preliminares		
108		
121		
111	0.484	0.516
Corrida discriminatoria		
105	0.000	1.000

Caso 2	π_D	π_A
Corridas preliminares		
106		
119		
109	0.994	0.006
Corrida discriminatoria		
120	1.000	0.000





En la tabla 4.3.8 se muestran 10 casos. Ellos corresponden a diez diferentes conjuntos de tres corridas preliminares escogidos dentro de la región de operabilidad. Se considera que al adicionar una o dos corridas discriminatorias son suficientes para la discriminación de los modelos. Por otro lado en dos casos de los diez la desorción fue favorecida para ser la etapa controlante. Algunos experimentos como 106, 109, 119, 120 parecen favorecer desorción. Un experimento subsiguiente puede cambiar la probabilidad en el sentido correcto como puede observarse en el caso 4. Una vez que la probabilidad posterior de un modelo ha alcanzado un valor de uno, la probabilidad no puede cambiar más. Con esto podemos discriminar entre los dos modelos teniendo que 8 casos favorecen al modelo 2 (etapa controlante la adsorción) por lo tanto en mejor modelo que representa los datos es el modelo 2. Aun cuando la discriminación se ha cumplido y el mejor modelo se ha seleccionado, se realiza el análisis secuencial para saber cuales son los parámetro más precisos. Como se muestra en la tabla 4.3.9.

Tabla 4.3.9 Resultados del análisis secuencial

Corridas experimentales	K (g-mol/atm-cat.hr)	K_B (l/atm)	Suma de cuadrados residual del espacio tiempo (g-catg-mol n-pentano/hr) ²	$ G'G $ Valor determinante
Caso 1				
108				
121				
111	0.7854	2.37595	0.02670	0.0072
105	0.9411	11.0099	0.04005	0.1865
114	1.0097	12.9928	0.06564	0.4996
105	1.0103	13.0251	0.06566	1.0092
114	1.0228	13.3846	0.06989	1.5582
Caso 2				
106				
120				
116	0.7966	2.12934	0.06307	0.3145
105	0.9651	10.1640	0.48992	0.3645
114	0.9769	10.4651	0.49103	0.9381
105	1.0038	11.9040	0.55759	1.3691
Caso 5				
106				
120				
116				
109				
105	0.92458	9.1430	0.52243	0.7681
114	0.95453	10.184	0.54412	1.3645
105	0.98554	11.475	0.59495	1.9081
114	0.99418	11.734	0.59613	2.7674

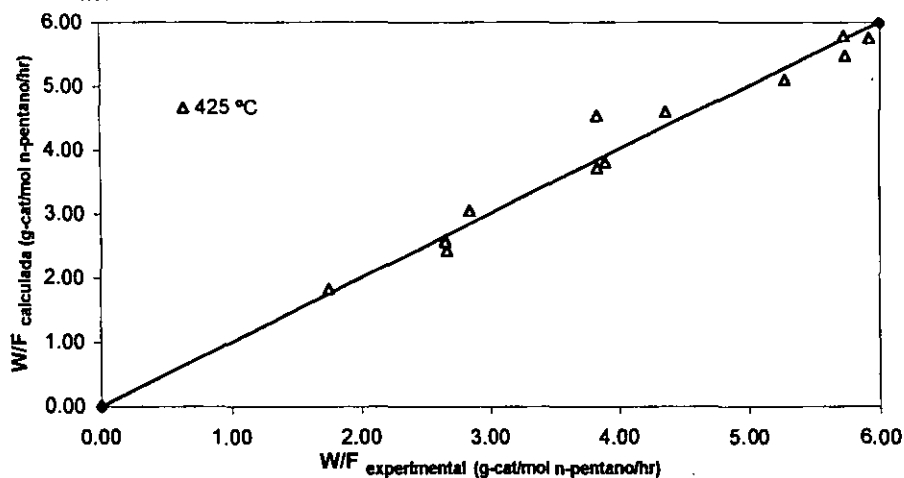
Como se ilustra en la tabla anterior sólo se considera la adsorción como etapa controlante del modelo, ecuación. 4.3.1.9. Para obtener estimaciones preliminares de los dos parámetros de la ecuación. 4.3.1.9 se utilizan algunas corridas de las trece observaciones reportadas en tabla 4.3.1. Esta opción se hizo de una manera algo arbitraria en un esfuerzo por estudiar la sensibilidad del diseño experimental ambas condiciones de corridas preliminares y las estimaciones del parámetro. Las estimaciones de parámetros obtenidas utilizando el criterio de estimación se muestran en la tabla 4.3.9. Es interesante notar que en la tabla 4.3.9 el diseño de experimentos siempre se cae con cualquiera de las dos corridas, 105 y 114, ambos son límites de la región de operabilidad. El diseño parece ser riguroso en la opción de las corridas preliminares y por consiguiente a las estimaciones de los parámetros. Sólo aproximadamente tres experimentos del diseño bastan para reducir el intervalo de confianza para todos los trece experimentos. El intervalo de confianza experimentado en el caso 1 después de adicionar un punto el experimento es pobre, debido a las corridas preliminares. En el caso 3 las corridas preliminares son aquéllas usadas en el procedimiento de la discriminación. Para la estimación óptima sólo bastó con adicionar dos corridas, 105 y 114.

Ahora comparando las estimaciones de los parámetros utilizando todas las corridas experimentales y los parámetros obtenidos por el método secuencial (tabla 4.3.10), aplicando la desviación estándar a ambas estimaciones y graficando W/F_{exp} vs W/F_{ajus} . La gráfica 4.3.1 representa los datos utilizando los parámetros obtenidos en el modelo secuencial, estos valores caen muy cerca de la diagonal que representa el mejor ajuste, por lo tanto podemos decir que tenemos una buena representación de datos experimentales. Para la gráfica 4.3.2. se utilizaron los parámetros obtenidos con todas las corridas experimentales y como en la gráfica anterior obtenemos una distribución casi igual.

Tabla 4.3.10 Estimación de parámetros para la isomerización de n-pentano

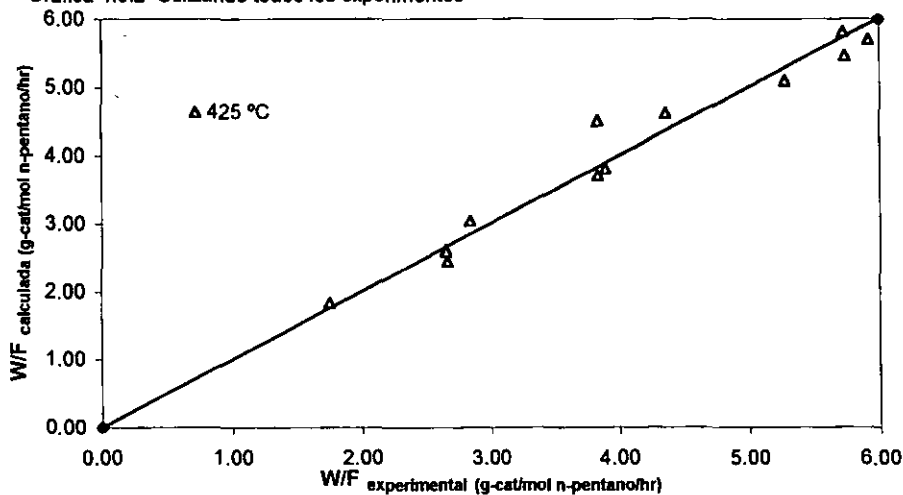
Modelo	Parámetros	Número de experimentos	S
II	$\frac{W}{F} = -\frac{1}{kA} \frac{K + \eta}{K\eta} (a + cK_B)$	k = 0.9773	0.2578611
		K _B = 11.0554	
		k = 0.99418	0.2587762
		K _B = 11.734	

Gráfica 4.3.1 Diseño secuencial



$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NPE} (W/F_{ajus} - W/F_{exp})^2}{n-1}} = 0.25877 \text{ (g-cat/mol n-pentano/hr)}$$

Gráfica 4.3.2 Utilizando todos los experimentos



$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NPE} (W/F_{ajus} - W/F_{exp})^2}{n-1}} = 0.25786 \text{ (g-cat/mol n-pentano/hr)}$$

CONCLUSIONES

En la parte experimental de la investigación cinética muchas precauciones son llevadas a cabo pero algunas pueden ser contradictorias al no tener bien claro un fenómeno físico o químico, el análisis cinético llega a ser muy tedioso e involucra muchos parámetros para llegar a los resultados.

La metodología de análisis cinético que se ilustra en esta tesis es simple pero tiene extensos exámenes estadísticos. En el primer ejemplo de fosgeno se muestran algunos mecanismos de reacción que se llegan a tener con una reacción sencilla y el procedimiento para estimar los parámetros cinéticos de dicho mecanismo. En este caso, el mecanismo más adecuado es el que controla la reacción de superficie (mecanismo IV) ya que tiene todos sus parámetros positivos por lo que se realizó un ajuste con todas las temperaturas por medio de la ecuación de Arrhenius obteniendo una desviación estándar para el modelo de 0.000397, con este ejemplo se trata de explicar el desarrollo del mecanismo y la estimación de parámetros por mínimos cuadrados. En el segundo ejemplo de isomerización de n-buteno se aplican el método de *Levenberg-Marquardt* para la obtención de los parámetros y los métodos estadísticos para la discriminación de los modelos (cuando se tienen más de dos modelos con parámetros positivos) por lo que se aplica la prueba *t-student* y F que arroja el resultado de que el modelo I y IV pasan las dos pruebas. Sin embargo para poder discriminar entre estos dos modelos se opta por realizar el ajuste a todas las temperaturas por medio de la ecuación de Arrhenius para ambos modelos y comparar las desviaciones estándar de ambos. El modelo I obtiene una desviación estándar de 2.8918E-05 y el modelo IV de 2.70416E-05 que son valores muy similares, ambos modelos tienen la misma etapa controlante que es la adsorción, por lo tanto el mejor modelo que representa los datos experimentales es el modelo IV. Para poder discriminar más objetivamente entre estos dos modelos se puede realizar el método secuencial. Esta prueba es aplicada al ejemplo de isomerización de n-pentano, donde se utilizan dos mecanismos para discriminar, ambos pasan la prueba *t-student* y F por lo tanto se le aplica el método secuencial que permite discriminar entre estos dos modelos dando como resultado que el mejor modelo es el II. Es importante resaltar que al aplicar el método secuencial no necesariamente se tienen que utilizar todas las corridas experimentales. Este método permite discriminar entre dos modelos, para la isomerización de n-pentano, con tan solo 3 corridas preliminares y dos

corridas discriminatorias junto con el diseño secuencial obtenemos los parámetros óptimos de acuerdo con Box y colaboradores. Al comparar los parámetros obtenidos con el diseño secuencial y los obtenidos utilizando todas las corridas experimentales obtenemos una desviación estándar por el diseño secuencial de 0.258776 y por el otro de 0.257861 que es una buena estimación. Una de las desventajas del método secuencial es que para cada corrida experimental que se le adicione a las anteriores se tiene que repetir todo el algoritmo de cálculo.

En conclusión, el método secuencial para el diseño de un programa experimental permite una discriminación acertada, una estimación de parámetros óptima y ahorra sustancialmente esfuerzos experimentales comparables, con respecto a los procedimientos clásicos. Los métodos citados en esta tesis son de gran importancia especialmente para la experimentación en planta piloto, cuyo número de experimentos es limitado.

RECOMENDACIONES.

Una recomendación que se hace de esta tesis es continuar el estudio para reacciones múltiples y realizar corridas experimentales en un reactor experimental tubular ya sea diferencial o integral para poder aplicar la metodología antes planteada en esta tesis.

BIBLIOGRAFÍA

- **Aris, R.**, *Análisis de reactores*, Editorial Alhambra, Madrid, 1973.
- **Boudart, M.**, *Cinética de procesos químicos*, Editorial Alhambra, Madrid, 1974.
- **Box, P. Hunter, G. William, G.**, *Statistics for experimenters*. Editorial Wiley International, E.U., 1989
- **Carberry, J. J.**, *Chemical and catalytic reaction engineering*, McGraw-Hill, New York, 1976.
- **Draper, N. R. Smith, H.**, *Applied Regression Analysis*. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- **Doraiswamy L.K., Sharma M.**, *Heterogeneous Reactions Analysis Examples and Reactor Desing.*, Ed. John Wiley & Sons. New York. 1984.
- **Erhard, G. Chistoffel.**, *Laboratory studies of heterogeneous catalysis processes*, Editorial Elsevier Amsterdam, 1989.
- **Fogler, Scott, H.** *Elements of chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, E.U., 1992.
- **Froment, G. F. Bischoff, K. B.**, *Chemical Reactor Analysis and Design*. Editorial Wiley International, E.U., 1990.
- **Gordon, M. Harris**, *Cinética Química*, Ed. Reverté, España, 1973
- **Holguín Quiñones F. y Hayashi Martínez L.**, *Estadística: Elementos de muestreo y correlación*. Ed. Diana. México 1993
- **John, B. Butt.**, *Reaction kinetics and reactor design*, Editorial Prentice-Hall E.U., 1988.
- **Himmenblau, D. M.**, *Process analysis by statistical Methods*, Editorial John Wiley&Sus,inc E.U., 1970.
- **Laidler, K. J.**, *Cinética de reacciones*. , 2ª ed., Editorial Alhambra, Madrid, 1971.
- **Levenspiel, O.**, *Ingeniería de las reacciones químicas*, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1974.
- **Levenspiel, O.**, *El omnilibro de los reactores químicos*, Editorial Reverté, Barcelona, 1986.
- **Mark, G. While**, *Hererogeneous Catálisis*, Ed. Prentice Hall, E.U., 1990

- **Mongomery, Douglas, C.,** *Diseño y Analisis de Experimentos*. Ed. Wiley International, E.U., 1991.
- **Orhan, Tarhan,** *Catalytic Reactor Design* Ed. McGraw-Hill, E.U., 1983.
- **Perry, R.H. y Chilton, C.H.,** *Manual del Ingeniero Quimico*, 7ª ed., Editorial McGraw-Hill, New York, 1992.
- **Satterfield, C. N.,** *Heterogeneous Catalysis in practice*, Editorial McGraw-Hill, New York, 1980.
- **Satterfield, C. N.,** *Mass transfer in heterogeneous catalysis*, M.I.T. Press, Cambridge, 1970.
- **Smith, J. M.,** *Ingenieria de la cinética química*, 3ª ed., Compañía Editorial Continental, S.A., México, 1986.
- **Tarhan, M. Orhan.,** *Catalytic Reactor Design* Editorial McGraw-Hill, E.U., 1983.

Artículos:

- **Alfred, A. Susu, and Dominic, O. Onukwuli,** *Chem. Eng. Technol.* 22, 149 (1999)
- **Shah, M. J. and Burton, D.,** *Industrial and Engineering Chemistry*. 15,10 18 (1965)
- **Brunauer, S., Emmett, P. H. Y Teller E.,** *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 309 (1938)
- **Box, G.E.P. and Hill, W. J.** *Technometrics*, 4, 30, (1967)
- **Box, G.E.P and Lucas, H.L.,** *Biometrika* 46. 77. (1959)
- **Box, G.E.P and Hunter, W.G.,** *Proc. IBM Scientific Computing Symo. In Statistics*, 113. (1965)
- **Carr, L. Norman,** *Industrial and Engineering Chemistry* 52, 5, 391 (1960)
- **Carberry, J.J.** *Ind Eng Chem.* 56, (11), 39 1964
- **Choudhary, V. R and Doraiswamy, L.K.,** *Ind. Eng. Chem. Process Develop* 14, 227 (1975)
- **Froment, G.F.,** *AIChE Journal* 21, 6, 1041 (1978)
- **Froment, G.F. and Mezaki, Reiji,** *Chem. Eng. Science.* 25, 293 (1970)
- **Fulton, James, W.,** *Chem. Eng.* 13, 10, 71 (1986)
- **Housten, L. and Froment, G.F.,** *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 10, 2, 280 (1971)

- **Hougen, O.A. and Watson, K. M.**, *Ind. Ing. Chem* 4, 529, (1943).
- **Kittell, J. R.**, *Advance in Chemical Engineering* 8, 97, (1970)
- **Kittrell, J. R. and Erjavec, J.**, *I&EC Process Design and Developent* 7,3, 321, (1968)
- **Kittrell, J. R. and Mezaki, Reiji**, *A.Ich.E. Journal*. 13, 2, 389, (1967)
- **Noriaki, Warkao, and Smith, J. M.** *I&EC Fundamental*, 3,2 123, (1964)
- **Potter, Charles, and Baron, Seymour.**, *Chem. Eng. Process.* 47, 9, 473 (1951)
- **Ragnavan, N. S. and Doraiswamy, L.K.**, *Journal of Catalysis* 48, 21,34 (1977)
- **Ramaswamy V. And Doraiswamy L.K** *National Chemical Laboratory, Poona* (1973)
- **Taylor, H S.**, *Proc. Roy Soc. (London)*, A 108,105 (1925)
- **Tajbal, D.G. , Simons J.B. And Carberry J.J** *Ind. Eng. Chem. Fund.* 19, 371, (1966)
- **Yang, K. H. and Hougen O.A.**, *Chem. Engineering Progress* 46, 3, 146 (1950)