



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**Aplicación de un diseño de
Superficie Respuesta de tipo Box-
Behnken en la Deshidrogenación
Oxidativa de Etano a Etileno y Ácido
Acético.**

TESIS

QUE PARA OBTENER TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
ANDRES REYES GARCÍA

ASESOR:
DR. ROBERTO QUINTANA SOLÓRZANO

CO-ASESOR:
I.Q. ISMAEL NÚÑEZ BARRÓN



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN

DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.



UNAM
DEPARTAMENTO
DE TITULACIÓN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **Tesis y Examen Profesional.**

Aplicación de un diseño de Superficie Respuesta de tipo Box-Behnken en la Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno y Ácido Acético.

Que presenta el pasante: **Andres Reyes García**
Con número de cuenta: **314064334** para obtener el título de: **Ingeniero Químico**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 17 de Enero de 2024.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
VOCAL	M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
SECRETARIO	I.Q. Ismael Núñez Barrón	
1er. SUPLENTE	Dr. Arturo Ortega Díaz	
2do. SUPLENTE	Dr. Juan José Sánchez Romero	

NOTA: Los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional.
En caso de que algún miembro del jurado no pueda asistir al examen profesional deberá dar aviso por anticipado al departamento.

Dedicatorias

A mi familia dedico esta tesis, con estas páginas cumplimos el sueño de mamá y papá.

A mis padres: por todas sus horas de esfuerzo y trabajo que dedicaron para que todos sus hijos fueran profesionistas.

A mi padre Ángel:

Por enseñarme el valor del trabajo, que la huella que dejamos en el mundo se construye con el trabajo que realizamos día a día, y que no basta con terminar las tareas en turno, porque mientras tengamos luz de día podemos seguir haciendo grandes cosas.

A mi madre Eva:

Por darme el regalo de la vida y las bases para vivirla como un hombre de bien, por sus cuidados cuando me encontraba enfermo o pasaba malos tiempos, por demostrarme que la atención y cariño de una madre es la mejor medicina para volver a ponernos de pie.

A mis hermanos por darme el mejor consejo de mi formación académica que sito en sus palabras “Escoge una carrera en la que seas bueno y que te guste”.

A mi hermano Ángel:

Por su apoyo y consejo de hermano mayor, por hacerme saber que por más conocimiento que adquirimos nunca tendremos la razón absoluta, por compartirme parte de su mundo en el trabajo y dejarme observar que, aunque se llame trabajo este también se disfruta.

A mi hermano Ricardo:

Por ser el primer amigo adulto que tuve, por comprender al adolescente que alguna vez fui, y que gracias a su consejo disfruté a un más la vida académica, por enseñarme que la pasión de estudiar lo que nos gusta no es impedimento para tener una buena vida laboral.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por albergarme como estudiante en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, lugar que fue mi segunda casa durante muchos años y que me permitió adquirir el conocimiento para convertirme en profesionista, así como permitir me aprender de grandes profesores, en especial del I.Q. Ismael Núñez quien fungió como mi co-asesor en este trabajo de tesis, que además de ser un gran profesor inspira a sus estudiantes a seguir sobresaliendo siempre deseando el mejor de los éxitos. Agradezco también a mis amigos de la carrera: Uriel Armando Castañeda, Héctor Giovani Luna, Bryan Sanchez, Vanessa Vega, Soledad Urquiza (Solecito) y José Emmanuel (Chema), porque esta carrera demanda trabajar en equipo y juntos fuimos el mejor de los equipos.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por permitirme hacer uso de sus instalaciones y expandir mi conocimiento, así como permitirme conocer a grandes profesionistas como el I.Q. José Manuel Limón, el primer amigo que hice en la vida profesionista, y a la Mtra. Andrea Rodríguez quien me apoyo en la etapa experimental del presente trabajo.

Agradezco especialmente al Dr. Roberto Quintana Solórzano, asesor principal y autor intelectual de la idea de este trabajo de tesis, por permitirme ser uno más de sus alumnos y compartir su invaluable conocimiento y profesionalismo conmigo, por su tiempo y esfuerzo dedicado a este trabajo, así como por enseñarme que la diferencia entre un buen trabajo y un trabajo excelente son tan solo unos minutos más de trabajo. Muchas gracias Doctor porque sin usted este trabajo de tesis no hubiera sido posible.

Agradezco también a la familia Reyes Ramírez por estar siempre en los momentos importantes con mi familia, en especial a mis padrinos Albina Ramírez y Mario Reyes por siempre tenerme presente como uno más de sus hijos.

Por último, quiero agradecer a mi pareja Kiara Samantha Licea Herrera por estar en esta etapa de mi vida, porque no hay mejor compañera para este viaje, que me enseñó que con la persona indicada la vida se disfruta el doble, y que sobre todo me enseñó a querer y ser querido.

A todos muchas gracias.

ÍNDICE GENERAL

Índice general	I
Lista de tablas	III
Lista de figuras	VII
Resumen	XII
Objetivos	XVII

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES..... 1-1

1.1	Resumen del capítulo	1-1
1.2	Gas natural.....	1-2
1.3	Gas de esquisto o tipo shale.....	1-10
1.4	Etileno.....	1-13
1.5	Procesos de producción de etileno	1-15
1.5.1	Desintegración térmica con vapor	1-15
1.5.2	Desintegración catalítica fluidizada (FCC)	1-17
1.5.3	Conversión de metanol a olefinas.....	1-19
1.5.4	Deshidrogenación directa de etano.....	1-20
1.5.5	Deshidrogenación oxidativa de etano a etileno (ODH-E).....	1-22
1.6	Ácido acético	1-27
1.7	Procesos de producción de ácido acético.	1-28
1.7.1	Carbonilación de Metanol	1-28
1.7.2	Oxidación de acetaldehído	1-30
1.7.3	Oxidación de hidrocarburos	1-31
1.7.4	Proceso de ODH-E para producir ácido acético (ODH-EAA).....	1-33
1.8	Metodología de superficie respuesta (MSR)	1-34
1.8.1	Diseños experimentales para ajustar superficies de respuesta	1-35
1.8.2	Diseño de Composición Central (CCD).....	1-37
1.8.3	Diseño Box-Behnken (BBD).....	1-37
1.9	Referencias bibliográficas	1-39

CAPÍTULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 2-1

2.1	Resumen del capítulo	2-1
2.2	Síntesis y Activación del catalizador del tipo MoVSbOx.....	2-2
2.3	Unidad de Micro-Reacción para la <i>ODH-E</i>	2-4
2.3.1	Alimentación de reactivos	2-7
2.3.2	Reacción	2-8
2.3.3	Análisis cromatográfico.....	2-11
2.4	Calibración de medidores de temperatura y flujo.....	2-16
2.5	Calibración del Cromatógrafo de Gases (<i>GC</i>).....	2-18
2.6	Balance de masa global y elemental base carbono.....	2-25
2.6.1	Flujo por componente y total alimentado al reactor	2-26
2.6.2	Flujo por componente y total a la salida del reactor.....	2-28

2.6.3	Flujo elemental (e.g., base carbono) a la entrada y la salida del reactor	2-30
2.7	Respuestas de desempeño catalítico en la <i>ODH-E</i>	2-31
2.7.1	Conversión.....	2-31
2.7.1	Rendimiento a productos.....	2-32
2.7.2	Selectividad a productos.....	2-32
2.7.3	Rendimiento de espacio - tiempo (STY) o eficiencia	2-33
2.7.4	Calor de reacción.....	2-34
2.8	Referencias bibliográficas	2-36

CAPÍTULO 3. DISEÑO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA TIPO BOX-BEHNKEN..... 3-1

3.1	Resumen del capítulo	3-1
3.2	Resultados experimentales	3-2
3.3	Valoración gráfica preliminar de efectos e interacciones del <i>BBD</i>	3-6
3.3.1	Gráficos de efectos principales.....	3-6
3.3.2	Gráficos de interacciones binarias.....	3-12
3.4	Análisis estadístico del <i>BBD</i>	3-18
3.4.1	Ajuste de los Datos con Modelo de Regresión Completo.....	3-18
3.4.2	Análisis de varianza o ANOVA	3-22
3.4.3	Estimados de los efectos e interacciones con intervalos de confianza.....	3-32
3.4.4	Diagramas de Pareto de efectos normalizados	3-39
3.5	Superficies de Respuesta con Gráficos de Contorno.....	3-41
3.5.1	Modelo de Regresión Reducido	3-41
3.5.2	Análisis de las Superficies de Respuesta.....	3-46
3.6	Referencias bibliográficas	3-54

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES..... 4-1

APÉNDICE A..... A-1

APÉNDICE B..... B-1

APÉNDICE C..... C-1

APÉNDICE D..... D-1

LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1 Composición típica e intervalos de composición del gas natural en % mol. Información tomada de la referencia [2].	1-3
Tabla 1-2. Producción nacional de gas seco en México (PEMEX) en MMpcd (millones de pies cúbicos por día) entre 2016 y 2022. Información tomada de la ref. [6].	1-5
Tabla 1-3. Principales países con más reservas recuperables de gas natural en tpc (trillones de pies cúbicos) del año 2020. Adaptada de la ref. [9].	1-9
Tabla 1-4. Principales países consumidores de gas natural en tpc (billones de pies cúbicos) del año 2020. Adaptada de la ref. [9].	1-9
Tabla 1-5. Reservas mundiales recuperables de gas tipo <i>shale</i> en tcp (trillones de pies cúbicos). Adaptada de la ref. [12].	1-12
Tabla 1-6. Rendimiento comparativo a productos en el proceso de <i>SC</i> con diferentes materias primas en % masa. Modificada de la ref. [25].	1-16
Tabla 1-7. Rendimientos reportados de catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etano. Información tomada de la ref. [22].	1-24
Tabla 1-8. Productos por vía de oxidación de hidrocarburos de diferente naturaleza en % mol. Modificada de la referencia [41].	1-32
Tabla 1-9. Resultados de selectividad a etano y ácido acético en la <i>DHO-EAA</i> sobre un catalizador de MoVNbOPd soportado en TiO ₂ . Información tomada de la ref. [35].	1-34
Tabla 1-10. Número de experimentos requeridos para aplicar los diseños Box-Behnken y de Composición Central en función del número de factores (k).	1-39
Tabla 2-1. Características de la Unidad de Micro-Reacción para <i>ODH-E</i> . Información Tomada de la referencia [4].	2-5
Tabla 2-2. Identificadores e intervalos de flujo de los gases de proceso de la Unidad de Micro-Reacción para <i>ODH-E</i> . Información tomada de las refs.[4]-[6].	2-7
Tabla 2-3. Condiciones del método cromatográfico implementado para el análisis en línea del <i>bypass</i> y el efluente del reactor en la unidad de micro-reacción. Información tomada de la referencia [4].	2-13
Tabla 2-4. Relaciones de obtenidas de la calibración para el cálculo de los flujos volumétricos reales a partir del valor de <i>SP</i> medido para Etano, O ₂ , Aire y N ₂ .	2-17
Tabla 2-5. Composición certificada del estándar primario empleado para la calibración de los detectores <i>TCD</i> y <i>FID</i> del <i>GC</i> .	2-19
Tabla 2-6. Áreas cromatográficas por componente para 5 inyecciones repetidas efectuadas con estándar primario y su coeficiente de variación (<i>CV</i>) asociado.	2-21
Tabla 2-7. Composición molar de tres estándares secundarios utilizados para determinar los factores de calibración del <i>GC</i> para el ácido acético. Tomada de la ref [8].	2-22

Tabla 2-8. Factores de respuesta cromatográficos relativos ($CF_{i,R}$) referidos al etano de las diferentes especies de la <i>ODH-E</i> , determinados en los detectores <i>FID</i> y <i>TCD</i> del <i>GC</i>	2-25
Tabla 2-9. Entalpías estándar de formación estándar a 298 K de las diferentes especies en fase gaseosa en la reacción de <i>ODH-E</i> tomados de la ref. [7].....	1-36
Tabla 3-1. Niveles operativos de los factores W, R, T y P para el <i>DoE</i> del tipo <i>BBD</i>	3-2
Tabla 3-2. Matriz experimental detallada que incluye niveles y condiciones específicas para los factores del <i>BBD</i> aplicado en la reacción de <i>ODH-E</i>	3-4
Tabla 3-3. Sumario de los resultados experimentales de la matriz del <i>BBD</i> presentada en la Tabla 3-2 para las diferentes respuestas catalíticas medidas en la <i>ODH-E</i>	3-5
Tabla 3-4. Modelos de regresión completos para predecir el valor de las respuestas $X_{C_2H_6}$, $S_{C_2=}$, S_{AAc} , S_{CO} y STY a partir de las variables W, R, Ty P del <i>BBD</i> en la reacción de <i>ODH-E</i> . En todos los casos $F_{crit.}$ es de 2.48 al 95 % de probabilidad.	3-20
Tabla 3-5. Resumen del análisis ANOVA del <i>BBD</i> para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de <i>ODH-E</i>	3-27
Tabla 3-6. Resumen del análisis ANOVA del <i>BBD</i> para la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la reacción de <i>ODH-E</i>	3-28
Tabla 3-7. Resumen del análisis ANOVA del <i>BBD</i> para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	3-29
Tabla 3-8. Resumen del análisis ANOVA del <i>BBD</i> para la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	3-30
Tabla 3-9. Resumen del análisis ANOVA del <i>BBD</i> para la productividad (STY) en la reacción de <i>ODH-E</i>	3-31
Tabla 3-10. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el <i>BBD</i> para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la <i>ODH-E</i>	3-34
Tabla 3-11. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el <i>BBD</i> para la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la <i>ODH-E</i>	3-35
Tabla 3-12. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el <i>BBD</i> para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la <i>ODH-E</i>	3-36
Tabla 3-13. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el <i>BBD</i> para la selectividad a CO (S_{CO}) en la <i>ODH-E</i>	3-37
Tabla 3-14. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el <i>BBD</i> para la productividad (o STY) en la <i>ODH-E</i>	3-38
Tabla 3-15. Modelos de regresión reducidos para calcular las respuestas $X_{C_2H_6}$, $S_{C_2=}$, S_{AAc} , S_{CO} y STY a partir de las variables W, R, Ty P en la reacción de <i>ODH-E</i>	3-42
Tabla 3-16. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la productividad o STY en la reacción de <i>ODH-E</i>	3-45
Tabla 3-17. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la productividad o STY en la <i>ODH-E</i>	3-45

Tabla 4-1. Resumen de la relevancia estadística de los diferentes tratamientos incorporados en <i>BBD</i> sobre las diversas respuestas catalíticas investigadas en la <i>ODH-E</i> (*).	4-3
Tabla A-1. Modelo de regresión completo para predecir el valor de la respuesta X_{O_2} a partir de las variables W, R, Ty P del <i>BBD</i> en la reacción de <i>ODH-E</i>	A-2
Tabla A-2. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el <i>BBD</i> para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la <i>ODH-E</i>	A-3
Tabla A-3. Resumen del análisis ANOVA del <i>BBD</i> para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	A-4
Tabla A-4. Modelo de regresión reducido para calcular la respuesta X_{O_2} a partir de las variables W, R, T y P en la reacción de <i>ODH-E</i>	A-5
Tabla B-1. Modelo de regresión completo para predecir el valor de la respuesta S_{CO_2} a partir de las variables W, R, Ty P del <i>BBD</i> en la reacción de <i>ODH-E</i>	B-2
Tabla B-2. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el <i>BBD</i> para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la <i>ODH-E</i>	B-3
Tabla B-3. Resumen del análisis ANOVA del <i>BBD</i> para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	B-4
Tabla B-4. Modelo de regresión reducido para calcular la respuesta S_{CO_2} a partir de las variables W, R, Ty P en la reacción de <i>ODH-E</i>	B-5
Tabla C-1. Modelo de regresión completo para predecir el valor de la respuesta $ Q_{Rx} $ a partir de las variables W, R, Ty P del <i>BBD</i> en la reacción de <i>ODH-E</i>	C-2
Tabla C-2. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el <i>BBD</i> para el calor de reacción ($ Q_{Rx} $) en la reacción de <i>ODH-E</i>	C-3
Tabla C-3. Resumen del análisis ANOVA del diseño <i>BBD</i> para el calor de reacción ($ Q_{Rx} $) en la reacción de <i>ODH-E</i>	C-4
Tabla C-4. Modelo de regresión reducido para calcular la respuesta $ Q_{Rx} $ a partir de las variables W, R, Ty P en la reacción de <i>ODH-E</i>	C-5
Tabla D-1. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de <i>ODH-E</i>	D-1
Tabla D-2. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la <i>ODH-E</i>	D-2
Tabla D-3. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	D-2

Tabla D-4. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	D-3
Tabla D-5. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la reacción de <i>ODH-E</i>	D-3
Tabla D-6. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la <i>ODH-E</i>	D-4
Tabla D-7. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	D-4
Tabla D-8. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la <i>ODH-E</i>	D-5
Tabla D-9. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	D-5
Tabla D-10. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la selectividad a CO (S_{CO}) en la <i>ODH-E</i>	D-6
Tabla D-11. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	D-6
Tabla D-12. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	D-7
Tabla D-13. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para el calor de reacción ($ Q_{Rx} $) en la reacción de <i>ODH-E</i>	D-8
Tabla D-14. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del <i>BBD</i> para el calor de reacción ($ Q_{Rx} $) en la reacción de <i>ODH-E</i>	D-9

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Componentes y derivados hidrocarburos del gas natural seco y gases líquidos de petróleo. Adaptado de la ref. [5].	1-3
Figura 1-2. Diagrama típico de las rutas de producción y procesamiento de gas natural. En amarillo la ruta a etileno. Modificado de la ref. [1].	1-5
Figura 1-3. Producción de GN convencional por componentes en México (en MMpcd) entre 2016 y 2022. Información adaptada de la ref. [7].	1-6
Figura 1-4. Producción, importación y consumo de gas seco en México (MMpcd) de 1998 a 2022. Adaptada de la ref. [6].	1-7
Figura 1-5. Comportamiento de precios combustibles en dólares estadounidenses por millón de BTU (USD/MMBTU) de 2020 a 2022. Adaptada de la ref. [6].	1-8
Figura 1-6. Ubicación geológica de fuentes de hidrocarburos y extracción de hidrocarburos por fracturación hidráulica. Tomada de la ref. [11].	1-10
Figura 1-7. Tipo de hidrocarburo de lutitas estudiado en diferentes zonas de México 2010. Tomada de la ref. [13].	1-12
Figura 1-8. Productos químicos derivados de etileno. Esquema modificado de la ref [17].	1-13
Figura 1-9. Consumo mundial de etileno y propileno en millones de toneladas (MMt) de 2010 a 2019. Adaptada de la ref. [22].	1-14
Figura 1-10. Diagrama típico para la desintegración térmica con vapor de una corriente de etano. Tomada de la ref [27].	1-17
Figura 1-11. Esquema simplificado del proceso convencional de FCC. Tomada de la ref [29].	1-18
Figura 1-12. Rendimiento de parafinas y olefinas a un nivel de conversión de 60 % en peso en la FCC con 10 % en peso de zeolita ZSM-5 relativo al inventario de catalizador principal. Tomada de la ref. [15].	1-19
Figura 1-13. Diagrama típico para la conversión de carbón a olefinas, pasando por la conversión de carbón a metanol y de metanol a olefinas con diferentes tecnologías. Tomada de la ref. [31].	1-20
Figura 1-14. (a) Constantes de equilibrio para la deshidrogenación de n-parafina a 500°C, y (b) temperaturas requeridas para lograr 10 y 40% de conversión de n-parafinas C ₂ -C ₁₅ a 1 atm. Tomadas de la ref. [32].	1-21
Figura 1-15. Diagrama simplificado de la deshidrogenación directa de etano. Adaptada de la ref. [34].	1-22
Figura 1-16. Rutas de reacción de la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno y coproducción de ácido acético. Tomada de la ref. [35].	1-23
Figura 1-17. Usos y aplicaciones del ácido acético. Figura adaptada de la ref. [40].	1-28
Figura 1-18. Diagrama de proceso de carbonilación de metanol. Tomado de la ref. [38].	1-29

Figura 1-19. Diagrama típico del proceso de oxidación de acetaldehído a ácido acético. Tomada de la referencia [43].	1-30
Figura 1-20. Diagrama típico del proceso de oxidación hidrocarburos en fase líquida (Butano) a ácido acético. Tomada de la ref.[44].	1-31
Figura 1-21. Conversión de C_2H_6 y selectividad de productos sobre un catalizador de tipo MV_o en función de la temperatura a espacio velocidad constante $\sim 200 \text{ min}^{-1}$ (Peso del catalizador = 0.2 g, $C_2/O_2 = 0.8$, $P = 14 \text{ bar}$). Tomada de la referencia [50].	1-33
Figura 1-22. Superficies de respuesta. (a) Modelo de primer orden, y b) c) d) Modelos de segundo orden con diferentes topologías. Tomada de la ref. [52].	1-35
Figura 1-23. Representación y construcción de un <i>CCD</i> para $k=2$ y $k=3$. Modificada de la ref. [52].	1-37
Figura 1-24. Representación de diseños de experimentos de tres factores $k=3$: (a) <i>CCD</i> centrado en las caras y b) <i>BBD</i> . Modificado de la ref. [53].	1-38
Figura 2-1. Esquema simplificado de las condiciones aplicadas en la activación del catalizador $MoVSbO_x$.	2-3
Figura 2-2. Patrón de DRX del catalizador $MoVSbO_x$ en su forma activada. Las reflexiones de las fases cristalinas identificadas han sido denotadas como (*) para la fase M1 y (+) para la fase M2. Tomado de la ref [1].	2-4
Figura 2-3. Diagrama simplificado de tubería e instrumentación (DTI) de la unidad de micro-reacción para la <i>ODH-E</i> del IMP.	2-6
Figura 2-4. Diagrama simplificado de la zona de reacción de la unidad de micro-reacción para la <i>ODH-E</i> del IMP.	2-9
Figura 2-5. Cromatogramas del análisis de la corriente de <i>by-pass</i> del reactor (a) detector <i>FID</i> , y (b) detector <i>TCD</i> .	2-14
Figura 2-6. Cromatogramas del análisis del efluente del reactor en reacción. (a) detector <i>FID</i> , y (b) detector <i>TCD</i> .	2-15
Figura 2-7. Cromatogramas típicos del estándar primario conteniendo hidrocarburos y gases permanentes: (a) canal del <i>FID</i> y (b) canal del <i>TCD</i> .	2-20
Figura 2-8. Cromatogramas de los detectores <i>FID</i> (1) y <i>TCD</i> (2), de las inyecciones de los estándares secundarios para determinar el factor cromatográfico del ácido acético. (a) Estándar 1, y (b) estándar 3. Tomados de la referencia [8].	2-23
Figura 2-9. Esquema representativo de las corrientes de entrada y salida al reactor incluyendo el estándar interno. F° y F representan los flujos molares de entrada y salida al reactor, respectivamente, y std_{int} al estándar interno. Adaptado de la referencia [5].	2-26
Figura 3-1. Gráficos de efectos principales de los factores W , R , T y P del <i>BBD</i> sobre la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-8
Figura 3-2. Gráficos de efectos principales de los factores W , R , T y P del <i>BBD</i> sobre la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-9

Figura 3-3. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del <i>BBD</i> sobre la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción <i>ODH-E</i> .	3-9
Figura 3-4. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del <i>BBD</i> sobre la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-11
Figura 3-5. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del <i>BBD</i> sobre la productividad (STY) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-11
Figura 3-6. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del <i>BBD</i> sobre la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-13
Figura 3-7. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del <i>BBD</i> sobre la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-14
Figura 3-8. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del <i>BBD</i> sobre la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-15
Figura 3-9. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del <i>BBD</i> sobre la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-16
Figura 3-10. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del <i>BBD</i> sobre la productividad o STY en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-17
Figura 3-11. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-21
Figura 3-12. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-21
Figura 3-13. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-21
Figura 3-14. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-22
Figura 3-15. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la productividad (STY) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-22
Figura 3-16. Diagramas de Pareto con $\alpha=0.05$ y $GL_{error}=14$ de los tratamientos para: (a) conversión de etano ($X_{C_2H_6}$), (b) selectividad a etileno ($S_{C_2=}$), (c) selectividad a ácido acético (S_{AAc}), (d) selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}), y (e) productividad (STY), en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-40
Figura 3-17. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión reducido para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-43
Figura 3-18. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión reducido para la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-43
Figura 3-19. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión reducido para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-43
Figura 3-20. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión reducido para la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-44
Figura 3-21. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión reducido para la productividad (STY) en la reacción de <i>ODH-E</i> .	3-44

Figura 3-22. SR con gráficos de contorno del <i>BBD</i> para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de <i>ODH-E</i> . a) <i>W</i> vs. <i>R</i> , b) <i>W</i> vs. <i>T</i> , c) <i>W</i> vs. <i>P</i> , d) <i>R</i> vs. <i>T</i> , e) <i>R</i> vs. <i>P</i> y f) <i>T</i> vs. <i>P</i> . Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{mol}$, $R=2.2 \text{ mol}/\text{mol}$, $T=317^\circ \text{ C}$, y $P=1.67 \text{ atm-abs}$	3-48
Figura 3-23. SR con gráficos de contorno del <i>BBD</i> para la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la reacción de <i>ODH-E</i> . a) <i>W</i> vs. <i>R</i> , b) <i>W</i> vs. <i>T</i> , c) <i>W</i> vs. <i>P</i> , d) <i>R</i> vs. <i>T</i> , e) <i>R</i> vs. <i>P</i> y f) <i>T</i> vs. <i>P</i> . Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{mol}$, $R=2.2 \text{ mol}/\text{mol}$, $T=317^\circ \text{ C}$, y $P=1.67 \text{ atm-abs}$	3-59
Figura 3-24. SR con gráficos de contorno del <i>BBD</i> para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción de <i>ODH-E</i> . a) <i>W</i> vs. <i>R</i> , b) <i>W</i> vs. <i>T</i> , c) <i>W</i> vs. <i>P</i> , d) <i>R</i> vs. <i>T</i> , e) <i>R</i> vs. <i>P</i> y f) <i>T</i> vs. <i>P</i> . Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{mol}$, $R=2.2 \text{ mol}/\text{mol}$, $T=317^\circ \text{ C}$, y $P=1.67 \text{ atm-abs}$	3-51
Figura 3-25. SR con gráficos de contorno del <i>BBD</i> para la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de <i>ODH-E</i> . a) <i>W</i> vs. <i>R</i> , b) <i>W</i> vs. <i>T</i> , c) <i>W</i> vs. <i>P</i> , d) <i>R</i> vs. <i>T</i> , e) <i>R</i> vs. <i>P</i> y f) <i>T</i> vs. <i>P</i> . Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{mol}$, $R=2.2 \text{ mol}/\text{mol}$, $T=317^\circ \text{ C}$, y $P=1.67 \text{ atm-abs}$	3-52
Figura 3-26. SR con gráficos de contorno del <i>BBD</i> para la productividad (<i>STY</i>) en la reacción de <i>ODH-E</i> . a) <i>W</i> vs. <i>R</i> , b) <i>W</i> vs. <i>T</i> , c) <i>W</i> vs. <i>P</i> , d) <i>R</i> vs. <i>T</i> , e) <i>R</i> vs. <i>P</i> y f) <i>T</i> vs. <i>P</i> . Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{mol}$, $R=2.2 \text{ mol}/\text{mol}$, $T=317^\circ \text{ C}$, y $P=1.67 \text{ atm-abs}$	3-53
Figura A-1. Gráficos de efectos principales de los factores <i>W</i> , <i>R</i> , <i>T</i> y <i>P</i> del <i>BBD</i> sobre la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	A-1
Figura A-2. Gráficos de interacciones binarias <i>W-R</i> , <i>W-T</i> , <i>W-P</i> , <i>R-T</i> , <i>R-P</i> y <i>T-P</i> del <i>BBD</i> sobre la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	A-2
Figura A-3. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	A-3
Figura A-4. Diagrama de Pareto ($\alpha=0.05$, $GL_{\text{error}}=14$) de los tratamientos del <i>BBD</i> para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	A-5
Figura A-5. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residual del modelo de regresión reducido para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	A-5
Figura A-6. SR con gráficos de contorno del <i>BBD</i> para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i> . a) <i>W</i> vs. <i>R</i> , b) <i>W</i> vs. <i>T</i> , c) <i>W</i> vs. <i>P</i> , d) <i>R</i> vs. <i>T</i> , e) <i>R</i> vs. <i>P</i> y f) <i>T</i> vs. <i>P</i> . Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{mol}$, $R=2.2 \text{ mol}/\text{mol}$, $T=317^\circ \text{ C}$, y $P=1.67 \text{ atm-abs}$	A-6
Figura B-1. Gráficos de efectos principales de los factores <i>W</i> , <i>R</i> , <i>T</i> y <i>P</i> del <i>BBD</i> sobre la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	B-1
Figura B-2. Gráficos de interacciones binarias <i>W-R</i> , <i>W-T</i> , <i>W-P</i> , <i>R-T</i> , <i>R-P</i> y <i>T-P</i> del <i>BBD</i> sobre la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de <i>ODH-E</i>	B-2

Figura B-3. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de *ODH-E*. B-3

Figura B-4. Diagrama de Pareto ($\alpha=0.05$, $GL_{error}=14$) de los tratamientos del *BBD* para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de *ODH-E*. B-5

Figura B-5. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residual del modelo de regresión reducido para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de *ODH-E*. B-5

Figura B-6. SR con gráficos de contorno del *BBD* para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de *ODH-E*. a) *W* vs. *R*, b) *W* vs. *T*, c) *W* vs. *P*, d) *R* vs. *T*, e) *R* vs. *P* y f) *T* vs. *P*. Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20 \text{ g}_{cat}h/mol$, $R=2.2 \text{ mol/mol}$, $T=317^\circ \text{ C}$, y $P=1.67 \text{ atm-abs}$ B-6

Figura C-1. Gráficos de efectos principales de los factores *W*, *R*, *T* y *P* del *BBD* sobre el calor de reacción ($|Q_{Rx}|$) en la reacción de *ODH-E*. Figura C-2. Gráficos de interacciones binarias *W-R*, *W-T*, *W-P*, *R-T*, *R-P* y *T-P* del *BBD* sobre el calor de reacción ($|Q_{Rx}|$) en la reacción de *ODH-E*. C-1

Figura C-3. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para el calor de reacción ($|Q_{Rx}|$) en la reacción de *ODH-E*. C-3

Figura C-4. Diagrama de Pareto ($\alpha=0.05$, $GL_{error}=14$) de los tratamientos del *BBD* para el calor de reacción ($|Q_{Rx}|$) en la reacción de *ODH-E*. C-5

Figura C-5. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residual del modelo de regresión reducido para el calor de reacción ($|Q_{Rx}|$) en la reacción de *ODH-E*. C-5

Figura C-6. SR con gráficos de contorno del *BBD* para el calor de reacción ($|Q_{Rx}|$) en la reacción de *ODH-E*. a) *W* vs. *R*, b) *W* vs. *T*, c) *W* vs. *P*, d) *R* vs. *T*, e) *R* vs. *P* y f) *T* vs. *P*. Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20 \text{ g}_{cat}h/mol$, $R=2.2 \text{ mol/mol}$, $T=317^\circ \text{ C}$, y $P=1.67 \text{ atm-abs}$ C-6

RESUMEN

El etileno es la olefina ligera de mayor importancia en la industria (petro)química debido a que es fundamental para la fabricación de una gran diversidad de productos intermediarios y finales destacando el polietileno, óxidos de etileno, etanol, PVC, etc. En 2021, la demanda mundial de etileno alcanzó los 225 millones de toneladas, y seguirá creciendo casi 3 % anual. A menudo, el etileno se utiliza como referencia en el desempeño de toda la industria (petro)química debido a que sus derivados son ampliamente usados en la industria del embalaje, transporte, electricidad, textil, construcción, alimentaria, médica, entre otras. A nivel molecular, la presencia de un doble enlace ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) le confiere al etileno una alta reactividad en diversas reacciones como por ejemplo la adición de halógenos, la oxidación (parcial), la hidratación, la polimerización, etc.

Tradicionalmente, los hidrocarburos contenidos en los diferentes cortes del petróleo crudo han sido empleados como materia prima para la síntesis de olefinas ligeras (etileno y propileno). En la actualidad, sin embargo, debido a su relativa alta disponibilidad en forma natural, los hidrocarburos ligeros, parafinas en particular, contenidos en corrientes de gas convencional (gas natural) y gas no convencional (gas tipo *Shale* o gas de esquisto) están siendo consideradas para la producción de estas olefinas. Dentro de las tecnologías disponibles a escala comercial para la producción de etileno destaca la desintegración térmica con vapor (*Steam Cracking - SC*) de fracciones de gas natural, nafta y gasóleo como un proceso que produce etileno como producto principal. El procesamiento de hidrocarburos más pesados si bien demanda menor temperatura de operación por su naturaleza endotérmica, resulta ser mucho menor selectivo a etileno. Dado que el *SC* necesita ser operado por encima de los 850 °C cuando se alimenta etano, el consumo energético es muy alto, va acompañado de grandes cantidades de CO_2 - se estima 1.2 ton emitidas por tonelada de etileno producido - y produce una alta diversidad de subproductos requiriendo de un tren de separación relativamente complejo. En este contexto y alineados con las tendencias de reducción de emisiones de efecto invernadero, descarbonización y eficiencia energética, la comunidad científica e industrial se ha enfocado en desarrollar nuevas tecnologías generadoras de etileno destacando la deshidrogenación oxidativa de etano (*ODH-E*).

La *ODH-E*, que implica la reacción entre el etano y oxígeno, es exotérmica y exergónica (espontánea) y, en la presencia de una formulación catalítica adecuada, puede llevarse a cabo entre 350 y 500 °C, varias centenas de grados Celsius por debajo de lo que requiere el proceso de *SC*. Otro de los puntos atractivos que exhibe la *ODH-E* es que, al operar a temperaturas inferiores al *SC* y emplear un catalizador activo y selectivo, genera menos subproductos visualizando un esquema de separación del efluente del reactor mucho más simplificado. Operando a ciertas condiciones particulares, uno de esos subproductos es el ácido acético el cual tiene un valor comercial nada despreciable. En 2005, de hecho, la empresa SABIC instaló la primera planta de ácido acético basada en un proceso de oxidación catalítica a partir de etano operada a alta presión (> 15 bar) y temperatura moderada (> 250 °C), con una capacidad de 30,000 ton/año utilizando un catalizador a base de óxidos mixtos de V, Mo y V modificado con Pd.

Aunque promisoria y con avances notables en su desarrollo, la tecnología para la producción de etileno mediante la *ODH-E* aún enfrenta distintos retos, con diferente nivel de desarrollo, que deben ser resueltos para poder ser escalada a un nivel industrial, destacando aspectos como la estabilidad térmica del catalizador, la configuración del reactor y la disipación del calor liberado, la inflamabilidad de la mezcla de reacción, las condiciones del proceso catalítico, entre otras. En este tenor, la presente tesis se centra en el estudio detallado del efecto concomitante de cuatro variables de proceso clave que son el tiempo espacial (*W*), la relación de etano-oxígeno (*R*) en la mezcla de reacción, la temperatura (*T*) y la presión (*P*), que tienen influencia sobre el desempeño del sistema catalizador-reactor en la *ODH-E*. Para lograr tal objetivo, en este trabajo se empleó una herramienta de diseño de experimentos formal del tipo Box-Behnken (*BBD*) que, como punto de partida, permite recopilar una base de datos experimentales adecuada dentro de una región operativa de utilidad, con un número de experimentos razonable optimizando tiempos y recursos durante la etapa experimental. Los experimentos catalíticos se realizaron a escala laboratorio en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) sobre un catalizador óxido multi-metálico del tipo MoVSbOx, desarrollado en el IMP y protegido por varias patentes nacionales e internacionales, empacado en un reactor de lecho fijo de flujo descendente y alimentando los reactantes en fase gaseosa. Para el análisis de los efectos lineales y cuadráticos, así como posibles interacciones binarias de las cuatro variables ya mencionadas se implementó la metodología de superficie de respuesta (MSR), un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para

modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es una función de múltiples variables y cuyo objetivo último es la optimización del valor de la respuesta.

Bajo el contexto anterior, el presente trabajo de tesis se estructura en cuatro capítulos y cuatro apéndices de apoyo. En el Capítulo 1 se sitúa al lector en el panorama actual del etileno y en segunda instancia del ácido acético, subproducto de valor comercial en la *ODH-E*, centrando la atención en aspectos como la demanda, los procesos de producción más relevantes tanto comerciales como en desarrollo, el mercado nacional y mundial, y las materias primas usadas para su manufactura. También destacando a la *ODH-E* como una solución prometedora para solventar las desventajas del *SC*, se comenta a profundidad sobre la situación actual del gas natural y gas de esquisto por su gran potencial para obtener etano que es la materia prima fundamental en la *ODH-E*. Finalmente, se ofrece información teórica de los diseños de experimentos (*DoE*) formales acoplados con la metodología de superficie de respuesta y se presta particular atención a los *DoE* más utilizados en la ingeniería de reacciones químicas el diseño Box-Behnken (*BBD*) y el diseño Central Compuesto (*CCD*), el primero de ellos siendo objeto central del presente trabajo de tesis.

El Capítulo 2 describe los procedimientos experimentales seguidos para obtener y determinar las respuestas catalíticas asociadas al desempeño del catalizador del tipo MoVSbOx en la reacción *ODH-E* con formación concomitante de ácido acético. Como punto de partida se refiere muy brevemente el procedimiento de síntesis y activación del catalizador y posteriormente se describe con cierto detalle la unidad de micro-reacción con análisis por GC en línea usada para cuantificar el desempeño experimental del catalizadores en la *ODH-E*. Dada la importancia que tiene la conciliación de los balances de masa y elementales (base carbono esencialmente), que son claves en la determinación de los diferentes valores de las respuestas catalíticas (conversión de reactivos, rendimiento y selectividad a productos, productividad, etc.), se dedican subsecciones particulares para describir la calibración de instrumentos de medición como controladores de flujo másico y el cromatógrafo de gases para analizar la composición de la corriente de alimentación y el efluente del reactor. Por último, el capítulo describe la secuencia del cálculo de los balances de masa y elementales de la reacción experimental de *ODH-E*, seguida por el cálculo detallado de los diferentes calificadores para medir el valor de las respuestas catalíticas (conversión de etano, selectividad a etileno y ácido acético, productividad o eficiencia, calor de reacción, etc.).

En el Capítulo 3 se presentan y discuten los resultados del diseño de experimentos de tipo superficie de respuesta *BBD*, planteado para investigar el efecto de las cuatro variables de reacción, a saber, el tiempo espacial (W , 10-30 g_{cat} h/mol), la relación de etano-oxígeno (R , 1.8 – 2.6 mol/mol) en la mezcla de reacción, la temperatura (T , 300 – 334 °C) y la presión (P , 0.77 – 2.57 atm-abs), en la *ODH-E* para producir etileno con co-formación de ácido acético. Como respuestas, el *BBD* consideró la conversión de etano y oxígeno, la selectividad a productos (etileno, CO_2 , CO y ácido acético), el calor de reacción y la productividad o *space-time yield* (*STY*). El análisis de los resultados del *BBD* inicia con la construcción de los gráficos de efectos principales y de interacción entre pares de factores, los cuales ofrecen información cualitativa de la naturaleza, dirección y magnitud del efecto de los factores del *BBD* sobre una selección de respuestas catalíticas, y posibles interacciones binarias. Posteriormente, la significancia estadística de los diferentes tratamientos, es decir, efectos lineales, cuadráticos e interacciones de dos vías, así como su magnitud y dirección son valoradas mediante la combinación de técnicas estadísticas formales y rigurosas como el análisis de varianza o ANOVA, el estimado de efectos con intervalos de confianza y los diagramas de Pareto, los cuales se aplican sobre los resultados del *BBD* sometidos a un análisis de regresión con un modelo de segundo orden completo. A través de la aplicación de una serie de criterios estadísticos, en particular como la prueba F, el valor p y la prueba *t-student*, se identifican los tratamientos que son estadísticamente significativos a un nivel de confianza del 95 %, para cada una de las respuestas seleccionadas. A partir de este primer análisis también fue posible jerarquizar en términos absolutos la importancia de los diferentes factores del *BBD* sobre las respuestas investigadas y derivar un *BBD* simplificado, removiendo aquellos tratamientos que no fueron estadísticamente significativos al nivel de confianza indicados. Así, a partir de una serie de modelos reducidos que excluyen a los tratamientos que no exhibieron significancia estadística, se recalculan las sumas de cuadrados y cuadrados medios, así como los estimados de los efectos e interacciones, para actualizar el ANOVA y los IC respectivos. En la parte final del capítulo se incluyen los gráficos 3D de superficie de respuesta y gráficos de contorno, que son construidos a partir de un modelo de regresión cuadrático reducido y permiten analizar identificar las regiones de conveniencia operativa en función de los factores del *BBD*, buscando incluso optimizar el valor de las diferentes respuestas.

Finalmente, en el Capítulo 4 se presentan las conclusiones más importantes en este trabajo de tesis. Como parte complementaria a las respuestas analizadas, esta tesis incluye cuatro Apéndices, que básicamente tienen el objetivo de no sobrecargar de información al Capítulo 3. Concretamente, en los Apéndices A, B y C se presenta en forma muy resumida los resultados del análisis del *BBD* para tres respuestas, a saber, la conversión de oxígeno, la selectividad a CO₂ y el calor de reacción, respectivamente. Se incluyen, específicamente, los gráficos de efectos principales y de interacción binaria, los modelos de regresión completo y reducido con sus respectivos gráficos de paridad y residuales, los resultados del análisis ANOVA, los estimados de efectos lineales, cuadráticos e interacciones con sus intervalos de confianza al 95 % de confianza, los diagramas de Pareto y las superficies de respuesta. El Apéndice D, en tanto, contiene un resumen de los resultados del análisis ANOVA y de estimados de efectos e interacciones con sus intervalos de confianza al 95 % de probabilidad, aplicando el modelo de regresión reducido para todas las respuestas consideradas en el *BBD*, exceptuando a la productividad o STY cuyos resultados son presentados de manera muy simplificada en el Capítulo 3 por cuestiones de espacio.

OBJETIVOS

4.1 GENERAL:

Investigar el efecto simultáneo de cuatro variables de proceso en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (*ODH-E*) a etileno con formación concomitante de ácido acético, catalizada por un óxido mixto metálico del tipo MoVSbOx aplicando el diseño de experimentos de superficie de respuesta Box-Behnken (*BBD*).

4.2 ESPECÍFICOS:

- Aplicar un diseño de experimentos de tipo *BBD* para investigar el efecto concomitante de los factores o variables de proceso temperatura, presión, tiempo espacial y relación etano a oxígeno en la reacción de *ODH-E* catalizada por un MoVSbOx en un micro-reactor de lecho fijo de flujo continuo y descendente.
- Combinar el uso de herramientas gráficas y analíticas (gráficos de efectos principales y de interacción binaria, ANOVA, estimado de efectos con intervalos de confianza y diagramas de Pareto) para valorar de forma cualitativa y cuantitativa los efectos lineales y cuadráticos, así como las interacciones binarias de los cuatro factores del *BBD* sobre las respuestas catalíticas conversión de etano y oxígeno, selectividad a productos (etileno, ácido acético, CO y CO₂), productividad y calor de reacción, en la *ODH-E*.
- Aplicar la metodología de la superficie de respuesta con los datos del *BBD* para identificar regiones de operación convenientes que promuevan u optimicen el valor de las diversas respuestas catalíticas, en la *ODH-E*.

CAPITULO 1.

GENERALIDADES

1.1 Resumen del capítulo

Este capítulo de introducción se sitúa al lector en el panorama actual del etileno centrandó la atención en aspectos como la demanda, los procesos de producción, la comercialización mundial y las materias primas usadas para su manufactura. Por su amplio uso en la elaboración de una gran diversidad de productos químicos intermediarios y finales, el etileno junto con el propileno son las olefinas ligeras más importantes en la industria (petro)química. Se comenta sobre los procesos comerciales más relevantes para la producción de etileno destacando la desintegración térmica de hidrocarburos con vapor (*Steam Cracking - SC*), un proceso altamente demandante de energía y generador de CO₂, cuyo producto principal es el etileno con un rendimiento que depende de la naturaleza de la carga. Se hace luego referencia a otros procesos innovadores en desarrollo y con potencial para ser introducidos en la industria como el *MTO* - metanol a olefinas y principalmente la *ODH-E* - deshidrogenación oxidativa de etano. La *ODH-E*, que ofrece diversas ventajas sobre el *SC* en reducción de la demanda de energía y menores emisiones de CO₂, es de hecho el tema de estudio de este trabajo y tomando en cuenta que el reactivo principal es el etano. Se aborda el tema de las fuentes naturales de etano como es el gas natural y *shale gas* (gas de lutitas). Bajo ciertas condiciones de proceso, el ácido acético es un subproducto con valor comercial producido de manera sistemática y en cantidades nada despreciables en la *ODH-E*; por lo tanto, también se ofrece información sobre los usos, procesos de producción, demanda, etc., de este ácido orgánico. Finalmente, considerando que uno de los objetivos de la tesis es investigar el efecto de variables de procesos en la reacción de *ODH-E* experimental a escala laboratorio sobre un óxido mixto del tipo MoVSbOx, se ofrece información sobre diseño de experimentos (*DoE*) formales acoplados con la metodología de superficie de respuesta, una herramienta utilizada para la optimización de procesos. En lo que respecta a los *DoE*, se describen algunos de los diseños más utilizados en la ingeniería de reacciones químicas, poniendo especial atención en los llamados *DoE* de superficie de respuesta como el Box-Behnken y el Central Compuesto, el primero de ellos siendo objeto central del presente trabajo de tesis.

1.2 Gas natural

El gas natural (GN) y sus derivados se utilizan principalmente como combustible en la industria, el hogar, el transporte y el comercio para generar calor o, en su defecto, convertir este calor en otro tipo de energía como en las plantas eléctricas para producir vapor de agua que luego es enviado a turbinas generadoras de electricidad. Opcionalmente y de manera creciente en línea con la tendencia de reducir gradualmente la dependencia del petróleo crudo en la industria, el GN también es usado como materia prima para la elaboración de una gran diversidad de productos (petro)químicos a través de rutas indirectas o directas que involucran reacción química [1]. Dentro de estos productos destacan las olefinas (etileno y propileno), algunos oxigenados (metanol, acetaldehído, ácido acético, acroleína, ácido acrílico, ácido maleico, etc.) y los nitrilos (acetoniitrilo y acriloniitrilo). Esta tesis se centra en la conversión de las parafinas ligeras contenidas en corrientes de GN, para la producción de productos de valor, en particular, la conversión de etano a etileno por una ruta de oxidación selectiva con formación concomitante de ácido acético.

Si bien el GN se compone principalmente de metano en una concentración que regularmente supera al 85 % mol [2], contiene cantidades variables (hasta 20 % mol) de otras parafinas ligeras como etano (segundo componente de mayor importancia), propano y butanos, así como trazas de N_2 , CO_2 , H_2S y agua, como se muestra en la Tabla 1.1. Esta composición depende decididamente de la región y el origen del GN. Por su origen, el GN se clasifica en gas asociado y no asociado; el primero se extrae junto con el petróleo crudo y contiene cantidades importantes de hidrocarburos como metano, etano, propano, butano y nafta (ver Figura 1.1), mientras que el segundo no asociado se encuentra en depósitos que no contienen petróleo crudo por lo que usualmente se compone de una menor cantidad de compuestos pesados. El gas extraído recibe tratamiento industrial para transformarlo en gas seco o gas natural comercial, y gas licuado de petróleo [1].

En 2021 el gas proveniente del petróleo crudo y otros hidrocarburos en fase gaseosa fueron el producto número seis más comercializado en el mundo - comercio que solo reflejan la venta y compra de este recurso industrial más no de la demanda - totalizando ventas cercanas a 438 MMUSD (millones de dólares estadounidenses), siendo Estados Unidos el principal exportador (70.9 MMUSD) y China el mayor importador (56.6 MMUSD) [3]. El GN fue el producto número 24 más comercializado en el mundo totalizando ventas de casi 173 MMUSD, con Noruega siendo el mayor exportador (54.8MMUSD) y Alemania el mayor importador con 26.1 MMUSD [4].

**Tabla 1-1 Composición típica e intervalos de composición del gas natural en % mol.
Información tomada de la referencia [2].**

Componente	Análisis típico (% mol)	Intervalo (% mol)
Metano	94.7	87-98
Etano	4.2	1.5-9.0
Propano	0.2	0.1-1.5
Butano	0.02	Trazas-0.3
Pentano	0.01	Trazas -0.04
Hexano	0.01	Trazas-0.06
Nitrógeno	0.5	0.2-5.5
CO ₂	0.3	0.05-1.0
Oxígeno	0.01	Trazas-0.1
Hidrogeno	0.02	Trazas-0.05

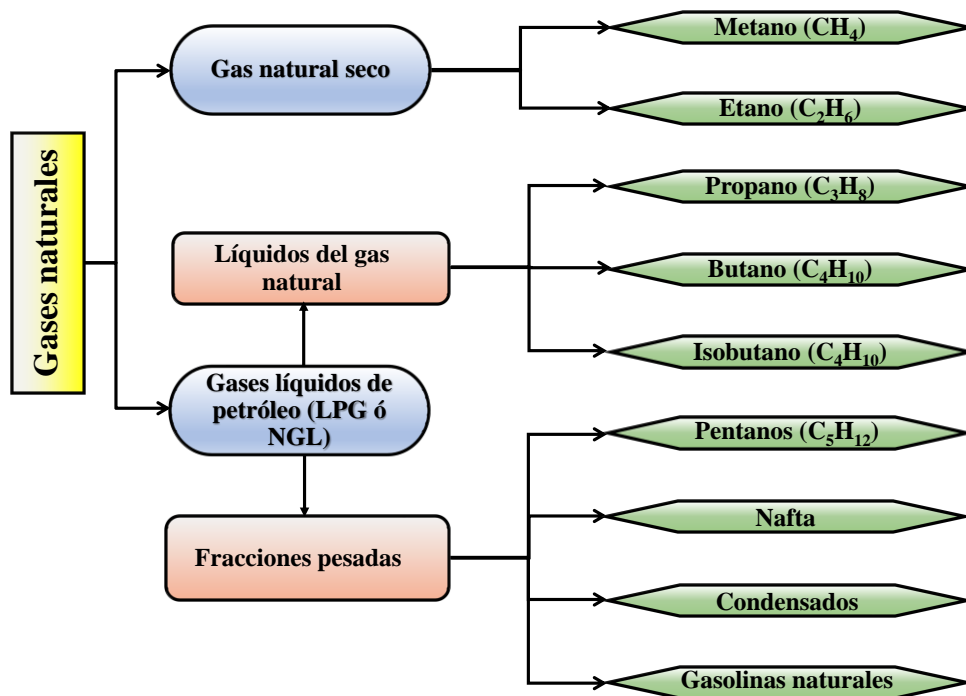


Figura 1-1. Componentes y derivados hidrocarburos del gas natural seco y gases líquidos de petróleo. Adaptado de la ref. [5].

De manera más específica, el GN puede obtenerse tanto de yacimientos convencionales como no convencionales, lo cual está condicionado por la forma, facilidad y costos de su extracción. Para su explotación industrial, los yacimientos con permeabilidad mayor a 0.1 milidarcy se consideran convencionales y el resto no convencionales, que esencialmente son productores de gas seco [5]. El gas convencional es típicamente "gas libre" atrapado en múltiples y pequeñas zonas porosas en diversas formaciones rocosas, como carbonatos, areniscas y limolitas. La mayor parte del crecimiento de la oferta de GN proviene de formaciones no convencionales, económicamente accesibles por los avances tecnológicos en perforación horizontal y fracturación hidráulica conocida como *fracking*, lo cual ha revolucionado las perspectivas energéticas de América del Norte y ha incentivado su uso potencial para producir productos de valor comercial.

Típicamente, el proceso de tratamiento del GN comienza con su extracción cualquiera que sea su fuente y, en caso de estar asociado al crudo, pasa por un proceso de separación donde el petróleo crudo es retirado y el gas que contiene concentraciones relativamente altas de H₂S y CO₂ (gas amargo) es llevado a una torre de endulzamiento. En esta sección, el H₂S y CO₂ se remueven y se recupera el azufre en su forma elemental mediante un tratamiento con aminas. Al gas húmedo dulce (sin azufre) se le retiran los componentes licuables que serán fraccionados en olefinas y nafta antes de transformarlas a productos finales como el etano, propano, butano y las naftas. Estos son posteriormente transformados a los denominados bloques de construcción como el etileno, propileno y combustibles como el gas LP o gasolinas tal como se muestra en la Figura 1-2, en la cual se destaca en color amarillo la producción de etileno que es de particular interés en este trabajo de tesis.

México cuenta con 9 complejos procesadores de gas, a saber, Burgos, Arenque, Poza Rica, Matapionche, Área Coatzacoalcos, La Venta, Nuevo Pemex, Cactus y Cd. Pemex. Nuevo Pemex es el de mayor producción de gas seco contribuyendo aprox. al 25% de la producción nacional la cual se ha situado entre 1,900 y 2,200 MMpcd (millones de pies cúbicos por día) en los últimos años (ver Tabla 1-2). Por otra parte, sí se contempla la producción del gas natural incluyendo el total de sus componentes e impurezas a nivel nacional (Figura 1-3) es claro que en su gran mayoría se genera metano, pero también se genera etano como subproducto con una producción entre 300 y 400 MMpcd que se ha mantenido en los últimos años.

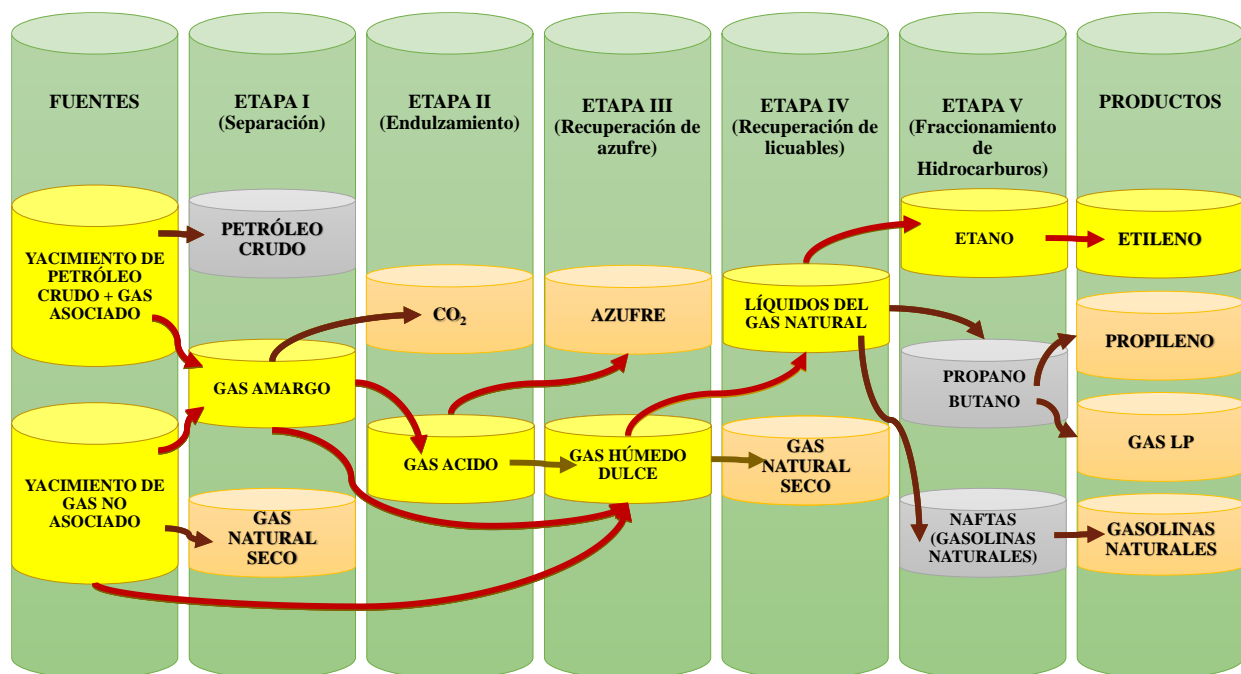


Figura 1-2. Diagrama típico de las rutas de producción y procesamiento de gas natural. En amarillo la ruta a etileno. Modificado de la ref. [1].

Tabla 1-2. Producción nacional de gas seco en México (PEMEX) en MMpcd (millones de pies cúbicos por día) entre 2016 y 2022. Información tomada de la ref. [6].

Complejos procesadores de gas	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Arenque	29	19	18	15	23	21	27
Burgos	510	416	360	358	359	308	295
Cactus	683	516	498	428	294	320	416
Cd Pemex	582	584	572	581	604	608	598
La venta	122	113	132	83	65	101	114
Matapioche	14	13	12	11	9	8	8
Nuevo Pemex	837	777	613	642	708	573	660
Poza Rica	128	101	100	78	70	33	37
Producción total (MMpcd)	2,905	2,539	2,305	2,196	2,132	1,972	2,155

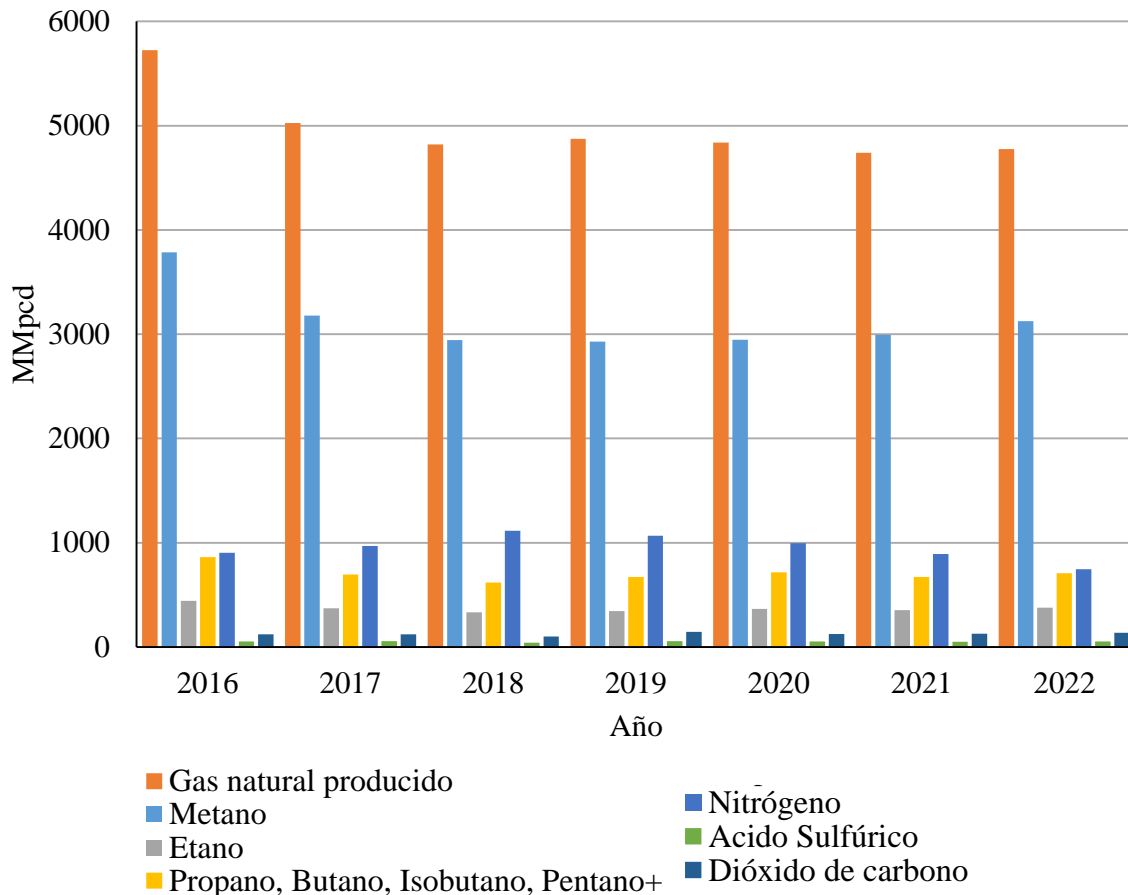


Figura 1-3. Producción de GN convencional por componentes en México (en MMpcd) entre 2016 y 2022. Información adaptada de la ref. [7].

En México el consumo de GN ha rebasado la producción nacional desde el año 1998 cuando se consumían unos 3,500 MMpcd de los cuales más del 95 % se producía en el país. No obstante, a partir de este año la demanda del GN comenzó a sobrepasar la producción nacional y para 2022 el consumo de GN llegó casi a 8,000 MMpcd consumidos con una producción nacional de sólo el 30 % demandado, es decir, unos 2,500 MMpcd (ver Figura 1-4). Para compensar este creciente déficit, el gobierno ha tenido que recurrir a la importación de GN proveniente de Estados Unidos aprovechando que el sistema de tuberías de GN nacional conectan en la región sudoeste de Texas. Además de la cercanía geográfica, Estados Unidos es uno de los países con más reservas de este recurso y con mejores precios en el mercado internacional gracias al desarrollo de tecnologías que le permiten aprovechar el GN provenientes de fuentes no convencionales como el gas de esquisto o también conocido como *shale gas* del cual se hablará más adelante en este Capítulo.

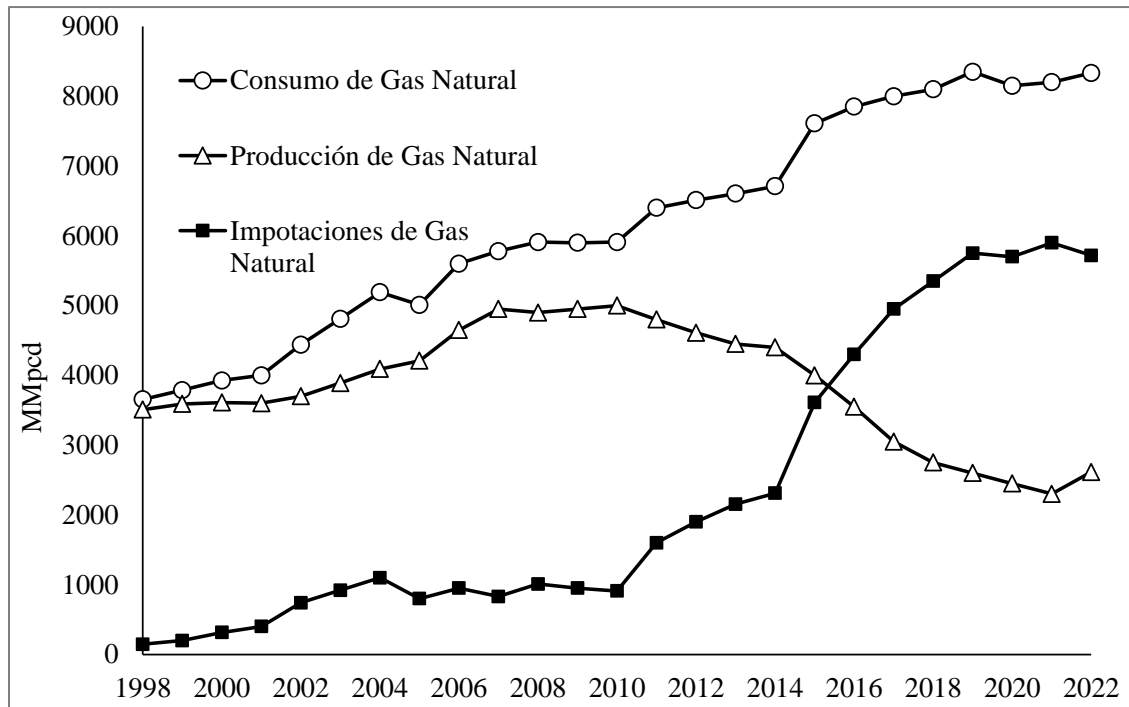


Figura 1-4. Producción, importación y consumo de gas seco en México (MMpcd) de 1998 a 2022. Adaptada de la ref. [6]

Los cambios en el precio de los combustibles tienen impactos notables en la industria energética, pues el aumento del precio genera baja productividad, al transcurso de los años el GN es el combustible de más bajo costo en el mercado siendo su precio actual (2022) de aprox. 7.65 USD/MMBTU, quedando por debajo del combustóleo y el diésel como se muestra en la Figura 1-5. En México desde 1996, el precio del gas de PEMEX se unió al precio de *Houston Nave Cauce* a través de la fórmula del *Netback* que se calcula tomando los ingresos del petróleo menos todos los costos asociados con llevar el petróleo a un mercado, incluidos los costos de transporte, regalías y producción. El precio de gas en Ciudad Pemex, Tabasco, era entonces igual a la proporción de Houston más el costo de transporte de Houston al punto de entrega a Los Ramones, Nuevo León menos los costos de transporte del arbitraje a Ciudad Pemex [8].

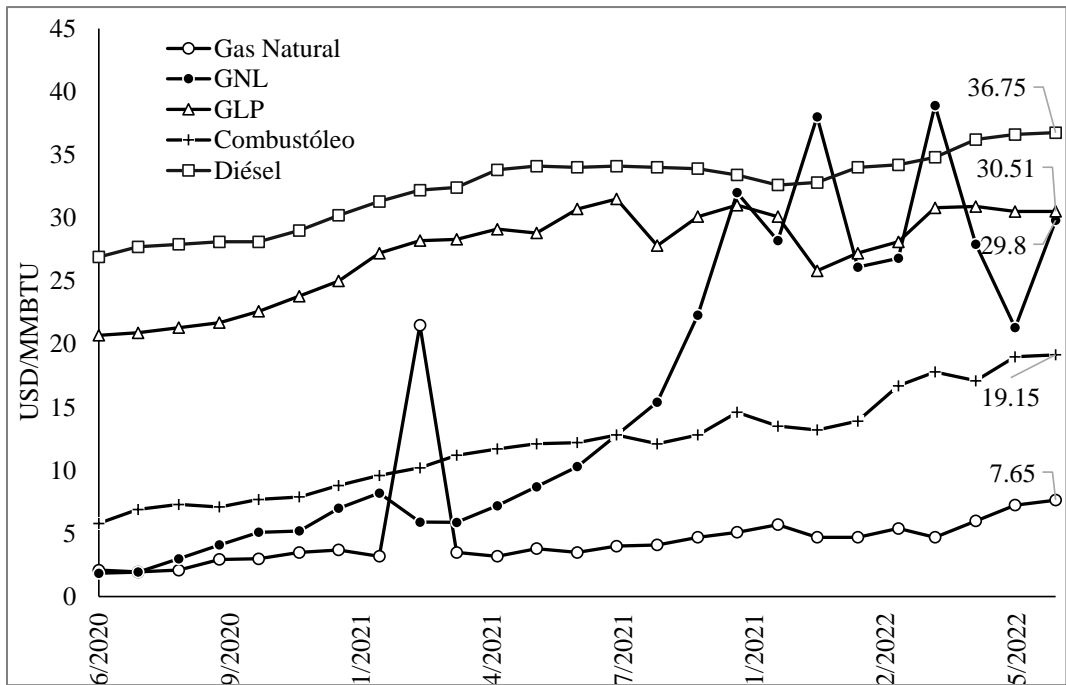


Figura 1-5. Comportamiento de precios combustibles en dólares estadounidenses por millón de BTU (USD/MMBTU) de 2020 a 2022. Adaptada de la ref. [6].

Por otra parte, hablando de las reservas mundiales probadas de GN, en 2020 se alcanzó un volumen de poco más de 6,635 trillones de pies cúbicos (tpc) de las cuales casi el 80 % se concentran en 10 países como puede ser observado en la Tabla 1-3. El país con la mayor reserva es Rusia con un volumen de 1,320 tpc lo que representa el 19.9 % a nivel mundial, seguido de Irán con una reserva de 1,133 tpc correspondiente al 17.1 %. Por su parte, las reservas de México alcanzaron un volumen de 16.55 tpc ocupando el lugar 32 a nivel mundial. Tomando en cuenta a solo los 10 países que más consumieron GN en el mundo en el año 2020 totalizando 84 tpc (Tabla 1-4) y las reservas totales de ese mismo año, podría decirse que el GN cubriría la demanda mundial de los próximos 75 años. En el caso específico de México con un consumo de 3 tpc, ocupando el puesto 9 a nivel mundial y teniendo reservas cercanas a los 16 tpc, este recurso solo abastecería la demanda aprox. por 5 años, por tal motivo es oportuno conocer el potencial de nuevas fuentes no convencionales como el *shale gas*.

Tabla 1-3. Principales países con más reservas recuperables de gas natural en tpc (trillones de pies cúbicos) del año 2020. Adaptada de la ref. [9].

Ranking	Country	Reservas (tpc)	% reservas globales
1	Rusia	1,320.50	19.9
2	Irán	1,133.6	17.1
3	Qatar	871.1	13.1
4	Turkmenistán	480.3	7.2
5	Estados Unidos	445.6	6.7
6	China	296.6	4.5
7	Venezuela	221.1	3.3
8	Arabia Saudita	212.6	3.2
9	Emiratos Árabes Unidos	209.7	3.2
10	Nigeria	193.3	2.9
32	México	16.55	0.11
Total mundial		6,635.59	

Tabla 1-4. Principales países consumidores de gas natural en tpc (billones de pies cúbicos) del año 2020. Adaptada de la ref. [9].

Ranking	País	Consumo en tpc (trillones de pies cúbicos)
1	Estados Unidos	29.37
2	Rusia	14.51
3	China	11.67
4	Irán	8.23
5	Canadá	3.97
6	Arabia Saudita	3.95
7	Japón	3.68
8	Alemania	3.05
9	México	3.04
10	Reino Unido	2.55
Acumulado		84.07

1.3 Gas de esquisto o tipo *shale*

Los sectores de energía de México y Estados Unidos (E.U.) están experimentando alteraciones significativas debido a la explotación de reservas naturales de gas originadas y atrapadas en las formaciones rocosas de esquisto (fuentes no convencionales de GN). La Administración de Información Energética (EIA) de E. U. Estima que, en 2022, la producción de gas natural seco en ese país, a partir de formaciones de esquisto, fue de unos 28.5 trillones de pies cúbicos (tpc) y equivale a aprox. el 80 % de la producción total de gas natural seco de E. U [10] . El gas de esquisto, más comúnmente conocido como *shale gas*, es producido por depósitos de lutitas y otras rocas de grano fino. Así, los grandes volúmenes de hidrocarburos quedan almacenados en rocas, fracturas o poros muy pequeños con permeabilidad muy baja, y no contienen hidrocarburos maduros salvo el precursor kerógeno. El gas se almacena de tres maneras: (i) absorbido por el kerógeno, (ii) atrapado en poros de sedimentos de grano fino intercalados en la lutita, y (iii) confinado en sus fracturas internas [5]. Se han descubierto grupos de yacimientos denominados *plays*, los cuales tiene en común una misma roca almacén, así como la misma historia de generación de hidrocarburos de lutitas que, además de gas seco, contienen hidrocarburos líquidos y condensados (Figura 1-6).

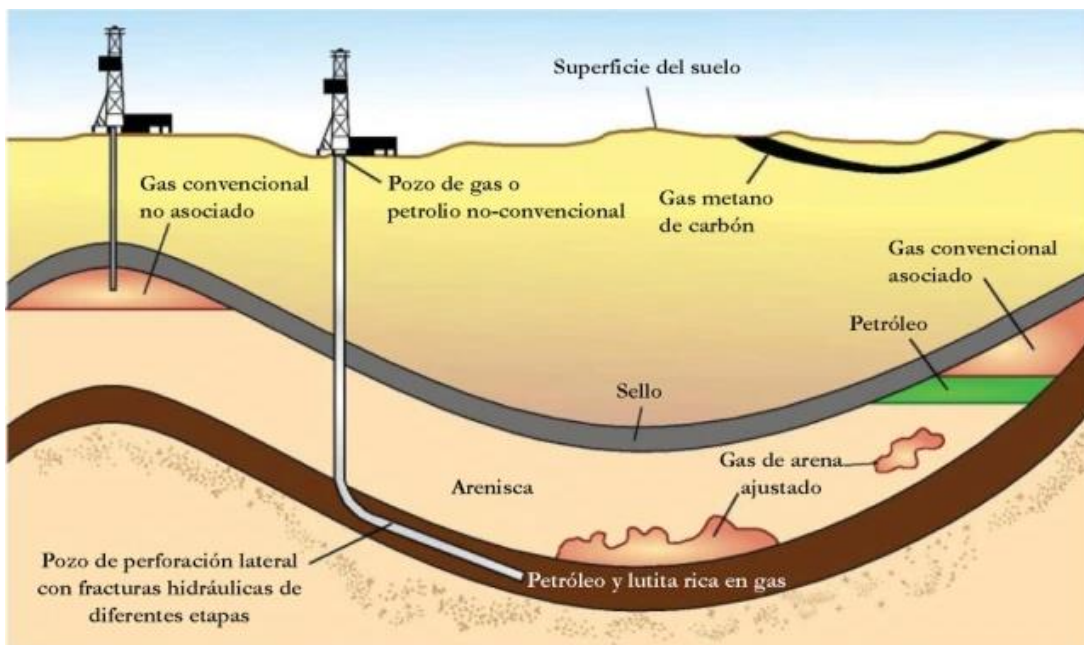


Figura 1-6. Ubicación geológica de fuentes de hidrocarburos y extracción de hidrocarburos por fracturación hidráulica. Tomada de la ref. [11].

El *shale gas* es un tipo de corriente de gas natural con una composición similar a la de los yacimientos de gas convencionales y pueden contener dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno o radón radiactivo, además de metano, según las características del depósito. El *shale gas* posee baja permeabilidad (menor a 0,1 milidarcy), por lo que no fluyen con facilidad y requiere mayor esfuerzo para llegar a los poros que almacenan el gas, su extracción se realiza por conducto de pozos horizontales con una técnica que se conoce como facturación hidráulica o *fracking*. El *fracking* requiere bombeo de fluidos a los pozos para aumentar la presión y fracturar la roca y, con la finalidad de mantener abierta la fractura, la inyección es sustituida por arena de alta permeabilidad. La tecnología actual es adecuada para la producción en tierra y no está bien adaptada para ser usada mar adentro ofreciendo así una tasa de recuperación máxima del 20 %, aún con un gran potencial de desarrollo [5]. Las empresas han aprendido a extraer el gas de la roca de baja permeabilidad y, a medida que avanzan en la etapa de *fracking*, también progresan en la capacidad de extraer petróleo y gas húmedo. Cuando los poros son menores a 10 nm, típico de la lutita, la influencia de sus paredes en el comportamiento y la viscosidad del gas húmedo crea un fluido cuyas condiciones de transporte favorecen la producción de condensados. A pesar de que el margen de utilidad de corto plazo del gas seco extraído de la lutita ha llegado a ser muy bajo y hasta negativo, la extracción de los líquidos (NGL) ha justificado las operaciones por los altos precios y condensados provenientes de las fuentes convencionales. El NGL es una designación general para componentes como etano, propano, butano y "gasolina natural" (pentanos) que son condensados extraídos como líquidos de una corriente de hidrocarburos en fase de vapor [5]. Una vez extraídos, los hidrocarburos se mantienen en estado líquido para su almacenamiento, transporte y consumo final, existen tres formas principales de transportar el gas seco al mercado de consumo: por gasoductos, en la forma de gas natural licuado y en la forma de gas natural comprimido [1].

La *EIA* realizó el único estudio mundial que incluye a la fecha a 41 países estimando reservas posiblemente recuperadas de *shale gas*, estimando un total de 7, 299 tpc en el periodo de 2011 a 2015 superando las reservas convencionales de gas natural en 2020 (6,635 tpc). En el ranking de 10 países registrados en la Tabla 1-5 sobresale China con la mayor reserva estimada en 1, 115 tpc, y donde, de manera interesante, también se aprecia a México en el puesto número seis con una cantidad de 545 tpc que podría cubrir la demanda nacional (3 tpc) por unos 180 años. Dentro de las provincias geológicas y petroleras en el norte de México se reconocen las siguientes: Sabinas, Plataforma Burro-Picachos, Burgos, Tampico-Misantla, Veracruz y Chihuahua. Los trabajos

llevados a cabo en la cuenca se basaron en los pozos exploratorios perforados desde el comienzo de 2010, consideraron el gas seco y gas húmedo como hidrocarburo predominante en las cuencas de Sabinas y Burgos (Figura 1-7), siendo Eagle Ford Shale de la Cuenca de Burgos la mejor documentada con un estimado de 343 tpc y cuyas ventas se extienden al sureste de Texas y Norte de México y por su parte a la cuenca de Sabinas se le estima un total de 124 tpc dentro de Eagle Ford Shale y La Casita [12].

Tabla 1-5. Reservas mundiales recuperables de gas tipo *shale* en tpc (trillones de pies cúbicos). Adaptada de la ref. [12].

Clasificación	País	Reservas recuperables estimadas (tpc)
1	China	1115
2	Argentina	802
3	Argelia	707
4	Estados Unidos	623
5	Canadá	573
6	México	545
7	Australia	437
8	Sud África	390
9	Rusia	285
10	India	245
En todo el mundo		7299

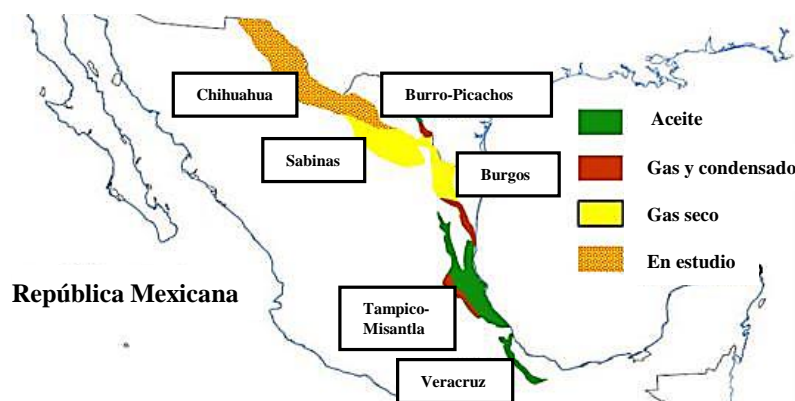


Figura 1-7. Tipo de hidrocarburo de lutitas estudiado en diferentes zonas de México 2010. Tomada de la ref. [13].

1.4 Etileno

El etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) es la olefina más simple y de mayor consumo en la industria química que, por su naturaleza molecular asociada al doble enlace, se le atribuye una alta reactividad en reacciones químicas de diversa naturaleza para formar hidrocarburos saturados, sus derivados, o polímeros como el polietileno, óxido de etileno, glicoles de etileno, etanol, etoxilatos, PVC, etilbenceno, etanolamina, etc. Por lo que se refiere a su transformación química, el etileno es susceptible de reacciones de la polimerización, la oxidación y la adición, incluida la halogenación, la alquilación, la oligomerización, la hidratación y la hidroformilación como se muestra en la Figura 1-8 [14]. Los productos a base de etileno se utilizan en la industria de embalaje, transporte, electricidad/electrónica, textil, construcción, productos químicos de consumo, metales, revestimientos, adhesivos, industria alimentaria, agricultura y medicina, por lo cual a menudo, el etileno se ve como referencia del desempeño de toda la industria química [15]. Se estima que cerca del 50 por ciento del etileno producido se utiliza para fabricar polietileno [16].

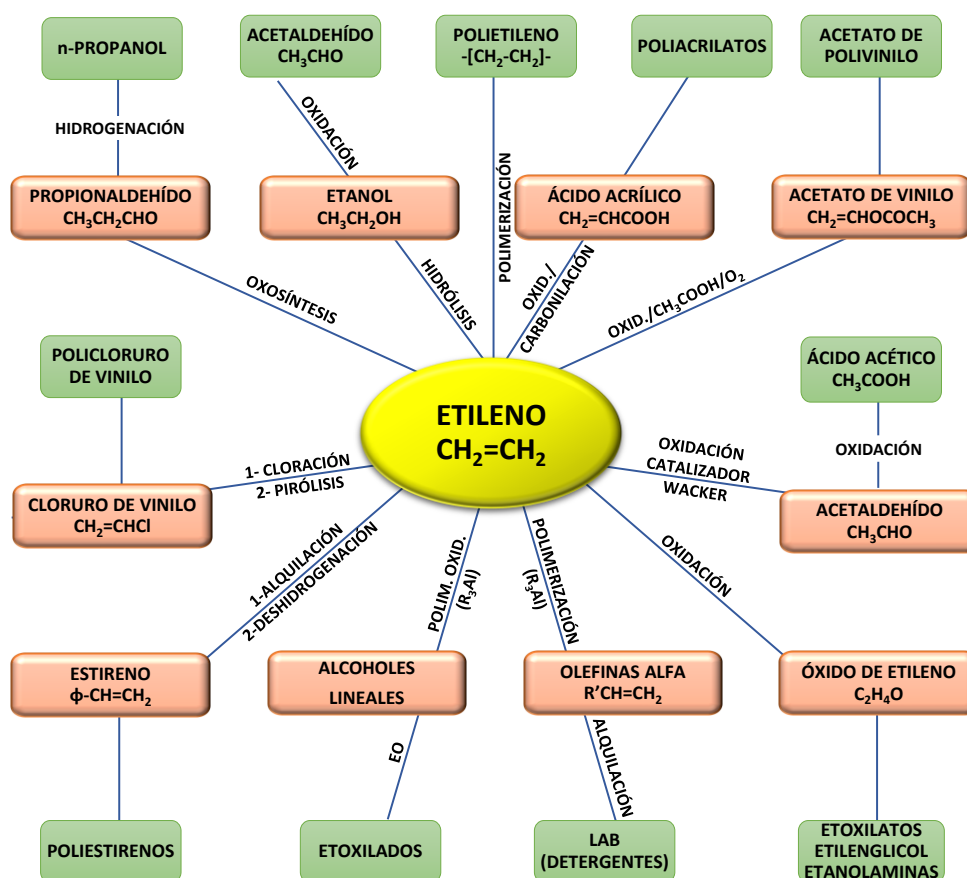


Figura 1-8. Productos químicos derivados de etileno. Esquema modificado de la ref [17].

De acuerdo con cifras del año 2019, en el mundo se producían más de 150 millones de toneladas de etileno (Figura 1-9) y con un tamaño de mercado de más de 150 billones de USD con un precio de referencia de 1,000 USD/ton [18]. A nivel nacional, PEMEX produce unas 1.37 millones de toneladas anuales (MMta) por la ruta de la desintegración térmica con vapor de etano en los complejos petroquímicos sureños de Morelos (0.75 MMta) y Cangrejera (0.62 MMta) [6], mientras que en el complejo de Nanchital de Braskem-Idesa se producen unas 1.05 MMta [19]. En 2021 el etileno fue el producto número 554 más comercializado en el mundo - tomando en cuenta que este estudio solo considera la venta y compra de este recurso en términos monetarios más no del consumo - siendo comercializado por un total de 6.68 billones de dólares, los principales exportadores de etileno fueron los Países Bajos (0.979 MMUSD), Japón (0.672 MMUSD), Estados Unidos (0.581 MMUSD), mientras que los principales importadores fueron China (2.0 MMUSD), Bélgica (1.44 MUSD), Indonesia (0.803 MMUSD) y Alemania (0.492 MMUSD), [20]. También en 2021 los polímeros de etileno fueron el producto número 29 más comercializado en el mundo por un total de 99 MMUSD representando el 0.0047% del total del comercio mundial siendo Estados Unidos el principal exportador (13.8 MMUSD) y China el mayor importador (20.6 MMUSD) [21].

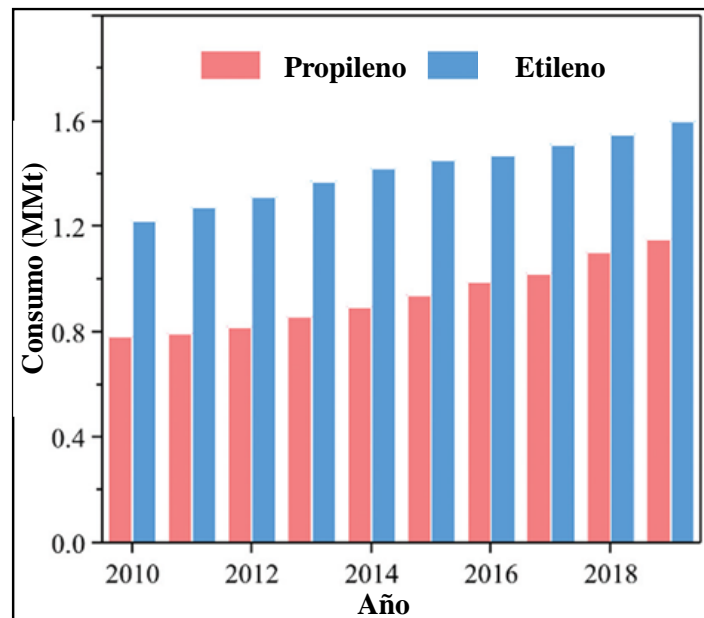


Figura 1-9. Consumo mundial de etileno y propileno en millones de toneladas (MMt) de 2010 a 2019. Adaptada de la ref. [22].

1.5 Procesos de producción de etileno

Las especies de hidrocarburos que se encuentran contenidas en el petróleo, el gas natural o el gas de esquisto (*shale gas*) se pueden emplear para la síntesis de gran variedad de productos, destacando entre ellos las olefinas ligeras (*LO*). Las tecnologías de síntesis de *LO* más ampliamente utilizadas basadas en materias primas de hidrocarburos implican la desintegración térmica con vapor (*Steam Cracking, SC*) de hidrocarburos (etano y propano), nafta y gasóleo, y la desintegración catalítica en lecho fluidizado (*FCC*). El *SC* es una tecnología conocida como *on purpose* que se refiere a que su configuración está dirigida a producir etileno como producto principal, además de propileno. Al utilizar etano como materia prima, la selectividad a etileno es mucho más alta que alimentando nafta o gasóleo, aunque la temperatura de procesamiento se incrementa por cuestiones termodinámicas. Existen otras opciones para producir olefinas a través de procesos que aún no han sido comercializadas, destacando la deshidrogenación directa catalítica de etano y la deshidrogenación oxidativa de etano, propano y butano [15].

Tanto el *SC* como la *FCC* son tecnologías maduras que actualmente producen la mayor parte de las *LO* en la industria. El proceso *SC*, que funciona sin catalizador, produce principalmente etileno, mientras que el propileno es una de las olefinas ligeras en *FCC* que utiliza un catalizador sólido ácido microesférico, y que forma parte de la corriente de gas LP. El *SC* de etano opera a temperaturas de al menos 850 °C, mientras que en *FCC* la operación típica se ubica entre 510 y 530 °C. A diferencia del proceso *FCC* que es autotérmico [15], el *SC* tienen una alta demanda de energía con altas emisiones de CO₂.

1.5.1 Desintegración térmica con vapor

La desintegración térmica con vapor (*SC*) de etano es el proceso convencional más utilizado para producir etileno por su alto rendimiento ligeramente superior al 50 % masa, aunque la alimentación puede ser propano, nafta y gasóleos, pero con menores rendimientos a etileno y con mayor cantidad de subproductos como se muestra en la Tabla 1-6. En los Estados Unidos cerca del 90 % del etileno producido se genera a partir del *SC* de etano, mientras que en México todo el etileno se produce por esta vía. Con la explotación de yacimientos de gas tipo *shale*, se espera que la producción de etileno utilizando corrientes ligeras se incentive aún más [23]. En Europa occidental, por el contrario, las plantas de desintegración térmica con vapor usan más líquidos

(nafta y gasóleo) en la alimentación que etano por cuestiones de disponibilidad; se estima que 74 % de las unidades usan nafta y sólo 13 % de ellas emplean gas natural [24].

Tabla 1-6. Rendimiento comparativo a productos en el proceso de SC con diferentes materias primas en % masa. Modificada de la ref. [25].

Rendimiento (%masa)	Materia prima			
	Etano	Propano	Butano	Nafta
Etano	35	0	0	0
Propano	0	7.5	0	0
Butano	0	0	5.03	0
Etileno	52.81	38.4	37.91	29.18
Propileno	0.99	13.16	16.25	15.4
Hidrogeno	4	1.57	1.15	0.9
Metano	3.57	24.1	20.84	14.7
Gasolina	0.11	0.71	0.95	4.99
Butadieno	1.48	3.72	4.13	4.84
Buteno	0.18	0.91	2.26	4.53
Benceno	0.39	2.38	2.51	6.35
Tolueno	0.07	0.52	0.6	3.43
Estireno	0.01	0.35	0.23	0.92
Xileno	0	0.07	0.15	1.32
Otros	1.39	6.54	8	13.35

El proceso de SC tiene lugar en un horno con tubos de reactor de flujo pistón que pasan a través de una cámara de combustión dentro del horno. Previo a ingresar al reactor, el etano se precalienta en una sección de convección del horno y luego se mezcla y diluye con vapor sobrecalentado en una porción específica. Después la mezcla se ingresa a la cámara de combustión del horno donde se calienta para que se efectúe la reacción por pirolisis y obtener etileno, al ser el etano la materia prima poco compleja requiere de temperaturas altas (800 – 900 °C) para romperse y, por lo tanto, requiere de una gran cantidad de energía que propicia grandes emisiones de CO₂. El efluente de la reacción sale de la sección radiante y se enfría rápidamente por intercambiadores

de calor para detener las reacciones primarias de la pirolisis y minimizar las reacciones secundarias que propician la formación de productos no deseados y, por tanto, una merma en el rendimiento a etileno. El gas obtenido se alimenta a un compresor y se entrega a una sección de separación para una mayor purificación y recuperación [26] tal y como se muestra en la Figura 1-10.

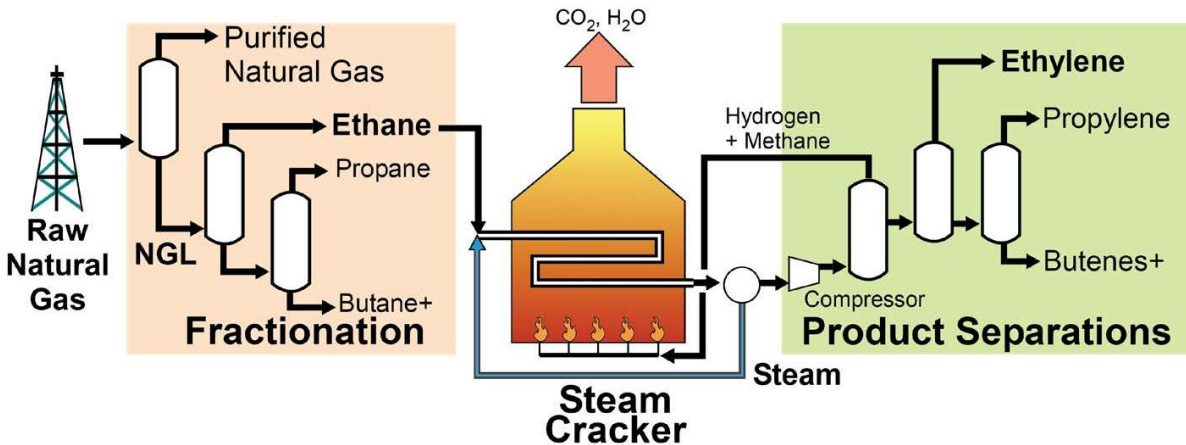


Figura 1-10. Diagrama típico para la desintegración térmica con vapor de una corriente de etano. Tomada de la ref [27].

La formación de depósitos de coque en los equipos unitarios de la sección de pirolisis degrada la eficiencia de la transferencia de calor por lo que, para su limpieza, se requieren paros temporales de planta. El coque depositado en las paredes de los equipos conduce a un aumento de la cantidad de energía consumida en el proceso que, por cierto, equivale a casi 50 % del total de la industria química [28] y que consecuentemente libera grandes emisiones de gases de efecto invernadero entre 43 y 45 millones de toneladas anuales de CO_2 [23]. Esto ha despertado el interés de la comunidad industrial y científica de encontrar nuevas rutas para la producción de etileno que sean más eficientes y amigables con el ambiente, destacando entre ellas la deshidrogenación oxidativa de etano, de la cual se hablará con detalle más adelante.

1.5.2 Desintegración catalítica fluidizada (FCC)

La desintegración catalítica fluidizada (FCC) es un proceso de conversión que procesa corrientes pesadas de hidrocarburos denominadas gasóleos, principalmente provenientes de la destilación a vacío, para producir gasolina como producto principal, aunque hay ciertas

configuraciones que tienen como objetivo maximizar la producción de olefinas ligeras (propileno y butilenos) contenidas en el gas LP. La *FCC* también produce etileno, aunque en cantidades muy bajas siendo un producto secundario que forma parte del gas seco.

A diferencia del *SC*, la *FCC* hace uso de un catalizador semi esférico con propiedades ácidas cuyo componente activo es la zeolita Y ultra estable (*USY*) diluido en una matriz de silicoaluminatos [15]. El catalizador circula continuamente entre el reactor y un regenerador gracias al flujo de vapor. La formación de etileno fundamentalmente se produce a través de reacciones térmicas cuando el catalizador caliente, proveniente del regenerador que opera entre 670 y 700 °C, tiene contacto con la corriente de alimentación. La corriente resultante entra al reactor que opera a una temperatura de 482-537°C y una presión de 10-30 psi, y posteriormente se separa el catalizador del efluente del reactor mediante los ciclones de este, los productos se llevan a columnas de fraccionamiento para su purificación, tal y como se muestra en la Figura 1-11 [29].

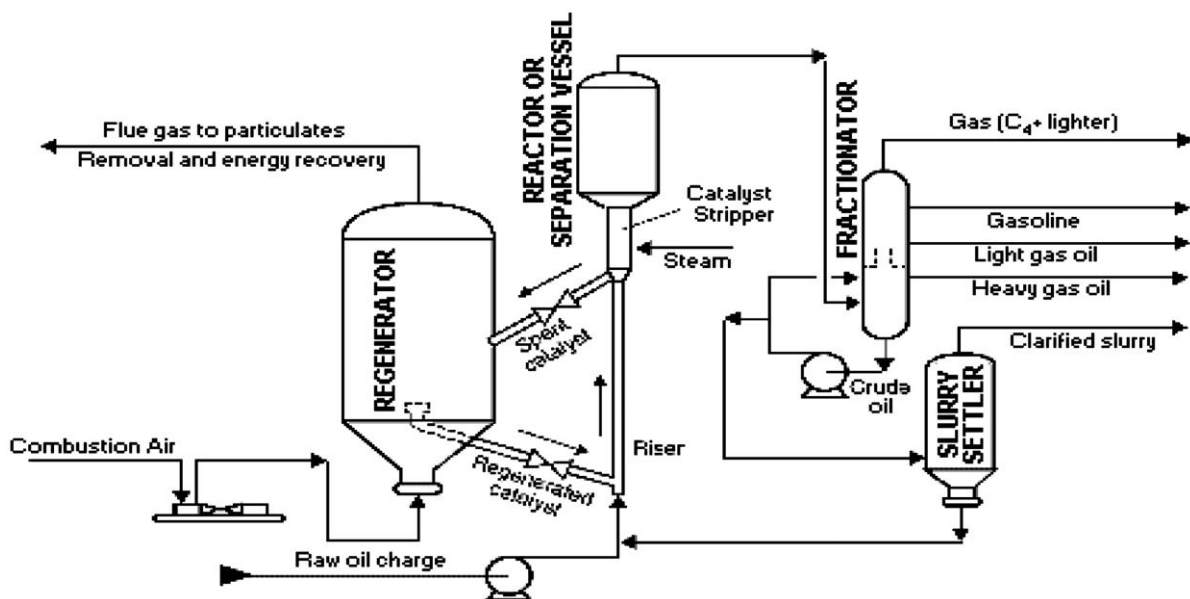


Figura 1-11. Esquema simplificado del proceso convencional de *FCC*. Tomada de la ref [29].

Aunque el proceso *FCC* se ha modificado para maximizar la obtención de *LO* con estrategias operativas como el aumento de la temperatura de reacción y el uso de aditivos en el catalizador a base de zeolita, como *ZSM-5*, el rendimiento a etileno difícilmente sobrepasa 2.0 %p, y para el

propileno aumenta hasta un 11 %p tal y como se muestra en la Figura 1-12 donde se adiciono un 10 %p de ZSM-5 al inventario de catalizador de la unidad [15].

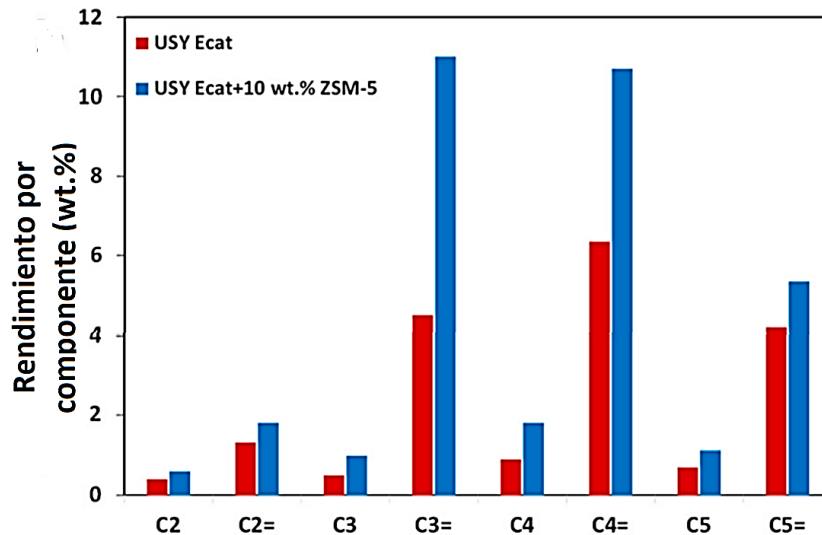


Figura 1-12. Rendimiento de parafinas y olefinas a un nivel de conversión de 60 % en peso en la FCC con 10 % en peso de zeolita ZSM-5 relativo al inventario de catalizador principal. Tomada de la ref. [15].

1.5.3 Conversión de metanol a olefinas

Descubierto por Mobil Oil en 1977, el proceso *MTO* (Metanol a Olefinas) se utiliza para producir olefinas ligeras, en particular etileno y propileno, mediante la conversión catalítica del metanol. Como se muestra en la Figura 1-13, el punto de partida en el proceso es la producción de gas de síntesis o *syngas* (CO y H₂), una vía endotérmica operada a > 700 °C y unos 20 bar, a partir de la gasificación (con vapor de agua y oxígeno) del carbón o de la reformación (con vapor de agua) del metano contenido en el gas natural. El *syngas* luego se transforma en metanol en una etapa catalítica a temperaturas moderadas (~ 250 °C) y alta presión (> 50 bar). El etileno se produce después a partir del metanol a través de *MTO* que puede ser un proceso independiente, lo que indica que el alcohol podría ser generado a partir de otros procesos químicos partiendo tanto de petróleo fósil como de recursos no petroleros [30].

En la actualidad, algunas variantes técnicas del *MTO* se han comercializado con éxito. Entre estas técnicas, el proceso desarrollado por el Instituto de Física Química de Dalian (DICP), llamado *DMTO* (dimetil-éter/metanol a olefinas), el cual pudo ser aplicado con éxito en la primera unidad

comercial del mundo en 2010 y luego se aplicó en más de 20 unidades en otros lugares. Existe otros procesos licenciados para la *MTO* como el *UMTO* (proceso de metanol a olefinas desarrollado por *Universal Oil Product Company*), el *SMTO* (Proceso de metanol a olefinas desarrollado por Sinopec y el *DMTO II* (Segunda generación de *DMTO*) [31]. Dentro de estos procesos solo dos tipos de catalizadores se han estudiado, a saber, uno a base de ZSM-5 y otro de SAPO-34, siendo estos últimos los que contienen poros más pequeños y exhiben mejores selectividades a *LO* con un valor combinado etileno y propileno entre 80 y 85%, y una conversión total del alcohol operando a unos 250 °C. El tamaño de poro de los SAPO34, sin embargo, provoca una desactivación prematura del catalizador contrario a lo que sucede con la zeolita ZSM-5 que se desactiva más lentamente, pero que muestra valores de selectividad a etileno mucho menores [15].

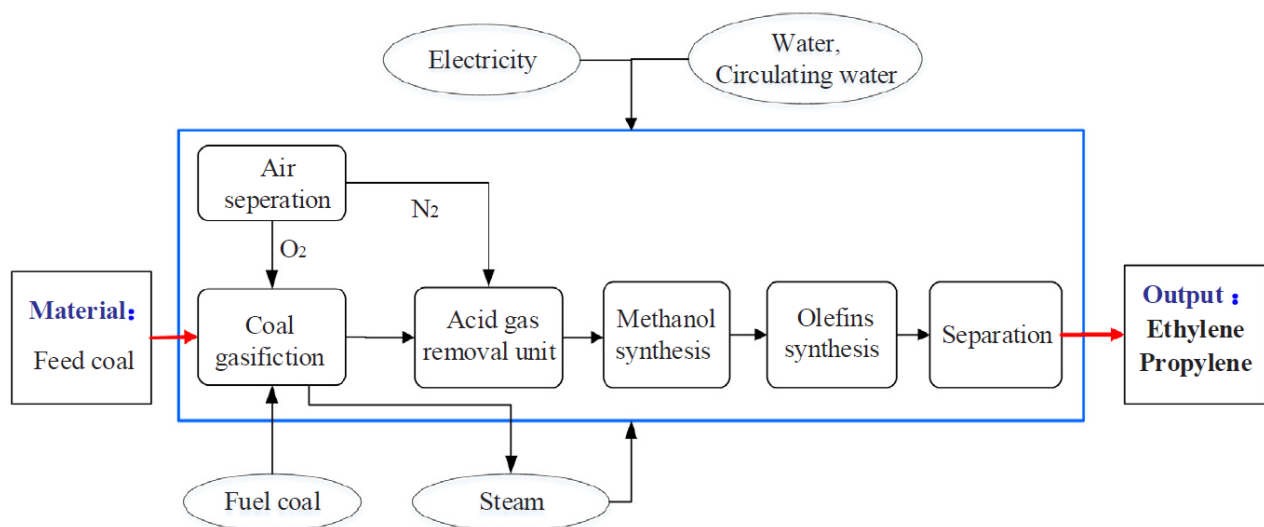


Figura 1-13. Diagrama típico para la conversión de carbón a olefinas, pasando por la conversión de carbón a metanol y de metanol a olefinas con diferentes tecnologías. Tomada de la ref. [31].

1.5.4 Deshidrogenación directa de etano

La deshidrogenación catalítica de parafinas a olefinas ha estado en uso comercial desde finales de 1930. Si bien el uso del catalizador no permite sortear las restricciones termodinámicas asociadas a la deshidrogenación, si tienen un efecto positivo en la selectividad con la desventaja de la susceptibilidad a la desactivación por coque. En la década de 1940, Haensel demostró que los catalizadores a base de Pt soportados en alúmina tenían una alta actividad para la deshidrogenación

de parafinas a olefinas. Otros sistemas catalíticos empleados son los Cr/alúmina y los Pt/alúmina modificados con Sn [32].

Las reacciones de deshidrogenación están limitadas por el equilibrio con valores de la constante de equilibrio que aumentan con el número de carbono de la parafina, así como la temperatura de reacción: a medida que aumenta el número de carbonos y la temperatura la formación de productos se favorece (Figura 1-14a). Desventajosamente, la temperatura requerida para deshidrogenar parafinas ligeras es mucho mayor que para parafinas pesadas (Figura 1-14b), por ejemplo, para deshidrogenar 40 % de etano y propano requiere una temperatura de aprox. 700 °C y 550 °C, respectivamente. Si bien la conversión de equilibrio aumenta con la temperatura, a estas condiciones se promueven las reacciones secundarias y la formación de coque que desactiva al catalizador. La producción de olefinas ligeras mediante la deshidrogenación catalítica de parafinas ligeras como el etano (Figura 1-15) debe ser capaz de mantener no sólo niveles razonables de conversión por paso sino también una alta selectividad de olefinas [32]. Aunque la producción de etileno a través de la deshidrogenación catalítica sobre catalizadores de Pt es muy selectiva acercándose a valores de 95 %, la comercialización de esta tecnología de deshidrogenación directa de etano no ha fructificado. Lo anterior básicamente por la necesidad de operar a alta temperatura y baja presión para superar parcialmente las restricciones termodinámicas, condiciones que no sólo favorecen la formación de coque, sino que también requiere una operación más costosa al vacío y una metalurgia adecuada para la severidad requerida [32]. Operando entre 550 y 700 °C a presión atmosférica, la deshidrogenación catalítica directa de etano logra alcanzar entre 10 y 40 % de conversión, por lo que esta tecnología es poco atractiva desde el punto de vista económico [33].

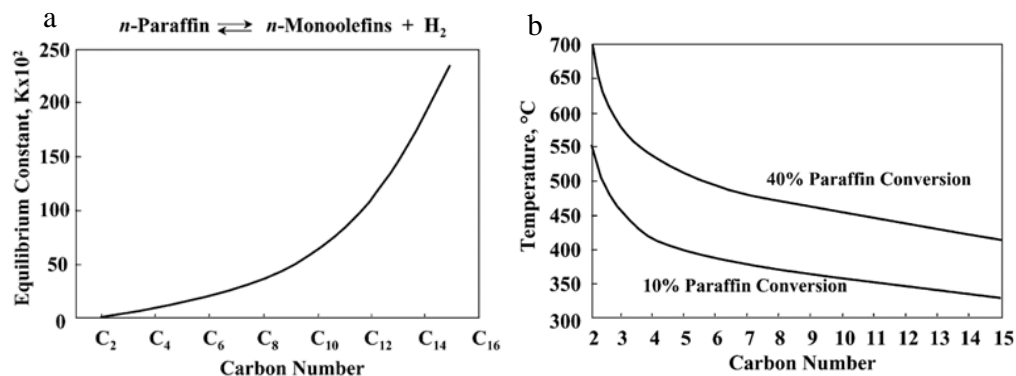


Figura 1-14. (a) Constantes de equilibrio para la deshidrogenación de n-parafina a 500°C, y (b) temperaturas requeridas para lograr 10 y 40% de conversión de n-parafinas $\text{C}_2\text{-C}_{15}$ a 1 atm. Tomadas de la ref. [32].

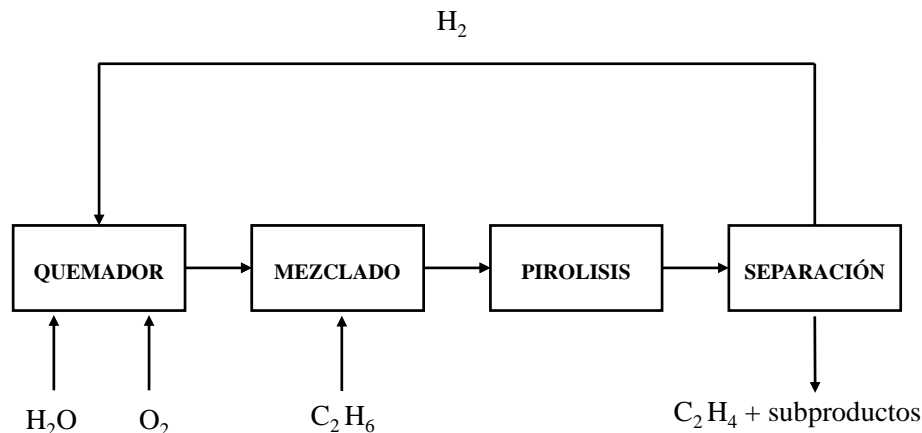


Figura 1-15. Diagrama simplificado de la deshidrogenación directa de etano. Adaptada de la ref. [34].

1.5.5 Deshidrogenación oxidativa de etano a etileno (ODH-E).

La deshidrogenación oxidativa de etano (ODH-E) es un proceso disruptivo muy atractivo para la producción de etileno debido a que tiene una baja demanda energética al implicar una reacción exotérmica en presencia de un agente oxidante (O_2) y operar sobre un catalizador adecuado, a temperaturas moderadas ($350 - 500\text{ }^\circ\text{C}$) en comparación con los métodos habituales como la desintegración térmica con vapor y de deshidrogenación directa referidos previamente. Otros de los grandes atractivos de la ODH-E es que genera una cantidad limitada de subproductos (CO_x , ácido acético y agua) lo que disminuiría el número de unidades de separación reactor abajo, además de que no hay formación de coque debido al oxígeno suministrado en la alimentación durante la reacción [33]. La disminución en la formación de CO_x , producidos mediante reacciones muy exotérmicas que son más favorecidas que la producción de etileno misma es uno de los principales retos en el diseño del catalizador y el proceso mismo de ODH-E debido al manejo del calor de la reacción.

En la mayoría de las publicaciones, la química global de la ODH-E comprendía tres o cinco reacciones que describían la conversión de etano a etileno como proceso principal, además de la oxidación total de etano a CO_2 y CO , o bien dos reacciones colaterales de reconversión del etileno formado para producir CO_2 y CO [33]. Recientemente, en el camino por escalar el proceso y con el uso de reactores de lecho fijo de diámetros pequeños ($3/4$ a 2.5 pulg) y longitudes entre 6 y 8 m para evacuar el calor radialmente, la operación a presión para compensar las caídas de presión

inherentes resultó en la formación de ácido acético un subproducto potencial comercial. Bajo este esquema extendido de reacciones, el esquema de la Figura 1-16 contiene la red de reacción de la *ODH-E* incluyendo subproductos como el CO_x y el ácido acético, mientras que las ecs. (1) a (10) despliegan la estequiometría y el calor liberado de las reacciones individuales. Al incorporar el ácido acético en la escena, la red de reacción se extiende a 10 reacciones globales.

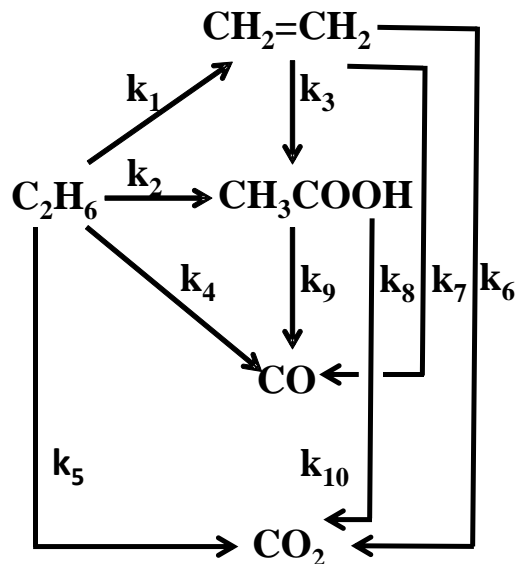
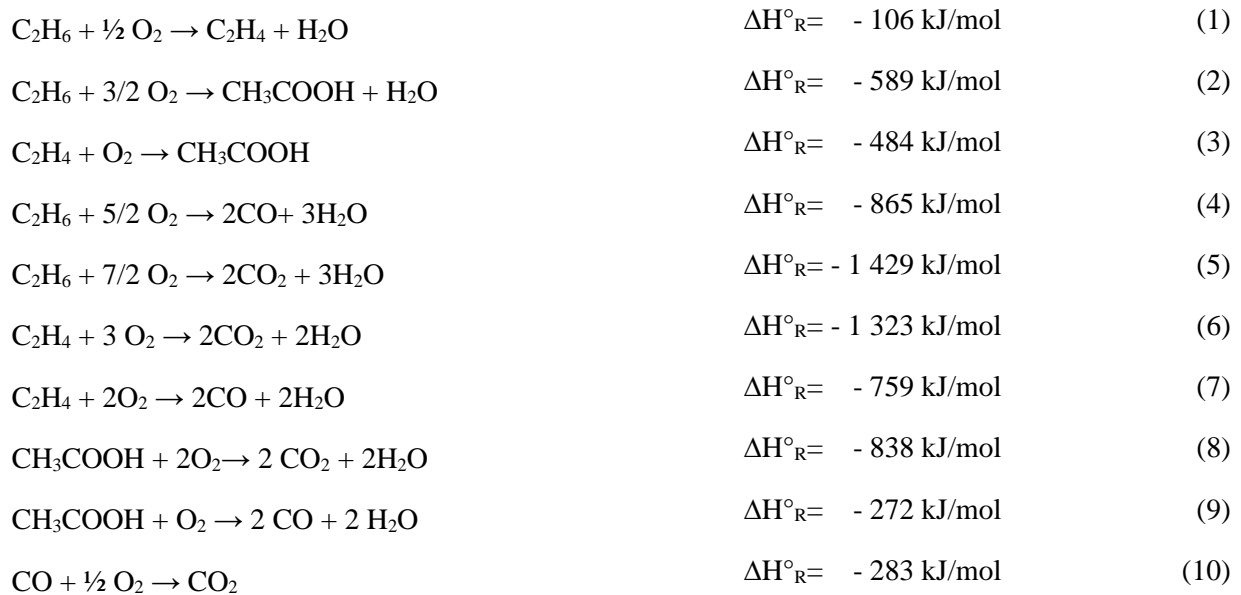


Figura 1-16. Rutas de reacción de la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno y coproducción de ácido acético. Tomada de la ref. [35].

Un gran número de catalizadores a base de óxidos metálicos han sido estudiados para *ODH* de etano por ser efectivos para las oxidaciones selectivas debido a sus propiedades ácido-base y RedOx con un elevado rendimiento catalítico debido a sus facultades superficiales tanto estructurales como electrónicas, y por lo cual el estudio de dichos catalizadores (estudios que por simplicidad de esta tesis solo serán mencionados) se ha enfocado en sus fases cristalinas expuestas, el tamaño de partícula, la morfología, su entorno de coordinación, composición y estados de oxidación de los metales [33]. En la Tabla 1-7 se puede observar una compilación de los catalizadores más destacados en la *ODH-E* con valores típicos de desempeño catalítico. Estos catalizadores se han clasificado en tres grupos: catalizadores que contienen metales nobles, óxidos metálicos reducibles y no reducibles-

Tabla 1-7. Rendimientos reportados de catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etano. Información tomada de la ref. [22].

Catalizador	Temp. (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)			Productividad (g _{etileno} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
			C ₂ =	CO	CO ₂	
BN hidroxilado	590	30	90	9.8	0.2	9.1
Nano hoja BN	540	26	86	13	-	0.17
BN activado	590	44	68	-	-	0.11
Molino de bolas h-BN	550	8.2	92	-	-	0.11
SiB ₆	575	28.2	95.8	4.2	-	1.74
oCNTs	450	6.2	40	-	-	-
B-oCNTs	450	6.1	52.5	-	-	-
B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	550	38	58	31	1.6	0.33
V ₂ O ₅ /γ-Al ₂ O ₃	550	28	60	-	-	0.005
VPO	500	11.2	72.1	2.1	25.8	0.28
Mo-TiO ₂	550	55.2	92.1	-	-	0.64
MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	600	66.5	94.5	2.4	2.4	-
MoV _{0.39} Te _{0.16} Nb _{0.17}	380	39.8	93.9	3.8	2.3	0.47
MoVNbTeO _x /CeO ₂	400	54.6	83.9	10.3	5.8	0.6
MoVTenbCeO _{0.1}	400	56	95.1	4.9	-	0.11

Tabla 1-7. (Continuación).

Catalizador	Temp. (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)			Productividad (golefin g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
			C2=	CO	CO ₂	
MoVSbO	400	64.6	81.5	18.5	-	0.194
Ni/K-Y	600	13.8	72.9	7.6	19.5	0.78
NiO/TiO ₂	450	17.2	85.4	-	14.6	2.2
Ni _{0.85} Nb _{0.15} O	400	66	70	-	30	1.78
Ni _{0.85} -Sn _{0.15}	350	30	72	-	-	0.162
Ni _{0.8} -Ti _{0.2}	-	30	75	-	-	0.169
Ni _{0.95} -W _{0.05}	-	22	78	-	-	0.129
Nb _{0.15} -Ni _{0.85}	350	19	75	-	-	0.11
Ni ₉₃ Ta ₀₇	350	55	70	-	-	0.29
Co/TiO ₂	550	22.2	60	40	-	-
CeO ₂ -ZrO ₂ -NANF	500	40.3	60.6	-	-	0.51
Ni/K-Y	600	13.8	72.9	7.6	19.5	0.78
NiO/TiO ₂	450	17.2	85.4	-	14.6	2.2
Ni _{0.85} Nb _{0.15} O	400	66	70	-	30	1.78
Ni _{0.85} -Sn _{0.15}	350	30	72	-	-	0.162
Ni _{0.8} -Ti _{0.2}	-	30	75	-	-	0.169
Ni _{0.95} -W _{0.05}	-	22	78	-	-	0.129
Nb _{0.15} -Ni _{0.85}	350	19	75	-	-	0.11
Ni ₉₃ Ta ₀₇	350	55	70	-	-	0.29
Co/TiO ₂	550	22.2	60	40	-	-
CeO ₂ -ZrO ₂ -NANF	500	40.3	60.6	-	-	0.51

(i) Catalizadores que contienen metales nobles. Estos materiales usualmente requieren de alta temperatura (> 800 °C) para activar la reacción. Las reacciones de *ODH-E* sobre catalizadores monolíticos de Pt indican que, aunque las olefinas se forman en reacciones de fase gaseosa, las superficies son importantes para la activación de H₂ y CO_x por lo que la optimización depende en gran medida de la morfología del reactor, la dinámica de fluidos y de la composición del

catalizador. Uno de los catalizadores más prometedores es el Pt-Sn/LaMnO₃ que operando a 1 bar de presión y una temperatura de 900 °C reportó un rendimiento a etileno de 66 % revelando que el Pt promueve la conversión de etano y el Sn favorece la selectividad a etileno [33].

(ii) Óxidos metálicos no reducibles. La mayoría de estos catalizadores se basan en óxidos de metales de tierras raras (La₂O₃, Sm₂O₃, CeO₂ y Pr₆O₁₁) aunque algunos incluyen óxidos de Ni- Mg con una productividad muy baja de etileno. Su operación se basa en la formación de radicales libres etilos en fase gaseosa debido a su alta temperatura de operación (500-600 °C) donde el etano se activa cerca de la temperatura de autoignición en las que ocurren reacciones tanto homogéneas como heterogéneas. Aunque los rendimientos pueden ser mejorados con el dopaje de haluros, estos aumentan la corrosión y la contaminación del etileno. El uso de estos catalizadores con selectividad de etileno < 50 % y bajo rendimiento a temperaturas elevadas de reacción, con posible riesgo de explosividad y contaminación de etileno, demuestran ser poco atractivos para la *ODH-E* [33].

(iii) Óxidos metálicos mixtos no reducibles. Dentro de este grupo destacan los óxidos de V y Mo por su capacidad de cambiar su estado de oxidación, siendo los óxidos de vanadio más selectivos (la actividad de los VO_x es casi cuatro veces la de los MoO_x), teniendo estados de oxidación de 3+, 4+ y 5+, que durante los ciclos redox de la *ODH-E* cambian con facilidad. Estos catalizadores se activan fácilmente a través de un proceso RedOx tras la interacción con el etano a 400 °C.

El dopaje de los VO_x con metales de transición como Ni, Cr, Nb, Mo y Sb, ha demostrado una mayor actividad por la minimización de formación de coque sobre el catalizador, particularmente usando Sb. El dopaje con Nb (V-Mo-Nb soportado con alúmina) operando de 300-400 °C, con pretratamiento catalítico térmico a 425 °C y N₂, y una distribución MoV_{0.6}Nb_{0.12}, logro un rendimiento a etileno del 13 % y una conversión de etano del 22 %.

El campo de estudio de estos catalizadores se amplió con la adición de cationes metálicos a estos sistemas para sintetizar catalizadores Mo-V-X-O (X= Al, Ga, Bi, Sb, Te) donde se concluyó que el telurio y antimonio son muy activos en la *ODH-E*, y por su parte la adición de aluminio, bismuto y galio favorecen la conversión de etano y fomentan la formación de ácido acético que se maximiza con la adición de (C₂H₃)₃NHCl durante la síntesis del catalizador.

La investigaciones detallada sobre estos materiales permitió concluir que: (a) la presencia de Te, Sb y Nb son principalmente promotores estructurales del catalizador, (b) la presencia tanto del Te como el Sb propician la formación y estabilidad de las fases cristalinas selectivas, sin embargo,

el Te es volátil, (c) los catalizadores de bajo estado de oxidación que carecen de Nb son más eficientes para la activación del etano que los que contienen Nb, (d) los estados de oxidación bajos del Mo y V (Mo^{6+} y V^{5+}) son deseables para maximizar la actividad de oxidación del etano, lo que requiere tratamientos térmicos a alta temperatura en la activación del catalizador. Adicionalmente se ha reportado que este tipo de catalizadores de los óxidos mixtos del tipo $\text{MoVTe}(\text{Sb})(\text{Nb})\text{O}_x$ se estructuran básicamente en dos fases cristalina denominadas como M1, M2, aunque se han detectado cantidades menores de otras fases. La actividad del catalizador básicamente se atribuye a la fase M1 mientras que la fase M2 principalmente incide sobre la selectividad [33].

En consecuencia, los óxidos metálicos mixtos MoVSbO_x son muy atractivos para la *ODH-E* siendo oportuno mencionar que el Instituto Mexicano del Petróleo es uno de los desarrolladores de este tipo de catalizador con resultados favorables obteniendo una selectividad a etileno de al menos el 90 %, y conversión de etano del 65 % operando a temperatura de reacción inferior a 450 °C [36].

En este escenario, es entonces bastante evidente las ventajas que ofrece la producción catalítica de etileno por la *ODH-E* sobre los procesos térmicos de *SC*. En particular, la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, la operación a condiciones de menor severidad en temperatura que implica una menor demanda energética, el número reducido de subproductos que perfilan un esquema de separación más simple, el mayor rendimiento a etileno, la ausencia de desactivación del catalizador por formación de coque, y la co-formación de ácido acético, un producto de valor comercial, como será discutido en siguiente la sección. [34].

1.6 Ácido acético

El ácido acético es un producto químico importante que se utiliza en una amplia gama de aplicaciones cuyo mercado se estimaba en 16.7 millones de toneladas en 2021 [37]. La producción total de ácido acético se reparte en la fabricación de monómero de acetato de vinilo (VAM) 33 %, anhídrido acético 18 %, ácido monocloroacético (MCA) 17 % ester de acetato 17 % y ácido tereftálico 17 %. La demanda del ácido acético se ve impulsada por el crecimiento de varios productos de consumo como recubrimientos, adhesivos, resinas, barnices alcoholes vinílicos polímeros para embalaje, etc [38] como se muestra en la Figura 1-17. En 2021 el ácido acético fue el producto número 1043 más comercializado (tomando en cuenta que este estudio solo considera

la venta y compra de este recurso en términos monetarios mas no del consumo) por un total de 3.22 MMUSD, siendo su mayor exportador China con 852 MUSD, India el mayor importador (324 MUSD) y México el tercer comprador más grande de este recurso con 290 MUSD [39].

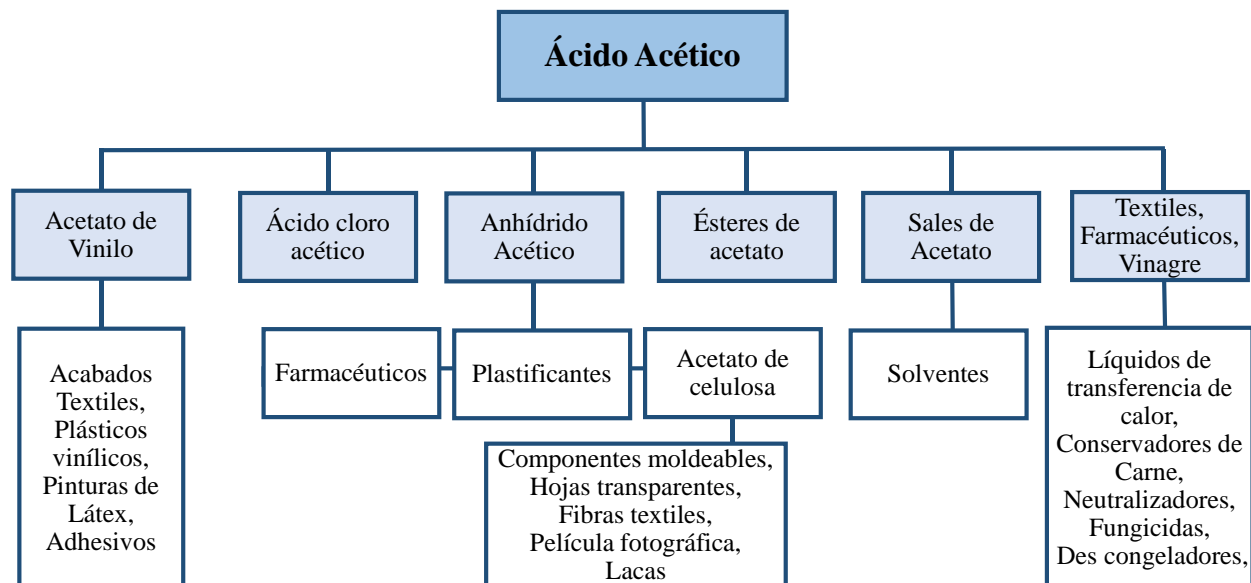


Figura 1-17. Usos y aplicaciones del ácido acético. Figura adaptada de la ref. [40]

1.7 Procesos de producción de ácido acético.

La producción de ácido acético a partir de materias primas derivadas de recursos fósiles se circunscribe a cuatro rutas básicas, a saber, (i) la carbonilación de metanol: procesos Monsanto y Cativa, (ii) la oxidación de acetaldehído, (iii) la oxidación parcial de hidrocarburos como n-butano o nafta, y (iv) la deshidrogenación oxidativa de etano a presión. También puede obtenerse por medios biológicos anaerobios o aerobios que, por simplicidad, no serán detallados en este trabajo de tesis pues solo produce el 10 % del mercado [38]

1.7.1 Carbonilación de Metanol

La carbonilación de metanol conocida más ampliamente como el proceso Monsanto ocupa la mayor parte del mercado con alrededor del 75 %, a través de una reacción que es favorecida termodinámicamente a temperaturas relativamente bajas por su naturaleza exotérmica, además de tener un rendimiento teórico base carbono cercano a 100 % [38]. En este proceso el combustible e

inversión son de bajo costo, se obtienen relativamente pocos subproductos, mientras que la materia prima es relativamente accesible siendo el metanol un petroquímico primario y el CO un gas industrial extraído por rectificación a baja temperatura de gases reformados en la manufactura de metanol, hidrogeno, gas combustible y acetaldehído [41]. Aunque la ruta de reacción de este proceso es compleja, puede describirse de manera general por la ec. (11).



En el proceso industrial, el metanol y monóxido de carbono reaccionan de forma continua en fase líquida en presencia de un catalizador en un reactor tipo CSTR. El efluente del reactor se compone casi mayoritariamente por ácido acético que pasa por un tren de destilación para su purificación y obtención del denominado ácido acético glacial (99 % pureza) como se muestra en la Figura 1-18. La primera planta que comercializó este proceso fue BASF en la década de 1960s desarrollando un catalizador homogéneo a base de cobalto/yoduro de hidrogeno que al operar a 500 bar de presión y 150-200 °C obtenía un rendimiento del 90 % para ácido acético con la formación de varios subproductos. En la década de los 70s Monsanto (USA) desarrolló un catalizador a base de rodio que optimizaba las condiciones de proceso disminuyendo la presión a 30-60 bar con temperaturas similares a las usadas por BASF pero con un rendimiento a ácido acético de 99 %. En 1996 BP Chemicals (Reino Unido) basado en la tecnología Monsanto desarrollo un catalizador a base de iridio que lograba una selectividad de 99 % a ácido acético y que generaba menores impurezas simplificando la purificación, es decir redujo el número de equipos y gasto energético [38].

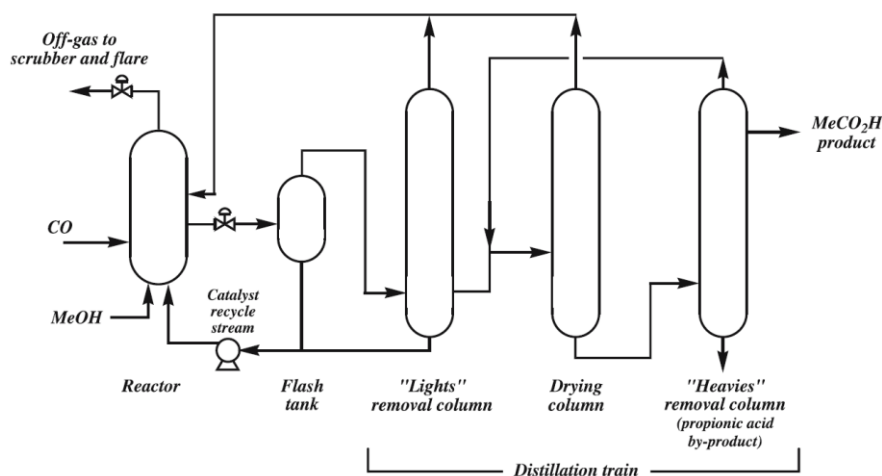


Figura 1-18. Diagrama de proceso de carbonilación de metanol. Tomado de la ref. [38].

1.7.2 Oxidación de acetaldehído

La oxidación de acetaldehído con aire u oxígeno para obtener ácido acético tiene lugar mediante la formación de ácido peracético (radical libre) como intermediario de la reacción, pero de manera muy general se describe con la ec. 12.



La reacción se realiza en fase líquida operando a una temperatura de 50-80 °C y una presión de 1-6 atm, en procesos discontinuos se utiliza una dilución de acetaldehído que contiene acetato de manganeso II $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ como catalizador. El uso de sales metálicas como catalizadores permite oxidar el acetaldehído a ácido acético a gran escala de forma segura y la conversión de acetaldehído es superior al 90 % con una selectividad a ácido acético superior al 94% [42]. Para evitar la explosividad de la mezcla reactante se mantiene la concentración de oxígeno por debajo del 10%. El acetaldehído residual se recupera mediante destilación y el ácido acético se purifica hasta el 99 % tal y como se muestra en la Figura 1-19 [38]. Aunque esta ruta logra productividades atractivas de ácido acético y por mucho tiempo fue la principal vía de su obtención, en la actualidad esta ruta quedó relegada a un plano secundario por los procesos de carbonilación de metanol.

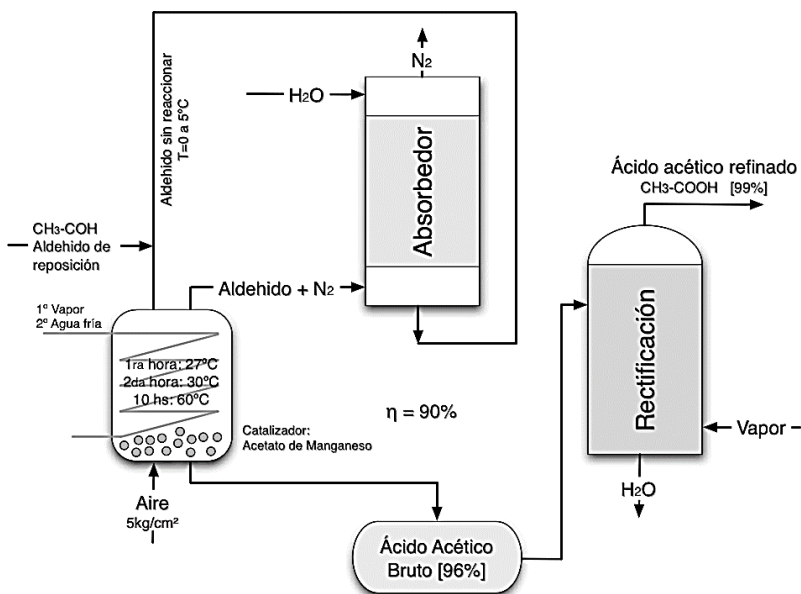


Figura 1-19. Diagrama típico del proceso de oxidación de acetaldehído a ácido acético. Tomada de la referencia [43].

1.7.3 Oxidación de hidrocarburos

La oxidación de derivados del crudo como butano y nafta en fase líquida genera diferentes productos y entre estos destaca el ácido acético. La selección de materia prima, condiciones de oxidación y productos objetivo, sin embargo, depende de las necesidades del mercado y la economía del proceso; en general, la tendencia es minimizar los subproductos con menor valor comercial como es el caso del ácido fórmico, metil-etil-cetona, acetona y acetaldehído. En general, el proceso inicia con la alimentación al reactor que recibe hidrocarburos, reactantes no convertidos y aire (O_2 como agente oxidante). El efluente de reacción se enfría y se separa en una fase rica en hidrocarburos y otra acuosa. La primera se lava por absorción en aceite y un absorbente (carbón activado), el hidrocarburo remanente se recupera o incinera en un horno antes de liberar el nitrógeno y CO_x a la atmosfera. Los hidrocarburos líquidos sin reaccionar y el aceite de absorción son recirculados al reactor. El ácido acético se recupera de la fase acuosa del separador primario donde su concentración alcanza 10 a 45 %vol, dependiendo de los subproductos del proceso y disolventes empleados tal y como se muestra en la Figura1-20 [41].

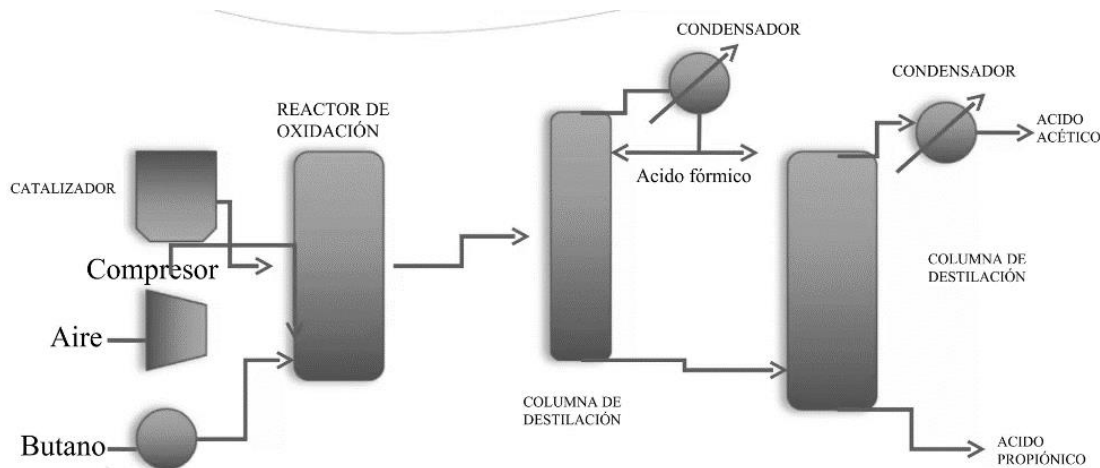


Figura 1-20. Diagrama típico del proceso de oxidación hidrocarburos en fase líquida (Butano) a ácido acético. Tomada de la ref.[44].

Los procesos vigentes usan comúnmente aire en lugar de oxígeno y la reacción se lleva a cabo por tres vías principales, (i) en fase vapor no catalizada a 350-400 °C y 10-15 atm; (ii) fase líquida no catalizada 160-180 °C y 45-55 atm para butano (30-40 atm para naftas), y (iii) en fase líquida homogénea catalizada usando catalizadores que son principalmente sales orgánicas

solubles de cobalto y/o manganeso, con níquel, cromo, bismuto, vanadio, y otros metales multivalentes. La composición de la mezcla de productos se controla hasta cierto grado por la temperatura de reacción, diluyentes de presión, conversión de hidrocarburos y recirculación selectiva de algunos productos de reacción. Por ejemplo, el uso de agua como diluyente modifica la trayectoria de la reacción y la formación de ésteres por hidrólisis incrementando la producción de ácidos y alcoholes. En general a pesar de poder implementar varios hidrocarburos como materia prima solo el butano catalizado por cobalto y con condiciones operativas 170-180 °C de temperatura y 55 atm de presión da como resultado una gran selectividad de ácido acético cercana al 75 % tal como se ve en la Tabla 1-8. La gran cantidad de sus productos en la reacción requiere de grandes trenes de separación, consecuentemente esta ruta es más desventajosa que la carbonilación del metanol, además de exhibir selectividades de ácido acético menores.

Tabla 1-8. Productos por vía de oxidación de hidrocarburos de diferente naturaleza en % mol. Modificada de la referencia [41].

Hidrocarburo	Propano	Butano	Butano	Butano
Presión (atm)	20	55	55	60
Temperatura (°C)	281	171-178	171-178	180
Catalizador	Ninguno	Cobalto	Manganeso	Silicio
	Distribución molar %			
Metanol	-	7.46	4.94	-
Etanol	23.8	7.46	8.24	-
Propanol	-	-	-	-
Formaldehído	21.8	-	-	22
Acetaldehído	-	1.49	1.64	-
Acetona	4.3	0.74	1.64	-
Metil-etil-cetona	-	0.74	1.64	-
Acido fórmico	-	7.46	26.37	4
Ácido acético	17	74.62	54.94	57
CO	17.1	-	-	17
CO ₂	16	-	-	-
Otros	-	Trazas	0.54	-
Total	100	100	100	100

1.7.4 Proceso de ODH-E para producir ácido acético (ODH-EAA)

La formación de ácido acético es una reacción secundaria de la ODH-E sobre los catalizadores del tipo MoV(Nb)Te(Sb)Ox, sin embargo, la incorporación de otros metales en la formulación combinada con algunos ajustes en las condiciones del proceso, puede dirigir la reacción a la formación preferencial de ácido acético incluso sobre la producción de etileno (Figura 1-21). En 2005, de hecho, la compañía SABIC comercializó una planta con producción de 30,000 toneladas por año de ácido acético basado en un proceso de oxidación catalítica de etano. El catalizador empleado es una mezcla de óxidos de Mo y V, modificados con Nb y Pd, que permite potenciar la selectividad a ácido acético. Notar, que la combinación de esta tecnología con etano de bajo costo puede resultar económica y competitiva con la tecnología de carbonilación de metanol debido a la alta disponibilidad de gas seco en regiones como el medio oriente [45].

En el trabajo de Thorsteinson y Young [46] se reportó que, sobre el catalizador MoVNbOx y el uso de alta presión (20 atm), se incrementó la selectividad a ácido acético hasta un 25 % con una selectividad a etileno cercana a 65 %. Tres patentes de Karim et al. [47]-[49] pertenecientes a SABIC demuestran que la adición de Pd al catalizador MoVNbOx aumenta la selectividad de ácido acético a 80 %, y oxida completamente el CO a CO₂ [45]. Adicionalmente, sobre catalizadores del tipo Mo-V, la formación de producto de ácido acético aumenta significativamente cuando se incorpora agua a la mezcla de reacción [50]. En el caso de catalizadores del tipo MoVNbOPd soportados en TiO₂ se detectó que las condiciones de reacción más favorables para la formación de ácido acético se sitúan por debajo de 250 °C y al menos 13 atm (Tabla 1-9) [51].

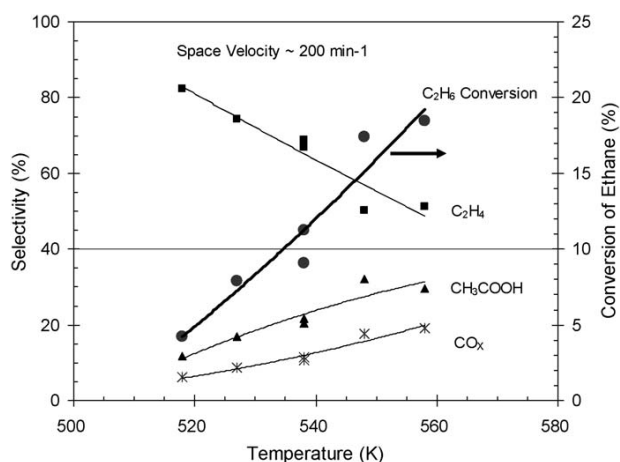


Figura 1-21. Conversión de C₂H₆ y selectividad de productos sobre un catalizador de tipo MoV en función de la temperatura a espacio velocidad constante ~ 200 min⁻¹ (Peso del catalizador = 0.2 g, C₂/O₂ = 0.8, P = 14 bar). Tomada de la referencia [50].

Tabla 1-9. Resultados de selectividad a etano y ácido acético en la DHO-EAA sobre un catalizador de MoVNbOPd soportado en TiO₂. Información tomada de la ref.[35].

Presión (atm)	Temperatura (°C)	Selectividad (%)	
		C ₂ H ₄	CH ₃ COOH
0	225	100	0
0	275	49.1	0
6.8	225	31.9	45.2
6.8	275	1.8	67.5
13.6	225	2.6	82.0
13.6	275	0.15	64.6

1.8 Metodología de superficie respuesta (MSR)

La *ODH-E* una ruta atractiva para la producción de etileno que, en el camino para escalar la tecnología utilizando reactores de lecho fijo con enfriamiento externo de diámetro pequeños (3/4 a 2.5 pulg) y longitudes entre 6 y 8 m, tendrá que operar a presiones moderadas siendo inevitable la co-formación de ácido acético el cual es un producto de valor comercial. En este contexto, es conveniente investigar con detalle el efecto de las principales variables (Temperatura, Presión, Relación de alimentación etano/oxígeno, etc.) en la reacción de *ODH-E* mediante la medición de los niveles de conversión de reactivos, rendimiento y selectividad a productos, eficiencia, calor liberado, etc. Para tal fin, el uso de herramientas matemáticas y estadísticas como el diseño de experimentos resulta altamente atractivo, en particular, los diseños de experimentos del tipo de superficies de respuesta que pueden ser utilizados con fines de predicción y optimización.

La metodología de superficie respuesta o MSR por sus siglas en inglés, es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es una función de múltiples variables y cuyo objetivo último es la optimización del valor de la respuesta. Los modelos permiten representar gráficamente la evolución de una respuesta como función de los valores de una serie de variables independientes que la afectan resultando en una superficie solida en el espacio tridimensional cuya topología puede ser cualquiera de las mostradas en la Figura 1-22, acompañada de líneas de contorno para el análisis óptimo [52]. Usualmente la *MSR* se aplica cuando se desconoce la relación entre las variables y respuestas de

un proceso, por lo cual el primer paso consiste en encontrar una aproximación algebraica entre las variables independientes y la(s) respuesta(s) en estudio. Para tal fin, usualmente se emplea un polinomio de orden bajo (p. ej., ec.13) sobre alguna región de variables independientes, si los valores experimentales se acoplan a esta expresión, el modelo se considera de primer orden (Figura 1-22 a). Cuando este modelo no reproduzca los datos experimentales de manera adecuada debe utilizarse un polinomio de mayor grado como el de segundo grado (ec.14), en particular, cuando existe una curvatura en el sistema (Figura 1-22 b-d). Aunque es muy difícil que los modelos tengan el dominio completo sobre toda la gama de probables variables independientes, funcionan bien en regiones de operación correctamente acotadas [52].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (13)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (14)$$

La estimación de los parámetros para cualquiera que sea el modelo algebraico se realiza eficazmente si se aplican los diseños de experimentos apropiados para la recopilación de datos, a menudo estos diseños se denominan diseños de superficie de respuesta.

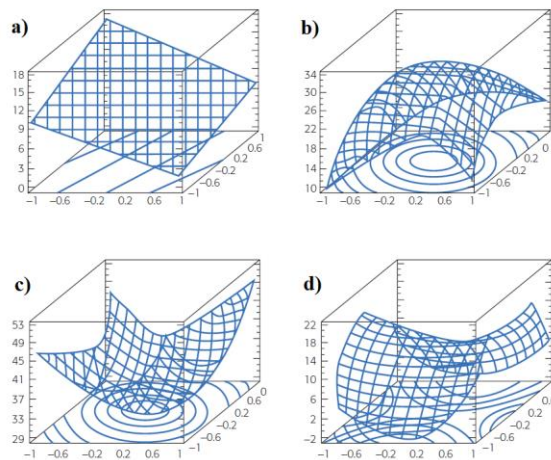


Figura 1-22. Superficies de respuesta. (a) Modelo de primer orden, y b) c) d) Modelos de segundo orden con diferentes topologías. Tomada de la ref. [52]

1.8.1 Diseños experimentales para ajustar superficies de respuesta

La premisa inicial del uso de la herramienta de diseño de experimentos (*DoE*) es la planeación y ejecución de un número reducido, pero bien definido, de experimentos que permitan extraer la mayor cantidad de información del proceso. Estos experimentos facilitarán el ajuste y

análisis de superficies de respuesta, además de optimizar el costo y el número de ensayos para la obtención del modelo de regresión, por lo que comúnmente se busca que el diseño cumpla con lo siguiente [52]:

- Proporciona una distribución razonable de puntos de datos en la región de interés.
- Permite investigar la idoneidad del modelo incluyendo la falta de ajuste.
- Permite realizar la experimentación en forma de bloques.
- Permite opcionalmente la construcción secuencial de diseños de orden superior.
- Proporciona una estimación de error puro con la incorporación de réplicas en el punto central.
- Requiere un número razonable de experimentos.
- No requiere demasiados niveles de variables independientes.
- Asegura simplicidad de los cálculos de los parámetros del modelo mediante regresión.

Dentro de estos diseños de experimentos se encuentran los diseños de tipo factorial completos (e.g., 2^k , $3^k \dots n^k$) donde k es el número de factores o variables independientes y n el número de niveles de cada factor. Para un caso en el que se estudien los efectos de presión y temperatura sobre alguna variable dependiente y cada factor tenga tres niveles, $k=2$ y $n=3$. Los *DoE* factoriales son particularmente convenientes cuando se desea calificar y cuantificar el efecto principal de un factor, así como sus interacciones binarias con otros factores, pero a medida que la cantidad de factores en estudio aumenta, el diseño factorial exige un mayor número de experimentos, por ejemplo, para dos factores el diseño $2^k=2^2=4$ y el $3^k=3^2=9$, mientras que para 3 factores el diseño $2^k=2^3=8$ y el $3^k=3^3=27$. Si bien el diseño 2^k complementado con réplicas en el punto central permite valorar la curvatura- global del sistema con un número reducido de experimentos, no permite el estudio de los efectos no-lineales desglosados de los factores a diferencia del diseño 3^k , aunque éste último necesita de un número mucho mayor de experimentos. De manera alternativa existen otros *DoE* de denotados como de superficie de respuesta como el Diseño de Compuesto Central (*CCD*) o el Diseño Box-Behnken (*BBD*), que permiten realizar el estudio con un menor número de experimentos. Estos diseños se emplean cuando se requiere explorar una región que se espera sea compleja o que el punto óptimo se encuentra dentro de esta región experimental, usualmente requieren tres niveles para cada factor para estimar la curvatura de la superficie en la dirección de cada factor [52].

1.8.2 Diseño de Composición Central (CCD).

EL *CCD* es uno de los *DoE* más utilizado teniendo la ventaja de que requiere de un número relativamente bajo de experimentos y puede ser construido a partir de un diseño factorial 2^k completo agregando puntos sobre los ejes o puntos axiales y al centro con réplicas [52], como se muestra en la Figura 1-23. Este diseño en el que cada factor tiene tres niveles es ampliamente recomendado cuando se tienen 3 o más factores de estudio. Además de ofrecer información sobre los efectos principales e interacciones binarias, permite la cuantificación desglosada de los efectos cuadráticos por factor. Existen tres variantes de diseños *CCD*, a saber, el centrado en las caras, el inscrito y el rotable. En el primero los límites de los puntos axiales coinciden con la región factorial, en el segundo los puntos axiales están dentro de la región factorial, y en el tercero están fuera de la región factorial extendiendo la región de aplicación del *CCD*.

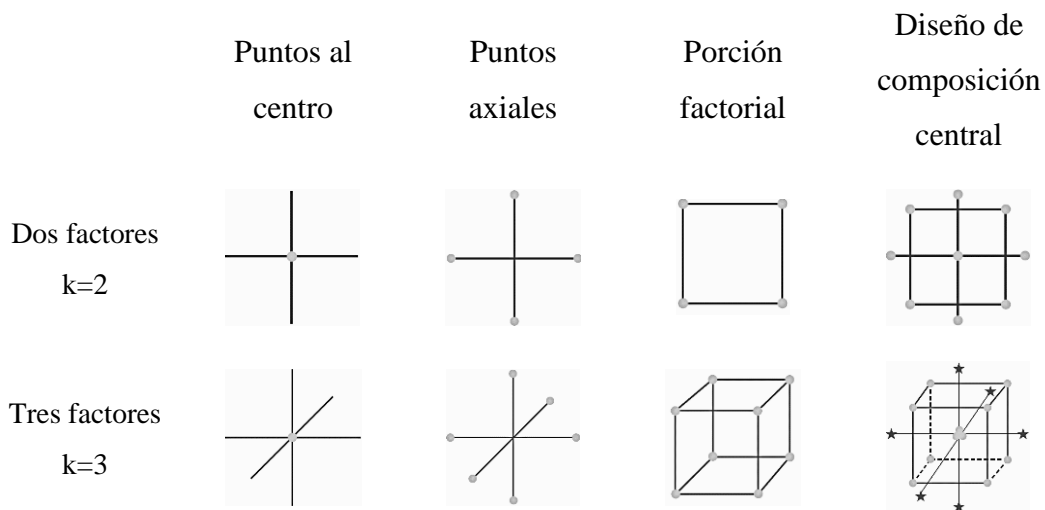


Figura 1-23. Representación y construcción de un CCD para $k=2$ y $k=3$. Modificada de la ref.[52].

1.8.3 Diseño Box-Behnken (BBD)

El diseño *BBD*, como sucede con el *CCD*, es ampliamente recomendado cuando se tienen tres o más factores involucrados, y suelen ser eficientes en cuanto al número de experimentos a realizar. El *BBD* es un diseño rotatable o cuasi rotatable, lo cual indica que dentro de la región experimental, los puntos experimentales alrededor del punto central tienen la misma distancia (línea verde en la Figura 1-24b), es decir que la varianza de la respuesta estimada sobre un punto depende de la distancia de este al punto central del diseño y no de la dirección en la que se

encuentra, lo cual no sucede con el *CCD* cuya distancia de los puntos axiales y de los puntos de la porción factorial son diferentes (Figura 1-24a). Es así que entonces el *BBD* estudia una región interna del campo experimental mientras que el *CCD* lo hace en la región externa. Otra ventaja del *BBD* con respecto al *CCD* es el número de experimentos ya que a medida que aumenta el número de factores (k) la cantidad de experimentos necesarios es menor en el caso del *BBD* como se muestra en la Tabla 1-10, y esto refleja un estudio experimental de menor costo y tiempo.

En este contexto, es pertinente cerrar el capítulo comentando que en este trabajo de tesis se aplicará un diseño de experimentos de superficie de respuesta del tipo *BBD* para estudiar la región interna del campo experimental y tratar de encontrar las condiciones de reacción que optimicen el valor de una serie de respuestas catalíticas experimentales (conversiones, selectividades a productos, eficiencia, etc.) en la *ODH-E*. La reacción fue efectuada en un reactor a escala laboratorio empacado con un catalizador del tipo MoVSbO_x desarrollado y patentado por el IMP [36]. Como antecedente se tiene la tesis de maestría de la ref. [35], en la que se aplicó un diseño *CCD* centrado en las caras para el mismo sistema de reacción, pero como ya se mencionó dicho diseño no contempla la región interna de la zona experimental, por lo cual al aplicar un *BBD* se consigue complementar dicho estudio y comparar los resultados de ambos diseños de experimentos.

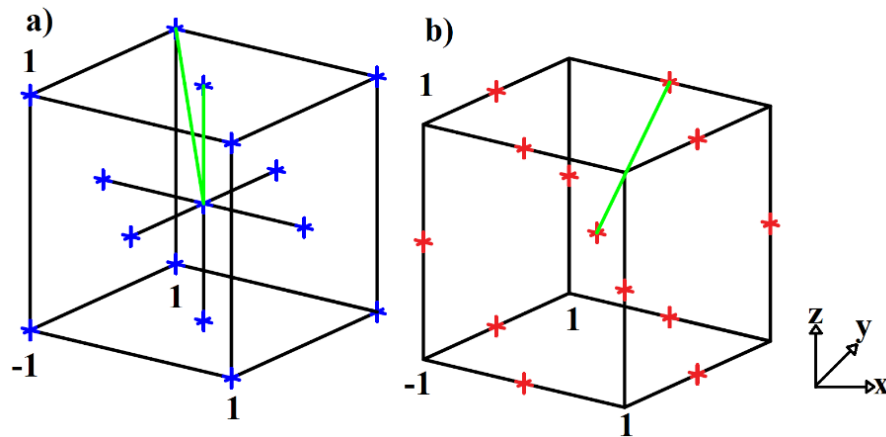


Figura 1-24. Representación de diseños de experimentos de tres factores $k=3$: (a) *CCD* centrado en las caras y b) *BBD*. Modificado de la ref. [53].

Tabla 1-10. Número de experimentos requeridos para aplicar los diseños Box-Behnken y de Composición Central en función del número de factores (k).

Numero de Factores (k)	<i>BBD</i>	<i>CCD</i>
3	15	20
4	27	31
5	46	52
6	54	90
7	62	152

1.9 Referencias bibliográficas

- [1] Gas Natural y Petroquímica, Secretaría de Energía. En <https://www.gob.mx/sener/articulos/gas-natural-y-petroquimica>. Consultado (07/11/2022).
- [2] Chemical Composition of Natural Gas. En <https://www.enbridgegas.com/about-enbridge-gas/learn-about-natural-gas>. Consultado (09/11/2022).
- [3] Petroleum Gas. The observatory of Economic Complexity (OEC). En <https://oec.world/es/profile/hs/petroleum-gas>. Consultado (27/04/2022).
- [4] Natural Gas in gaseous state. The observatory of Economic Complexity (OEC). En <https://oec.world/es/profile/hs/natural-gas-in-gaseous-state>. Consultado (27/04/2023)
- [5] J. H. Estrada. Desarrollo del gas lutita (shale gas) y su impacto en el mercado energético de México: reflexiones para Centroamérica. México, D. F. Naciones Unidas (2013) 218 pag.
- [6] Prontuario Estadístico julio 2022 de la secretaria de energía (SENER). En www.gob.mx . Consultado (04/11/2022)
- [7] Producción de Gas por Componentes, Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH). En <https://sih.hidrocarburos.gob.mx/> . Consultado (29/9/2022).
- [8] L. Sarmiento, A. Molar-Cruz, C. Avraam, M. Brown, J. Rosellón, S. Siddiqui, B. Solano-Rodríguez. Mexico and U.S Power systems under variations in natural gas prices. Energy Policy 1596 (2021) 112378.
- [9] Natural Gas by Country 2023. World Population Review. En <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/natural-gas-by-country> . Consultado (27/04/2023).
- [10] Today in Energy. U.S. Energy Information Administration. En <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=907&t=8> . Consultado (23/04/2023).

- [11] Yacimiento de petróleo. Tiposde.com. En https://tiposde.com/yacimiento_de_petroleo.html . Consultado (29/09/2022).
- [12] World Shale Resource Assessments. U.S. Energy Information Administration. En <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/> . Consultado (23/04/2023).
- [13] Atlas geológico recursos no convencionales (Lutita gas/aceite). Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH). En https://hidrocarburos.gob.mx/media/3095/atlas_geologico_no_convencionales_v3.pdf Consultado (29/09/2022).
- [14] K. M. Sundaram, M. M. Shreehan, E. F. Olszewski. Ethylene. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (2010) 1–39.
- [15] S. A. Chernyak, M. Corda, J. P. Dath, V. V. Ordonsky, A. Y. Khodakov. Light olefin synthesis from a diversity of renewable and fossil feedstocks: state-of-the-art and Outlook. Chem. Soc. Rev. 51(2022) 7994.
- [16] Ungvarsky, Janine, Salem. Ethylene. Press Encyclopedia of Science (2022). En <https://www.bibliotecas.unam.mx/> . Consultado (28/09/2022).
- [17] S. L. Suid. New and Future Developments in Catalysis Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts (2013). Elsevier. Polonia. 466 pag.
- [18] Global Ethylene Market (By Production Capacity & Demand): Insights & Forecast with Potential Impact of COVID-19 (2022-2026). Research and Markets the world's largest market research store. En <https://www.researchandmarkets.com/reports/5531033/global-ethylene-market-by-production-capacity-and> . Consultado (03/11/2022).
- [19] Latin America's petrochemical industry: Unexpected changes resulting from COVID-19 and lower crude oil prices. S&P Global Commodity Insights. En <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/research-analysis/unexpected-changes-to-latam-petchem-industry-from-covid19.html> . Consultado (03/11/2022).
- [20] Ethylene. The Observatory of Economic Complexity (OEC). En <https://oec.world/es/profile/hs/ethylene?countryComparisonRankSelector=Top&yearSelector4=tradeYear2> . Consultado (27/04/2023).
- [21] Ethylene polymers. The Observatory of Economic Complexity (OEC). En <https://oec.world/es/profile/hs/ethylene-polymers> . Consultado (27/4/2023).
- [22] J. Sheng, B. Yan, W Lu, B. Qiu, X. Gao, D. Wang, A. Lu. Oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins on metal-free catalysts. Chem Soc Rev 50 (2021) 1438.
- [23] T. Ren, M. Patel, K. Blok. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. Energy 31 (2006) 425.
- [24] Pygas upgrading for European steam crackers. Digital Refining, Processing, Operations & Maintenance. En <https://www.digitalrefining.com/article/1000578/pygas-upgrading-for-european-steam-crackers> . Consultado ((23/04/2023).
- [25] D. Lee, A. Elgowainy. By-product hydrogen from steam cracking of natural gas liquids (NGLs): Potential for large-scale hydrogen fuel production, life-cycle air emissions reduction, and economic benefit. International Journal of Hydrogen Energy 43 (2018) 20143.
- [26] M. N. Rosli, N. Aziz. Simulation of ethane steam cracking with severity evaluation. Materials Science and Engineering 162 (2017) 012017.

- [27] Birth of the Petrochemical Industry a National Historic Chemical Landmark. ACS Chemistry for Life. En: <https://www.acs.org/education/whatischemistry/landmarks/petrochemical-industry-birthplace.html> . Consultado. (20/04/2023).
- [28] Z. Geng, R. Zeng, Y. Han, Y. Zhong, H. Fu. Energy efficiency evaluation and energy saving based on DEA integrated affinity propagation clustering: Case study of complex petrochemical industries. *Energy* 179 (2019) 863.
- [29] A. Farshi , F. Shaiyegh , S. H. Burogerdi A. Dehgan. FCC Process Role in Propylene Demands Petroleum. *Science and Technology* 29 (2011) 875.
- [30] J. M. Chen, B. Yua, Y. M. Weia. Energy technology roadmap for ethylene industry in China. *Applied Energy* 224 (2018) 160.
- [31] C. Zhang, B. Lu, X. Yuan, H. Li, M. Ye, W. Wang. Reactive simulation of industrial methanol-to-olefins fluidized bed reactors and parameter analysis. *Power Technology* 393 (2021) 681.
- [32] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujado. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General* 221 (2021) 397.
- [33] S. Najari, S. Saeidi, P. Concepcion, D. D. Dionysiou, S. K. Bhargava, A. F. Lee, K. Wilson. Oxidative dehydrogenation of ethane: Catalytic and mechanistic aspects and future trends. *Chem Soc Rev* 50 (2021) 4564.
- [34] M. Dente, A. Beretta, T. Faravelli, E. Ranzi, A. Abbr., M. Notarbartolo. Ethylene production via Partial Oxidation and Pyrolysis of Ethane. *Studies in Surface Science and Catalysis* 136 (2001) 313.
- [35] R. Téllez-Sánchez. Aplicación del diseño de experimentos CCD en la Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno (Ácido Acético y Óxidos de Carbono). Tesis de maestría. Instituto Mexicano del Petróleo (2022). 226 pag.
- [36] J. S. Valente, J. M. López-Nieto, H. Armendáriz Herrera, A. Masso Ramírez, F. I. Barcelo, M. L. A. Guzmán-Castillo, R. Quintana-Solórzano, A. Rodríguez-Hernández, P. del Ángel-Vicente, E. Maya-Flores. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene and Preparation of Multimetallic Mixed Oxide Catalyst for such Process. US Patent 9,409, 156 B2 (2006).
- [37] Acetic Acid market - Growth, Trends, Covid-19 Impact, and Forecasts (2023 - 2028). Mordor Intelligence. En <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/acetic-acid-market>. Consultado (15/04/2023).
- [38] A. C. Dimian, C. S. Bildea, A. A. Kiss. Applications in Design and Simulation of Sustainable Chemical Processes. Elsevier, Amsterdam (2019). 483 pag.
- [39] Acetic Acid. The Observatory of Economic Complexity (OEC). En <https://oec.world/es/profile/hs/acetic-acid?countryComparisonRankSelector=Top&latestTrendsScaleSelector=Trade%20Value> . Consultado (27/04/2023).
- [40] M. Cheryan, S. Parekh, M. Shah, K. Witjitra. Production of Acetic Acid by *Clostridium thermoaceticum*. *Advances in Applied Microbiology* 43(1997) 1.
- [41] E. R. León-Julio. Estudio de mercado y procesos de obtención de ácido acético. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México (1989) 153 pag.
- [42] V. H. Agreda. Acetic Acid and Its Derivates. Marcel Dekker, Inc. New York (1992). 468 pgs.
- [43] Oxidación en fase líquida con oxígeno. Textos científicos. En <https://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/oxidacion-fase-liquida-oxigeno> . Consultado (17/11/2022).

- [44] Gabriela Gonzales. Procesos Químicos y Operaciones Básicas (Introducción a la ingeniería química). Slideshare. En https://es.slideshare.net/GabrielaaleGonzalez/presentacion-gabby-2917568?from_action=save . Consultado (17/11/2022).
- [45] M. Soliman, Y. Al-Zeghayer, A.S. Al-Awadi, S. Al-Mayman. Economics of Acetic Acid Production by Partial Oxidation of Ethane. APCBEE Procedia 3 (2012) 200.
- [46] E.M. Thorsteinson., T.P Wilson, E.G. Young, P.H. Kasai. The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium. Journal of Catalysis 52 (1978) 116
- [47] K. Karim, E. Mamedov, M.H. Al-Hazmi, A.H. Fakeeha, M.A. Soliman, Y.S. Al-Zeghayer, A.S. Al-Fatish, A.A. Al-Arif. Catalysts for Producing Acetic Acid from Ethane Oxidation, Processes for Making Same and Method of Using Same. U.S. Patent 6, 030, 920 (2000).
- [48] K. Karim, E. Mamedov, M.H. Al-Hazmi, A.H. Fakeeha, M.A. Soliman, Y.S. Al-Zeghayer, A.S. Al-Fatish, A.A. Al-Arif. Catalysts methods for Producing Acetic Acid from Ethane Oxidation using Mo,V,Pd and Nb based catalysts, Processes of Making Sameand Methods of Using Same. U.S. Patent 6,310,241 (2001).
- [49] K. Karim, E. Mamedov, M.H. Al-Hazmi, A.H. Fakeeha, M.A. Soliman, Y.S. Al-Zeghayer, A.S. Al-Fatish, A.A. Al-Arif. Catalysts for Producing Acetic Acid from Ethane Oxidation, Processes of Making Same and Methods of Using Same. U.S. Patent 6,383,977 (2002).
- [50] F. Rahman, K. F. Loughlin, M. A. Al-Saleh, M. R. Saeed, N. M. Tukur, M. M. Hossain, K. Karim, A. Mamedov. Kinetics and mechanism of partial oxidation of ethane to ethylene and acetic acid over MoV type catalysts. Applied Catalysis A: General 375 (2010) 17.
- [51] S. I. Al-Mayman, M. A. Soliman, A. S. Al-Awadi, Y. S. Al-Zeghayer. Reaction kinetics of ethane partial oxidation to acetic acid. Applied Petrochemical Research. 8 (2018) 29.
- [52] D.C. Montgomery. Diseño y Análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V. México (1991). D.F. 589 pag.
- [53] H. Gutiérrez Pulido. R. De La Vara Salazar. Análisis y diseño de experimentos. Segunda Ed. México (2008).Ed.McGraw-Hill . 545 pag.

CAPÍTULO 2.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Resumen del capítulo

Este capítulo describe los procedimientos experimentales seguidos para obtener y determinar las respuestas asociadas al desempeño del catalizador (un óxido mixto multi-metálico del tipo MoVSbO_x) en la reacción deshidrogenación oxidativa de etano a etileno con formación concomitante de ácido acético. Como punto de partida se describe brevemente el procedimiento de síntesis y activación del catalizador MoVSbO_x, un material desarrollado y patentado por el IMP. Posteriormente se describe con cierto detalle la unidad de micro-reacción usada para determinar el desempeño de catalizadores en la *ODH-E*, un sistema diseñado e instalado en las facilidades del IMP. Se ofrece información relevante de las tres secciones que componen a la unidad de micro-reacción que, por conveniencia, comprenden la sección de alimentación de reactivos, de reacción y de análisis del efluente del reactor por cromatografía de gases en línea. Debido a la importancia que tienen en la conciliación de los balances de masa y elementales que son claves en la determinación de los valores de las respuestas catalíticas como conversión, rendimiento y selectividad a productos, etc., se dedican subsecciones particulares para describir la manera en que se calibraron los instrumentos de medición como controladores de flujo másico y el cromatógrafo de gases para analizar la composición de la corriente de alimentación y el efluente del reactor. En la última parte del capítulo se describe la secuencia del cálculo de los balances de masa y elementales (p. ej., base carbono) de la reacción experimental de *ODH-E*, seguida por el cálculo detallado de los diferentes calificadores para medir el valor de las respuestas catalíticas (conversión de etano, selectividad a etileno y ácido acético, productividad o eficiencia, calor de reacción, etc.) que serán consideradas y analizadas en el diseño de experimentos tipo Box-Behnken (*BBD*) que está incluido en el capítulo 3 de esta tesis.

2.2 Síntesis y Activación del catalizador del tipo MoVSbOx.

Los experimentos catalíticos considerados en el presente trabajo de tesis fueron efectuados sobre un catalizador patentado por el IMP [1]-[3] que corresponde a un óxido mixto multi-metálico del tipo MoVSbOx. Este material fue sintetizado mediante el método hidrotérmico a partir de la mezcla de los precursores metálicos que contienen molibdeno, vanadio y antimonio, adicionando las cantidades necesarias para producir un sólido con la relación atómica nominal siguiente: $\text{MoV}_{0.25}\text{Sb}_{0.10}\text{O}_x$. De manera más particular, los reactivos utilizados en la síntesis fueron ácido molíbdico, sulfato de antimonio y sulfato de vanadilo, como precursores metálicos, además de clorhidrato de metilamina, un compuesto amino-orgánico que funciona como agente director de estructura, y agua desionizada.

En forma muy sucinta pues no es el objetivo de este trabajo centrarse en aspectos de síntesis de materiales, el procedimiento seguido para producir 10 g de material activado comprendió los siguientes pasos [3].

- (i) Preparar una solución de ácido molíbdico (Reasol, con 86.5% p de pureza como MoO_3) en agua agregando 9.14 g del ácido en 61 ml de agua bidestilada a 85 °C (solución A).
- (ii) Disolver 3.01 g de clorhidrato de metilamina (Valno, grado industrial con 98 % p de pureza) en la solución A, agregar 12 ml de agua, luego agregar 2.09 g de sulfato de antimonio (Valno, con 97 % de pureza) y 12 ml de agua, y agitar durante 1 h (solución B).
- (iii) Añadir 3.83 g de sulfato de vanadilo ($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, American Elements con 18.73 % p de V) y 12 ml de agua a la solución B y agitar durante 1 h a 85 °C (mezcla de reacción).
- (iv) Transferir la mezcla de reacción a un reactor Parr, burbujear nitrógeno durante 10 min y tratar hidrotérmicamente a 175 °C durante 24 h.
- (v) Enfriar el reactor y separar el sólido de las aguas madres.
- (vi) Lavar el sólido recuperado con agua destilada y luego secarlo en estufa a 100 °C por 15 h.
- (vii) Activar el material mediante un proceso térmico combinado primero calcinando en atmósfera estática de aire estático a 280 °C por 2 h y luego con flujo de nitrógeno a 590 °C por 2 h, de acuerdo con el esquema simplificado de la Figura 2-1.

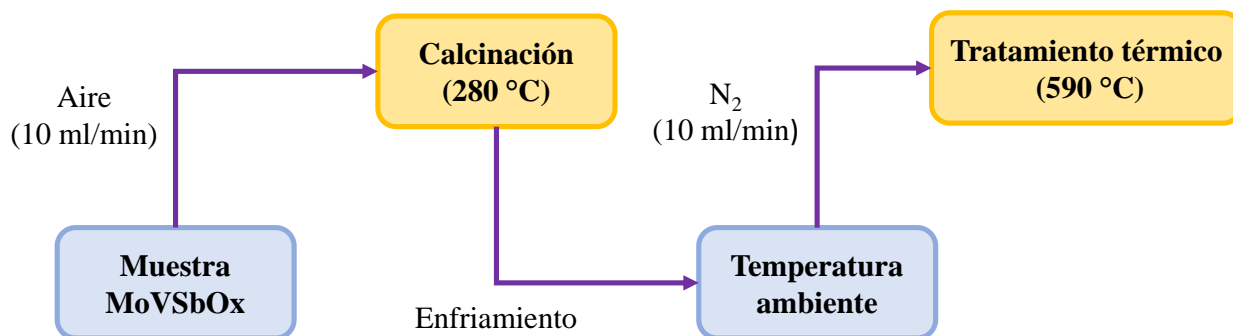


Figura 2-1. Esquema simplificado de las condiciones aplicadas en la activación del catalizador MoVSbOx.

Se ha comentado en el capítulo 1 que la fase cristalina denotada como M1 es la que le confiere la actividad a los óxidos mixtos del tipo MoVTe(Sb)(Nb)Ox, sin embargo, en la síntesis de este tipo de materiales es muy complicado producir únicamente esta fase. Otras fases que usualmente están en menor proporción pueden coexistir con la fase M1, de manera relativamente frecuente la fase M2, aunque también la molibdita (MoO_3) e incluso $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$. De este modo, con la finalidad de determinar la presencia de las especies cristalinas coexistiendo con la fase M1 en el catalizador activado, se realizó un análisis por difracción de rayos X [1]. Para tal fin, se utilizó un difractómetro Siemens D5005 equipado con un monocromador de grafito con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha 1$, corriendo el análisis en un intervalo de medición de 4 a 60 grados en 2 theta (2θ) con deltas de 0.02 grados y tiempo de 2 s.

Las líneas de difracción más importantes presentes en el patrón de difracción de rayos X que se despliega en la Figura 2-2, se ubicaron en valores de 2θ igual a 7.8, 8.9, 22.1, 27.1, 30.5, 35.4 y 39.3 grados correspondiendo a la estructura ortorrómbica de la fase cristalina M1 ((ICDD, 01-078-8847) cuya composición teórica es $(\text{NH}_4)_{3.2}\text{Mo}_{32.34}\text{V}_{7.66}\text{Sb}_{2.10}\text{O}_{114.60}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. De manera adicional, se puede observar que el sólido activado está constituido de la fase cristalina M2 con composición química teórica de $\text{Sb}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ por las líneas de difracción ubicadas en 2θ igual a 22.2, 28.2, 36.2, 45 y 50 grados (ICCD, PDF 00-033-0104).

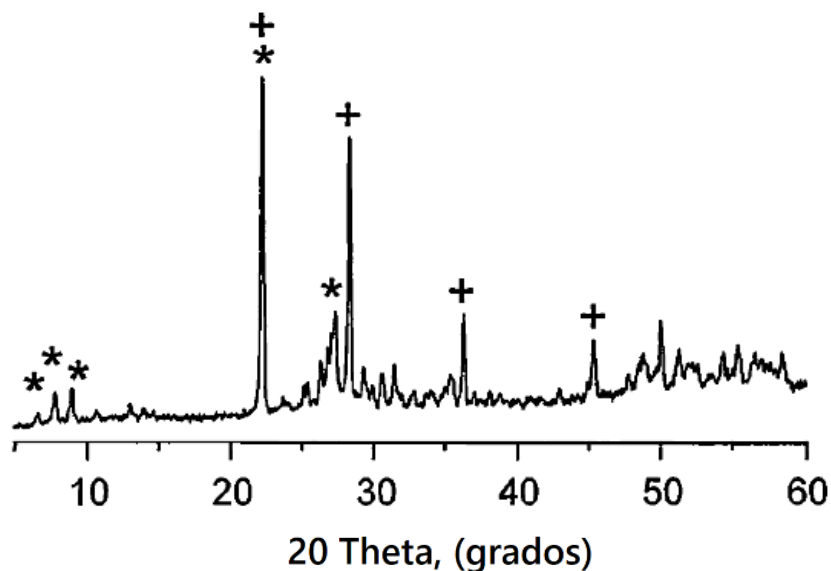


Figura 2-2. Patrón de DRX del catalizador MoVSbOx en su forma activada. Las reflexiones de las fases cristalinas identificadas han sido denotadas como (*) para la fase M1 y (+) para la fase M2. Tomado de la ref [1].

2.3 Unidad de Micro-Reacción para la *ODH-E*

La unidad de micro reacción para estudiar la reacción de *ODH-E* se encuentra instalada en los laboratorios del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y fue originalmente diseñada para realizar mediciones experimentales del desempeño catalítico (conversión y distribución de productos) de catalizadores sólidos a diferentes condiciones de reacción. Las características más representativas de esta unidad se muestran en la Tabla 2-1.

La unidad es semiautomatizada (uno o más de sus elementos se controlan mediante un *software* y el resto manualmente) teniendo como centro de control un PC Dell Precision T1500 con procesador Intel R Core TM i5 CPU 750 a 2.67 Ghz, 4.0 GB de memoria RAM y Windows Vista como sistema operativo, además de un software de control diseñado por la compañía Honeywell cuya función principal es el control y ajuste de los flujos de los diferentes gases de proceso, la temperatura del horno del reactor y las temperaturas de la mezcla gaseosa, La presión del reactor, por el contrario, se ajusta de manera manual mediante una válvula de restricción colocada a la salida del reactor [4]. Dentro del límite de baterías del proceso es posible identificar tres secciones: alimentación de reactivos, reacción, y análisis de corrientes por Cromatografía de Gases (*GC*) como se muestra en la Figura 2-3. Es de suma importancia que toda persona que opere la unidad

de micro-reacción haga uso de bata de laboratorio, zapatos de seguridad, lentes de seguridad, cubrebocas o mascarilla para polvos y guantes de nitrilo [4].

Tabla 2-1. Características de la Unidad de Micro-Reacción para *ODH-E*. Información Tomada de la referencia [4].

Variable controlable	Características de diseño
Temperatura de reacción (°C)	250-600
Presión de operación (atm-g)	1-4
Flujo volumétrico total de la mezcla gaseosa reactante (<i>sccm</i>)	0-250
Gases de proceso	Etano, Metano, Oxígeno, Aire
Gases diluyentes	Hidrógeno, Helio, Nitrógeno
Masa del catalizador (g)	0.3-3.0
Diámetro interno de reactor (cm)	0.5 a 2
Análisis del efluente del reactor	Por <i>GC</i> en línea

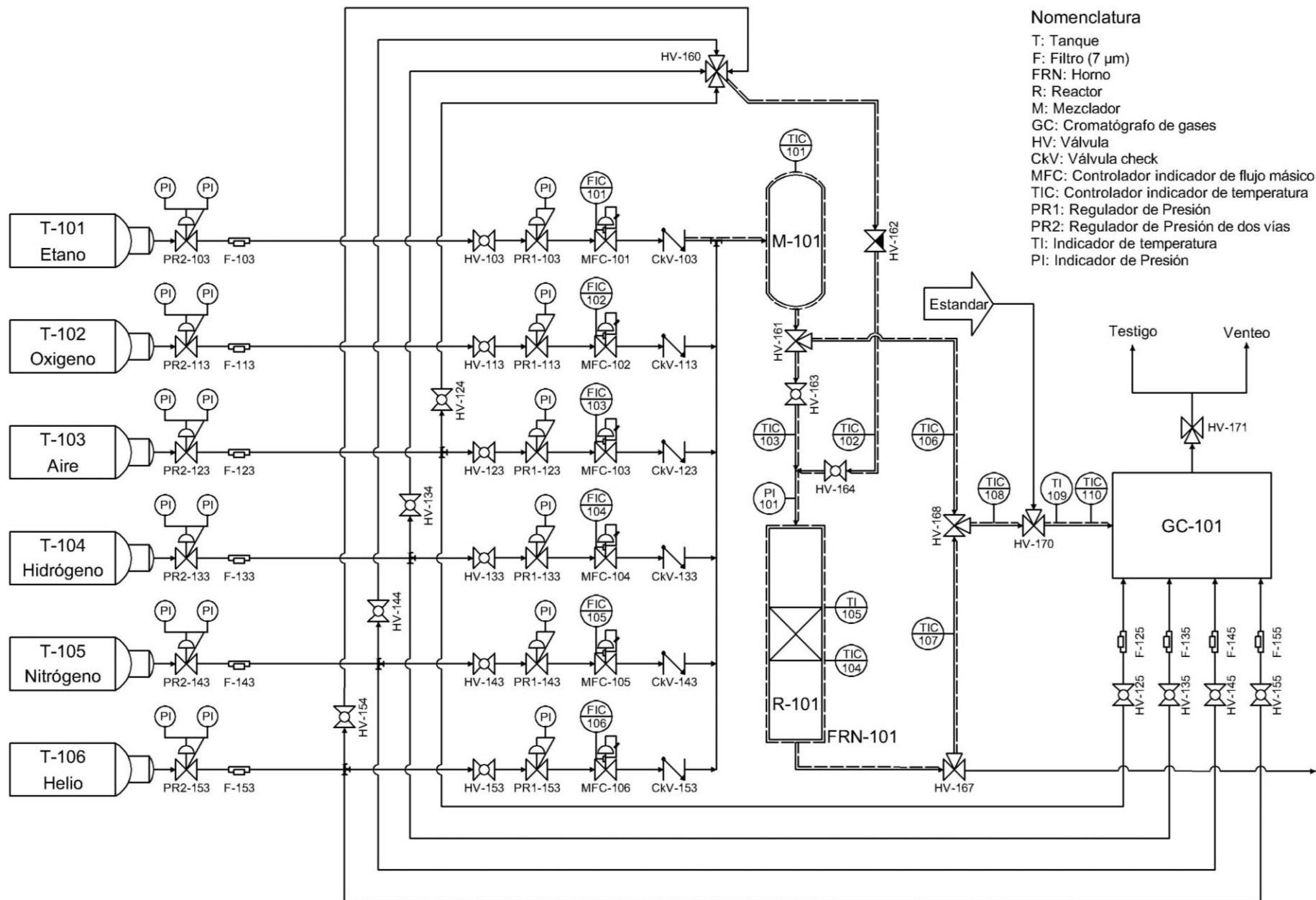


Figura 2-3. Diagrama simplificado de tubería e instrumentación (DTI) de la unidad de micro-reacción para la ODH-E del IMP.

2.3.1 Alimentación de reactivos

La unidad de micro reacción fue originalmente diseñada para alimentar hasta seis gases de proceso que incluyen a los reactivos esenciales de la *ODH-E* como el etano, oxígeno y aire (como fuente opcional de O₂), además de tres opciones de diluyentes como nitrógeno, helio e hidrógeno. La pureza del etano y oxígeno (aire) empleado son del 99 % vol.+ y 99.9 % vol.+, respectivamente, mientras que los diluyentes inertes al ser compartidos con el cromatógrafo de gases son de ultra alta pureza (99.99% vol.) [5]. El caudal de cada uno de los gases de proceso se controla y cuantifica de manera independiente (Tabla 2-2) mediante controladores de flujo másico térmicos (*MFC*) Brooks Modelo 5850i identificados como *FIC* (Controlador Indicador de Flujo) en el diagrama de la Figura 2-3. Los gases de proceso están contenidos en cilindros a presión, unidos a un regulador de dos vías para monitorear la presión interna y ajustar la presión de salida al proceso. Cada una de las líneas de los gases de proceso tiene un filtro de 7 µm (micras) para retener sólidos, una válvula ON/OFF para bloquear o suministrar la corriente de gas, y una válvula *check*, además de los *MFC* ya mencionados anteriormente como se muestra en la Figura 2-3. Para iniciar con la alimentación se abren manualmente las válvulas de alimentación de los gases de proceso a la unidad (HV-103, HV-113, HV-123, HV-133, HV-143, y HV-153), según lo requiera el experimento, para alimentar el etano, oxígeno, aire, hidrógeno, nitrógeno y helio, respectivamente. Posteriormente, en la pantalla principal del software, ingresar el valor del SP (*set point*) de flujo para cada uno de los gases de proceso en los *MFCs* referidos como FIC-101, FIC-102, FIC-103, FIC-104, FIC-105 y FIC-106 etano, oxígeno, aire, hidrógeno, nitrógeno y helio, respectivamente [4].

Tabla 2-2. Identificadores e intervalos de flujo de los gases de proceso de la Unidad de Micro-Reacción para *ODH-E*. Información tomada de las refs.[4]-[6].

Gas	Controlador ID (ver Figura 1)	Intervalo de flujo (<i>sccm</i>)
Etano	FIC-101	0 – 100
Oxígeno	FIC-102	0 – 50
Aire	FIC-103	0 – 100
Helio	FIC-104	0 – 100
Nitrógeno	FIC-105	0 - 100
Hidrógeno	FIC-106	0 – 100

Cuando un catalizador requiera pretratamiento o acondicionamiento *in-situ*, la unidad dispone de las líneas de gases de proceso de aire, nitrógeno, hidrógeno y helio que convergen en una válvula de 5 vías (HV-160) que permite seleccionar el gas a utilizar, seguido de una válvula micrométrica (HV-162) que dosifica el flujo de gas hacia el reactor donde se encuentra el catalizador. Todas las líneas de proceso convergen en un mezclador (M-101) precalentado a 150 °C donde la corriente se homogeniza y posteriormente se termina de precalentar con cintas de calentamiento entre 120 y 175 °C antes de llegar a la zona de reacción (R-101) o de análisis cromatográfico (GC-101).

2.3.2 *Reacción*

El reactor (R-101) usado para coleccionar los datos experimentales reportados en esta tesis es tubular de 0.9 cm de diámetro interno y está hecho en cuarzo. El reactor, que contiene al catalizador en forma de polvo (el lecho catalítico) que está soportado en una placa porosa de 7 µm que impide la salida de este, es operado en modo isotérmico (temperatura constante), isobárico (presión constante), en flujo continuo descendente y en régimen integral. Debido a la naturaleza de la reacción en términos de su exotermicidad y con el objetivo de mejorar la conductividad térmica efectiva del lecho catalítico y, por tanto, minimizar los gradientes térmicos a nivel intra-reactor, el catalizador usualmente se diluye con SiC empleando comúnmente una relación de diluyente a catalizador a 3:1 base masa. Para reducir la segregación de los sólidos y evitar flujos preferenciales en el lecho, el tamaño de partícula del catalizador y del sólido debe de ser el mismo, estando en el caso de los ensayos reportados en este trabajo de tesis en el intervalo 149 - 250 µm.

Para incrementar su temperatura, el reactor se introduce en un horno de calentamiento ATS Co, fabricado de un material refractario y que se calienta a través de resistencias eléctricas hasta 650 °C y cuya temperatura se controla por el TIC-104. La temperatura del lecho catalítico puede ser monitoreada en tiempo real, mediante un termopar de tipo K incorporado en el software de la micro planta de *ODH-E*. Este termopar entra radialmente y toca la pared del reactor en la zona donde se encuentra el lecho catalítico (Figura 2-4). Típicamente, en una prueba catalítica destinada a evaluar el desempeño de catalizadores en la reacción de *ODH-E*, la mezcla de reacción previamente precalentada ingresa al reactor por la parte superior y atraviesa el lecho catalítico constituido, como ya fue referido, de una mezcla de partículas de catalizador y diluyente. Si bien

los ensayos catalíticos se efectúan a una temperatura definida, en el curso de la misma la temperatura del reactor puede ser fácilmente ajustada a diferentes niveles debido a que el software de control permite incorporar hasta 10 niveles de temperatura con rampas definidas y tiempos de permanencia determinados [4].

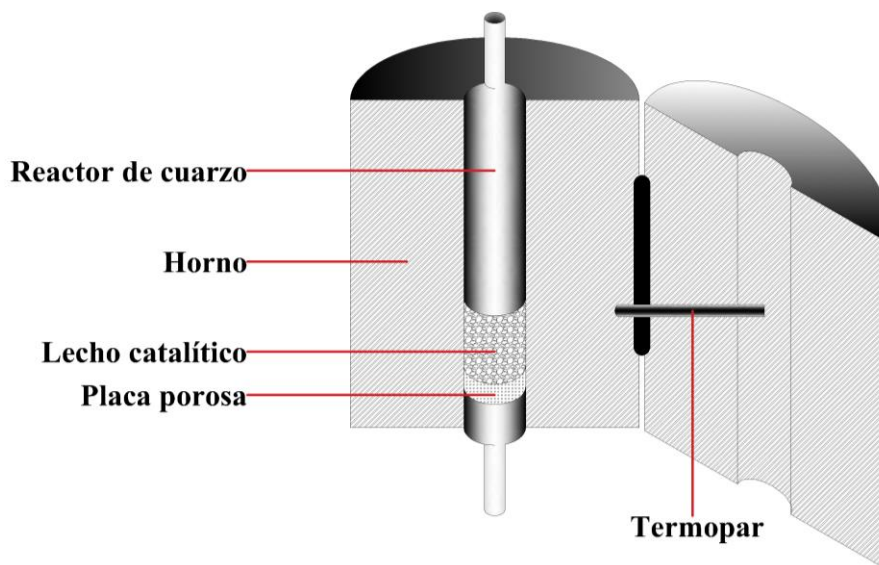


Figura 2-4. Diagrama simplificado de la zona de reacción de la unidad de micro-reacción para la ODH-E del IMP.

A continuación, se expone en forma muy simplificada, el procedimiento asociado a la operación de la unidad de micro-reacción encaminado en la determinación de las propiedades catalíticas de un material:

- i)* Verificar que el horno de calentamiento (FRN-101) que alberga al reactor se encuentre a temperatura ambiente visualizando la respuesta del TIC-104, esto particularmente aplica si el sistema de reacción se ha utilizado en algún experimento previo lo cual es común.
- ii)* Estando por debajo de los 40 °C, si aplica, se procede a retirar el reactor de cuarzo del experimento previo. Revisar el estado del reactor y si está en buenas condiciones, soplear con aire seco para remover residuos de material. Si el reactor está roto o fisurado, reemplazarlo.
- iii)* Pesar en una balanza analítica la masa de catalizador y diluyente requeridos y en el intervalo de tamaño de partícula ya comentado. Típicamente se empaican de 0.5 a 1.0 g de catalizador.

Mezclar el catalizador y el diluyente, y luego verter la mezcla al reactor con ayuda de un embudo de cristal o de plástico.

- iv) Conectar el reactor al sistema de tuberías de la unidad de micro reacción mediante tuercas y férulas de teflón que se colocan en los extremos superior e inferior del reactor, y realizar la prueba de hermeticidad usando un gas inerte que puede ser helio o nitrógeno. Para tal fin, el reactor se presiona a unos 4 bar y se considera que el reactor está hermético si este valor de presión (PI-101) se mantiene invariable por un mínimo de 5 min.
- v) Si el reactor está hermético, liberar la presión y encasillar el reactor en el horno de calentamiento y aislar las uniones superior e inferior.
- vi) Iniciar el calentamiento de las líneas de proceso corriente abajo (alimentación) y corriente arriba con respecto al reactor que básicamente corresponde al efluente del reactor al cromatógrafo de gases (GC-101). Considerando las condiciones de presión típicas en los experimentos y que el producto oxigenado esperado menos volátil es el ácido acético, la temperatura de las trazas deberá ser entre 140 y 175 °C dependiendo la presión de operación, para evitar la condensación de esta especie [4].
- vii) Ingresar el SP de la temperatura de operación del reactor a través del software de control según lo requiera el experimento. Las rampas de calentamiento se programan en base a la velocidad o tiempo de calentamiento definiendo las unidades de tiempo, la base de punto final de la rampa y los límites inferior y superior de las temperaturas al momento de la estabilización. Establecida la rampa de calentamiento, se descarga al controlador, se activa y se corre el programa, de esta manera se iniciará el calentamiento y como testigo el TIC-104 registrará el cambio de temperatura hasta estabilizarse a la temperatura deseada.
- viii) Simultáneamente al calentamiento del reactor, iniciar la alimentación de los gases de proceso tal como se describió anteriormente, asegurando que la válvula HV-161 dirija el flujo hacia el *by-pass* para verificar la composición de alimentación por cromatografía de gases (análisis que será descrito más adelante) comprobando el paso de la corriente a través del testigo ubicado a la salida del GC-101.
- ix) Una vez verificada la composición de la corriente de alimentación, alinear los gases de proceso al reactor cuando éste alcance aprox. 250 °C (cuando aún no comienza la reacción)

con la válvula HV-161. Ajustar la presión del reactor al valor definido cerrando gradualmente la válvula de alivio hasta que el manómetro PI-101 marque la presión objetivo.

- x) Una vez estabilizadas la presión y temperatura de reacción, y que los gases de procesos han sido dirigidos al reactor, esperar entre 10 y 15 minutos para comenzar con las inyecciones del efluente del reactor al cromatógrafo de gases para su cuantificación. A cada condición de reacción usualmente se realizan tres inyecciones al cromatógrafo de gases.
- xi) Terminado el último análisis cromatográfico programado, se inicia el paro de la unidad lo que implica liberar la presión con la válvula de alivio, la suspensión de la alimentación de los gases de proceso y el enfriamiento de la unidad ingresando el valor cero al *SP* de todos los indicadores-controladores de temperatura, principalmente en el TIC-104 que corresponde al horno del reactor. Alimentar un flujo de inerte (nitrógeno) para barrer los remanentes de agua y oxigenados del sistema.
- xii) Una vez que todos los *TICs* registran la temperatura ambiente se suspende la corriente del gas inerte y se desenergiza la unidad de micro-reacción.
- xiii) Ingresar el método de enfriamiento del GC que apaga los detectores y economiza los gases. Procesar luego las señales cromatográficas de los análisis del *by pass* y el efluente del reactor para fines de balance de masa.

2.3.3 *Análisis cromatográfico*

El análisis por cromatografía de gases (*GC*) es de vital importancia durante el procedimiento seguido, para evaluar las propiedades catalíticas de los materiales al que ofrecen información clave para el cómputo de los balances de masa y elementales. De manera más particular, el análisis por *GC* ofrece la composición detallada de los compuestos que constituyen tanto a la corriente del *by-pass* - sin paso a través del lecho catalítico previo a la reacción - y del efluente del reactor en el curso de la reacción. Para tal fin se utilizó un cromatógrafo de gases de la marca Agilent modelo 7890A fabricado por la compañía *Agilent Technologies*. Este equipo está provisto de tres columnas capilares, dos detectores y dos válvulas multipuertos de 10 vías y 6 vías. El *FID* (Detector de Ionización de Flama) detecta hidrocarburos y especies oxigenadas y el *TCD* (Detector de Conductividad Térmica) gases permanentes y también hidrocarburos, aunque con una menor

sensibilidad con respecto al *FID*. El cromatógrafo de gases (GC-101) está equipado con tres columnas capilares, a saber, dos HP PLOT Q de $30\text{ m} \times 320\text{ }\mu\text{m} \times 0.2\text{ }\mu\text{m}$ y una PLOT Q MOL SIEVE de $60\text{ m} \times 530\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$ [4]. Dicha configuración de columnas permite la adecuada separación entre gases permanentes (oxígeno, nitrógeno, CO y CO₂) hidrocarburos (etano y etileno), además del ácido acético que es un oxigenado (detalles más adelante).

Con el propósito de identificar y cuantificar de manera simultánea todas las especies que constituyen al efluente del reactor (inerte, reactantes no convertidos y productos de reacción), se diseñó e implementó un método de análisis cromatográfico que comprende diversas condiciones de operación a nivel del horno, los detectores, los inyectores, los flujos, etc., como se muestra de manera resumida en la Tabla 2-3. La operación del GC-101 requiere del uso de cuatro gases: aire extra-seco, además de hidrógeno, nitrógeno y helio todos con calidad UAP (99.999 %vol). El aire e hidrógeno se utilizan en la flama del *FID*, el N₂ es empleado como gas de complemento (*make-up*) y el He como gas de arrastre (*carrier*). El GC-101 cuenta con dos *loops* de 250 microlitros, los cuales se llenan de manera continua con muestra de gas proveniente de la unidad cuando el equipo está en el modo de “espera”. Al activarse el análisis, el gas de arrastre toma la muestra de los *loops* y los distribuye hacia las diferentes columnas mediante el movimiento coordinado de las válvulas multi-puertos.

La operación del GC-101 se controla con una estación de trabajo HP Compaq 8000 Elite SFF PC procesados Inter R Core TM 2 Duo CPU E8500 a 3.16 GHz y 2.0 GB en RAM con sistema operativo Windows 7 Professional, la cual tiene instalado un software especializado (*ChemStation*) que permite activar y editar los métodos de análisis, así como programar análisis periódicos automatizados durante el curso de la prueba catalítica [4].

La composición de la mezcla de reactivos al reactor se confirma mediante análisis replicados (mínimo tres) del *by-pass* del reactor, lo cual se realiza durante el ascenso de temperatura del horno que calienta el reactor. Para fines de balance de masa y elemental, la composición de los análisis individuales se promedia; notar que el criterio de validación para los análisis del *by-pass* es el coeficiente de variación, que corresponde al cociente entre la desviación estándar y el promedio, que no deberá de ser mayor al 3 %.

Tabla 2-3. Condiciones del método cromatográfico implementado para el análisis en línea del *by-pass* y el efluente del reactor en la unidad de micro-reacción. Información tomada de la referencia [4].

Horno	
Temperatura inicial (°C)	40
1ª Rampa de calentamiento (°C/min)	20
Temperatura final (°C)	180
2ª Rampa de calentamiento (°C/min)	60
Temperatura final (°C)	210
Tiempo neto de análisis (min)	23
Puerto de inyección (<i>inlet</i>)	
Temperatura (°C)	200
Modo	Split
Relación de Split	40:1
Detector <i>FID</i>	
Temperatura (°C)	250
Flujo hidrógeno (ml/min)	40
Flujo aire (ml/min)	400
Flujo gas de complemento (<i>make up</i>) (ml/min)	25
Detector <i>TCD</i>	
Temperatura del filamento (°C)	250
Flujo gas de referencia (ml/min)	30
Flujo gas de complemento (<i>make up</i>) (ml/min)	2

Por lo que respecta a la composición del efluente del reactor, el cual se compone de los reactantes convertidos, el inerte y los productos de reacción, se realizan al menos dos análisis por condición de reacción, promediando también la composición correspondiente para fines de balance de masa y elemental. Debido a que cada análisis tiene una duración neta de 23 minutos y el enfriamiento del horno requiere de 6 minutos para regresar a los 40 °C de inicio, las inyecciones al cromatógrafo se realizan de manera periódica cada 29 minutos. De manera relevante y con la finalidad de reducir el tiempo de presencia del operador en la unidad, los análisis tanto del *by-pass*

como del efluente del reactor se automatizan en la estación de trabajo (*Chemstation*) que controla la operación del GC-101, particularmente seleccionando la opción Scheduler. En la Figura 2-5 se muestran dos cromatogramas representativos del análisis del *by-pass*, en los canales de los detectores *FID* y *TCD*. En el *FID* se observa etano como pico dominante, y una pequeña cantidad de etileno que es una impureza del cilindro de etano, mientras que en el *TCD* se observa como picos identificados al oxígeno y nitrógeno.

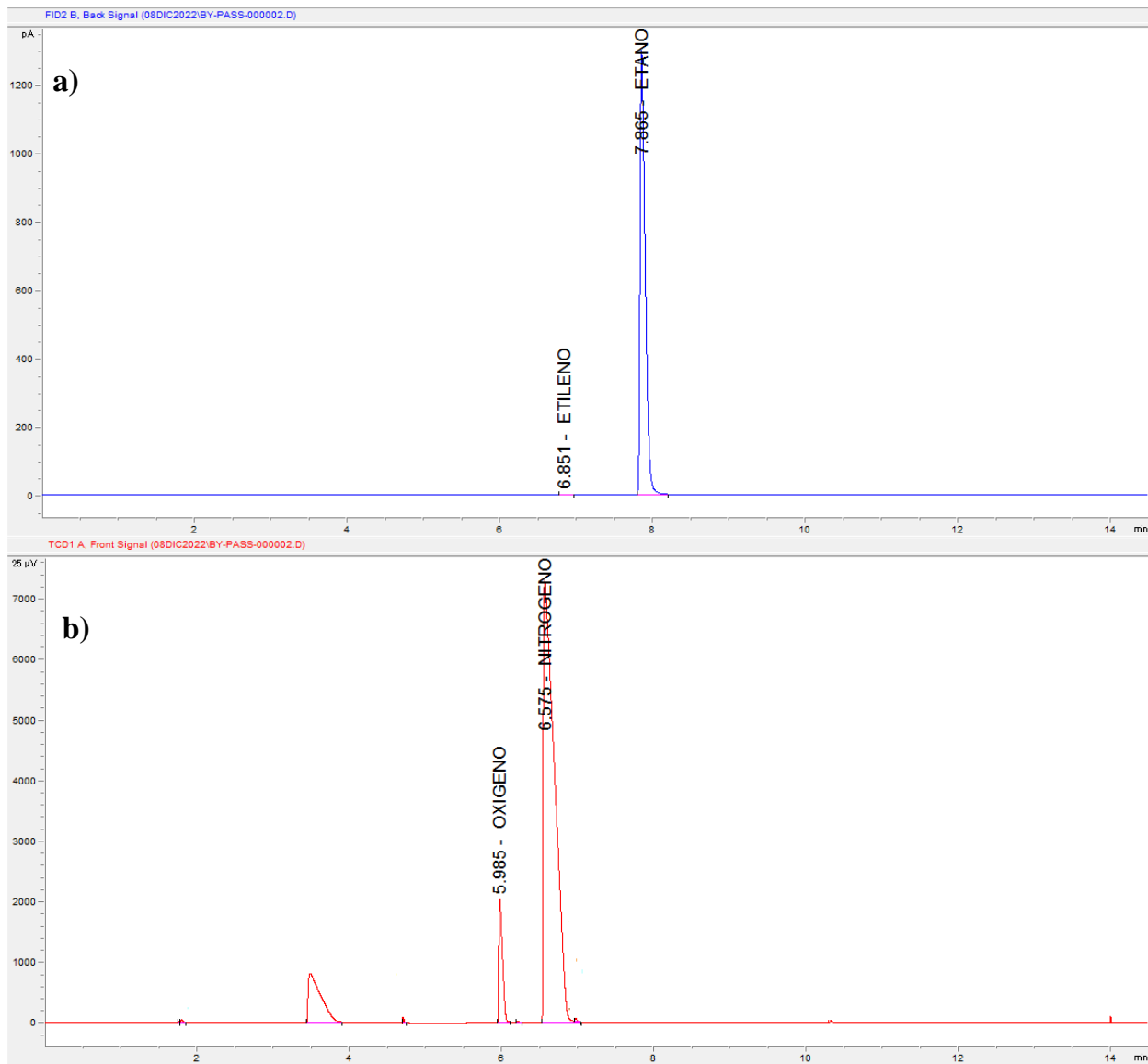


Figura 2-5. Cromatogramas del análisis de la corriente de *by-pass* del reactor (a) detector *FID*, y (b) detector *TCD*.

La Figura 2-6, en tanto, presenta dos cromatogramas representativos del análisis del efluente del reactor en los canales del *FID* y *TCD*. En el *FID* se observa la presencia de etileno a los 6.8 min y el ácido acético poco después de 21 min en la Figura 2-6 a.

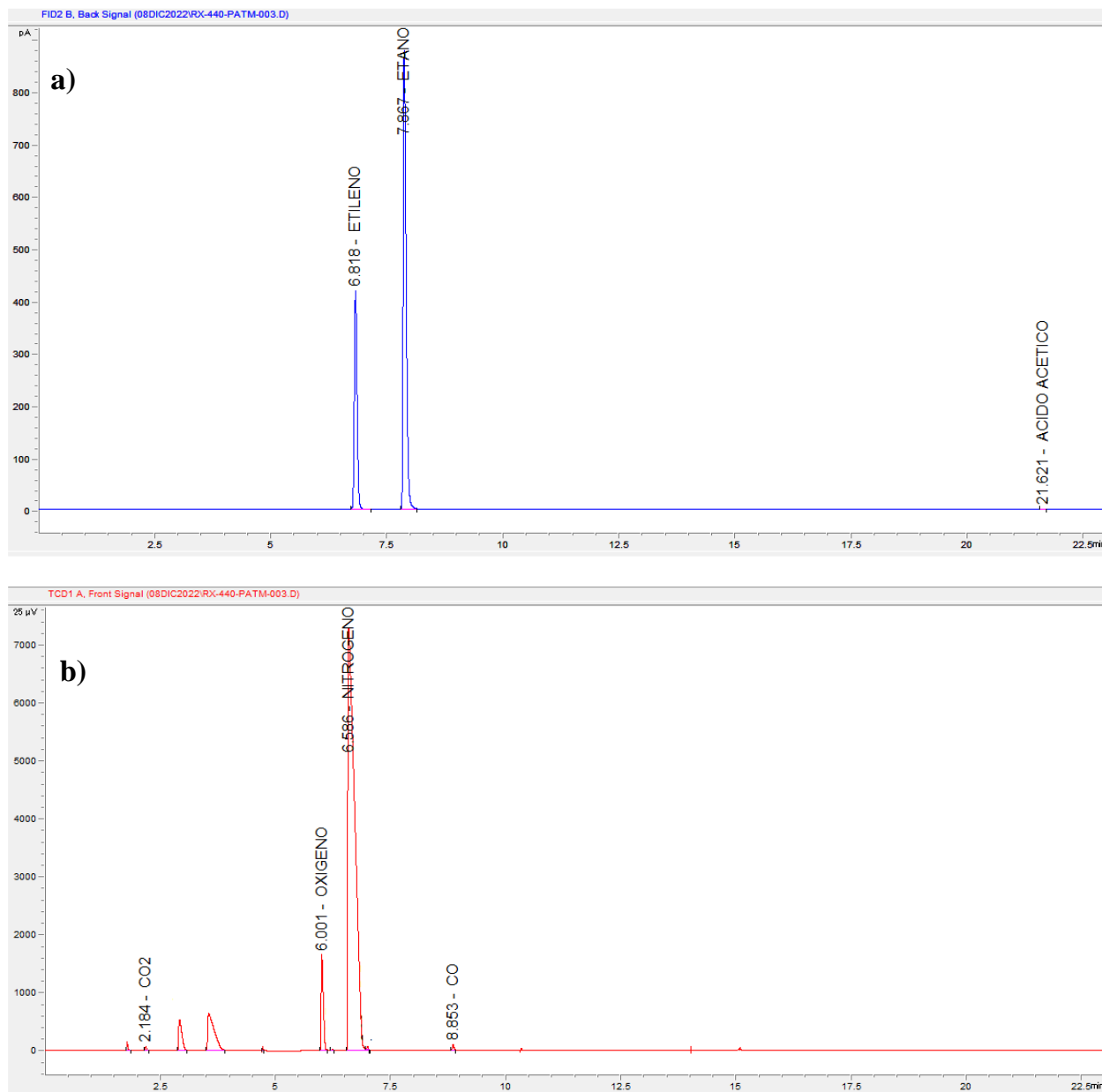


Figura 2-6. Cromatogramas del análisis del efluente del reactor en reacción. (a) detector *FID* y, (b) detector *TCD*.

La identificación y posterior cuantificación de los compuestos se realiza mediante la inyección de estándares primarios y, de ser necesario, estándares secundarios conteniendo los

compuestos de interés en concentraciones definidas y certificadas, como será explicado más adelante en el Capítulo. El orden de elución de los diferentes componentes depende de la naturaleza de la columna y su afinidad con los mismos.

2.4 Calibración de medidores de temperatura y flujo

Termopares. La temperatura es una de las variables que afectan de manera más decidida la velocidad de reacción al tener una influencia exponencial, según la expresión de Arrhenius [7], sobre el coeficiente de reacción. La medición correcta de la temperatura de reacción es de vital y, en el caso de la unidad de micro-reacción para la *ODH-E* es importancia, medida y controlada por el termopar que se ubica en la posición radial en el horno que calienta al reactor (TIC-104 en Figura 1). Las mediciones de este indicador-controlador fueron verificado comparándolo con un patrón de valores previamente medidos por la compañía *Hard Scientific* en el intervalo de temperatura de 300 a 650 °C con resultados que reportan desviaciones inferiores al 0.8 % medidas a 300 °C e inferiores al 1.4 % medidas a 650 °C. Por consecuencia, las mediciones de temperatura ofrecen una confianza de ± 0.25 °C [6].

Controladores de flujo másico (MFC). La medición precisa del flujo de los diferentes gases de proceso empleados en la reacción es fundamental en el cálculo del balance de materia y elemental del reactor. Notar que, por conveniencia, los *MFC* registran caudales volumétricos a condiciones estándar de presión y temperatura, lo cual facilita su conversión directa a caudales molares, usando la ecuación del gas ideal, y a caudales másicos con la incorporación del peso molecular del gas respectivo. Aunque cada *MFC* posee un certificado de calibración de fábrica, las mediciones con corroboradas en sitio antes de la operación de la unidad de micro reacción de la *ODH-E*. Esta verificación consistió en determinar las desviaciones del *SP (set point)* del *MFC* que denota el flujo teórico, relativas al flujo real que es medido a condiciones atmosféricas (0.77 atm y *ca.* 25 °C de la Ciudad de México) con ayuda de un medidor de flujo electrónico, y luego corregido a condiciones estándar de 1 atm y 20 °C, como lo indica la ec. 1, en el intervalo de medición correspondiente (Tabla 2-2) [6].

$$\hat{F}_{S(1\text{atm}, 20^\circ\text{C})} = \hat{F}_{M(0.77\text{atm}, 25^\circ\text{C})} \times (0.77 \text{ atm} / 1 \text{ atm}) \quad (1)$$

Donde:

\hat{F}_S : es el flujo volumétrico real llevado a condiciones estándar, cm^3/min estándar o *sccm* (*standard cubic centimeters per minute*)

\hat{F}_M : es el flujo volumétrico medido, cm^3/min estándar a condiciones P y T del sitio (Ciudad de México).

Con los flujos volumétricos medidos en sitio y los valores del *SP* se construyó una curva de calibración, la cual se ajustó a una línea recta ($y = mx + b$) para verificar la dependencia lineal de las dos variables y poder calcular el flujo volumétrico a cualquier valor de *SP* como se muestra en la Tabla 2-4.

Tabla 2-4. Relaciones de obtenidas de la calibración para el cálculo de los flujos volumétricos reales (\hat{F}_M) a partir del valor de *SP* medido para Etano, O₂, Aire y N₂.

Etano		Oxígeno	
<i>SP</i> (<i>sccm</i>)	\hat{F}_M (ml/min)	<i>SP</i> (<i>sccm</i>)	\hat{F}_M (ml/min)
0	0	0	0
10	13	10	13
20	26	20	26
50	64	30	39
80	105	40	51
100	130	50	63
$\hat{F}_{M,\text{Etano}} = 1.3037 \times SP - 0.1598$ $R^2 = 0.9999$		$\hat{F}_{M,\text{Oxígeno}} = 1.2629 \times SP + 0.4286$ $R^2 = 0.9996$	
Aire		Nitrógeno	
<i>SP</i> (<i>sccm</i>)	\hat{F}_M (ml/min)	<i>SP</i> (<i>sccm</i>)	\hat{F}_M (ml/min)
0	0	0	0
25	32	25	31.5
50	62	50	63
100	123	100	125
150	181	150	184
200	245	200	244
$\hat{F}_{M,\text{Aire}} = 1.2156 \times SP + 0.8035$ $R^2 = 0.9998$		$\hat{F}_{M,\text{Nitrógeno}} = 1.2187 \times SP + 1.2772$ $R^2 = 0.9998$	

2.5 Calibración del Cromatógrafo de Gases (GC)

La precisión de los resultados experimentales del desempeño catalítico (conversión, selectividad, rendimiento, productividad, etc.) en la *ODH-E* dependen sustancialmente de la calidad del análisis cromatográfico siempre que el balance de masa de la unidad de micro-reacción se calcule utilizando el método del estándar interno, como será detallado más adelante. Por lo tanto, la calibración de los detectores y la verificación periódica de la operación del *GC* es de suma importancia. Para fines de balance de masa y elemental, la calibración de los detectores es indispensable pues permite determinar la composición de la corriente de alimentación y el efluente del reactor mediante el uso de factores de respuesta o factores cromatográficos. Para calibrar el equipo se requiere de la inyección de estándares gaseosos primarios y, de ser necesario, secundarios cuya composición contiene preferiblemente a los gases involucrados en el proceso en estudio en una concentración definida, conocida y certificada. Difícilmente un solo estándar incluye todos los componentes de interés o las combinaciones requeridas por lo que, además de requerirse el uso de más de un estándar primario, se puede requerir del uso de estándares secundarios, lo que ayudaría a reducir costos por compra de estándares certificados. El objetivo último de la calibración del *GC* es obtener, para cada componente individual del efluente del reactor, la relación entre la concentración y el área de los picos en el cromatograma a partir de la respuesta de los detectores *FID* y *TCD*, conocida como factor de respuesta cromatográfico (*CF*) y que matemáticamente se representa mediante la ec. 2.

$$CF_i = \frac{\% \text{ mol}_{i_std}}{A_i} \quad (2)$$

Donde:

CF_i denota al factor de respuesta cromatográfico del componente *i*,

$\% \text{ mol}_{i_std}$ representa al porcentaje mol del componente *i* en el estándar primario, y

A_i es el área cromatográfica integrada del pico asociado al *i*.

Por cuestiones de practicidad, los factores de respuesta cromatográficos suelen reportarse en términos relativos al ser referidos a un componente de referencia particular, tal y como lo representa en forma numérica la ec. 3. Para el estudio de la *ODH-E* por conveniencia, el factor de cromatográfico relativo del componente *i* denotados por $CF_{i,R}$, han sido referidos al etano.

$$CF_{i,R} = \frac{CF_i}{CF_{ref}} \quad (3)$$

En la ec. 3, CF_i es el factor de respuesta cromatográfico absoluto del componente i calculado a partir de la ec. 2, mientras que CF_{ref} es el factor de respuesta cromatográfico del componente de referencia que corresponde al etano.

Gases permanentes e hidrocarburos. Para la calibración del *GC* en términos de hidrocarburos y gases permanentes se utilizó un estándar primario solicitado a la compañía PRAXAIR de México, cuyos componentes y concentraciones molares certificadas se presentan en la Tabla 2-5. Este estándar primario contiene hidrocarburos C_1 a C_3 saturados e insaturados, así como CO_2 , CO , hidrógeno, oxígeno y nitrógeno (gas de balance). El *FID* del *GC* sólo detecta hidrocarburos, mientras que el *TCD* detecta tanto gases permanentes como hidrocarburos, aunque estos últimos serán analizados y cuantificados en el *FID* que tiene más sensibilidad.

Tabla 2-5. Composición certificada del estándar primario empleado para la calibración de los detectores *TCD* y *FID* del *GC*.

Clasificación	Componente	% mol
Hidrocarburos (Detectados en el <i>FID</i>)	Metano	1
	Etano	20
	Etileno	7
	Propano	2.09
	Propileno	2.09
Gases permanentes (Detectados en el <i>TCD</i>)	CO_2	3.02
	H_2	0.99
	O_2	3.28
	N_2	57.52
	CO	3.01

Para fines de calibración, el estándar citado arriba fue inyectado 5 veces al *GC* con la finalidad de verificar la repetibilidad en la respuesta del *GC* para los diferentes componentes referidos en los cromatogramas (Figura 2-7). La Tabla 2-6 muestra los resultados de dichas inyecciones en términos de áreas por componente y promedios, así como los coeficientes de variación (CV) que resultan de dividir la desviación estándar y el promedio. Por experiencia y

tomando en cuenta su impacto en el balance de masa de la unidad y los valores de las respuestas catalíticas, se considera que valores de CV de 2 % o menores son aceptables. Los valores de los factores de respuesta cromatográficos se reportan en la siguiente sección.

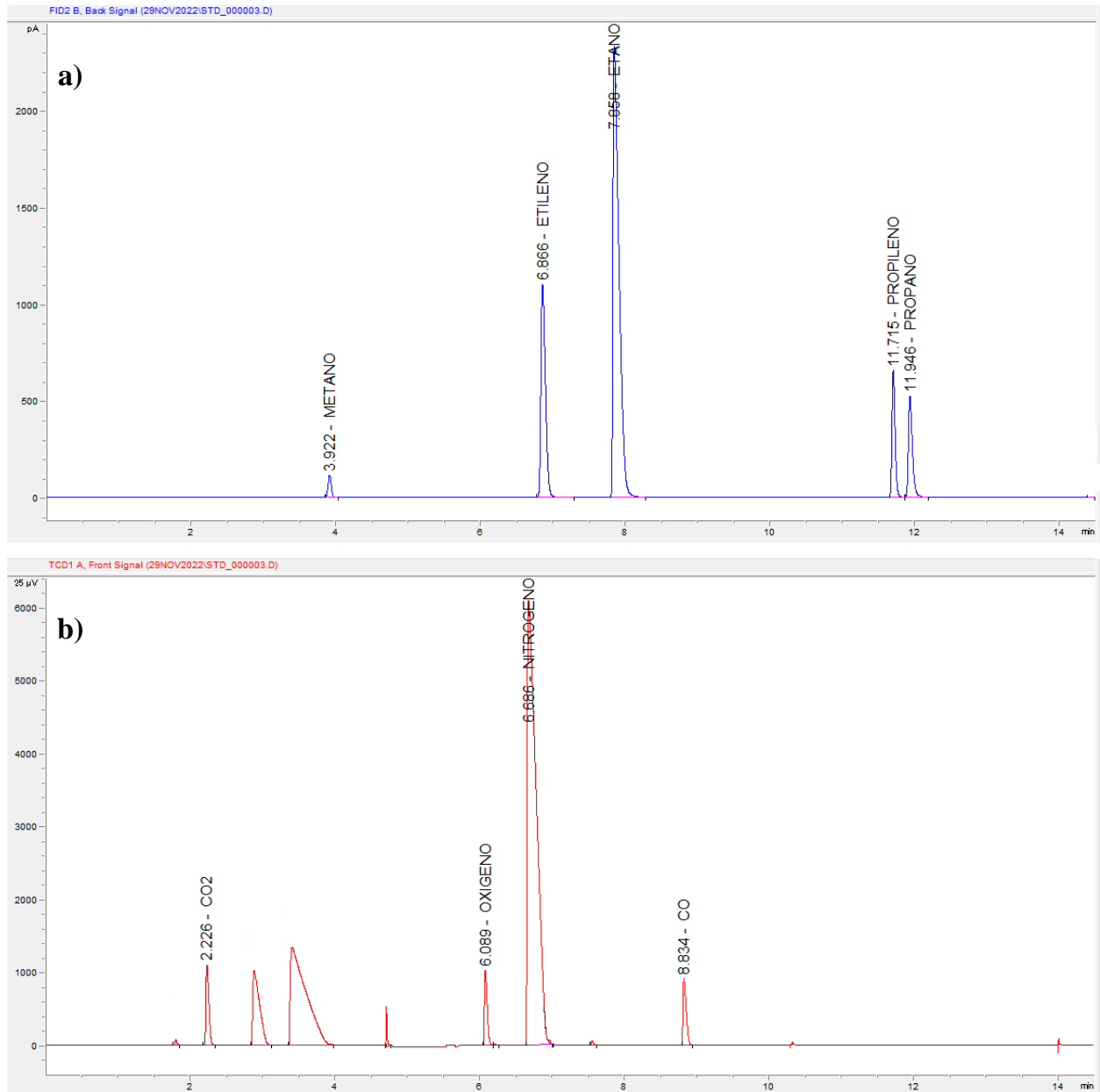


Figura 2-7. Cromatogramas típicos del estándar primario conteniendo hidrocarburos y gases permanentes: (a) canal del FID y (b) canal del TCD.

Tabla 2-6. Áreas cromatográficas por componente para 5 inyecciones repetidas efectuadas con estándar primario y su coeficiente de variación (CV) asociado.

Componente	Área cromatográfica					Área promedio	CV (%)
	Inyección 1	Inyección 2	Inyección 3	Inyección 4	Inyección 5		
Metano	356.6	355.5	358.5	357.7	350.4	355.7	0.90
Etano	13398.5	13337.5	13453.7	13428.3	13136.0	13350.8	0.96
Etileno	4718.2	4699.2	4737.5	4728.4	4628.3	4702.3	0.93
Propano	2001.1	1997.2	2013.6	2009.9	1967.3	1997.8	0.91
Propileno	1983.2	1975.8	1996.6	1993.1	1954.7	1980.6	0.84
CO ₂	3164.7	3156.2	3174.5	3125.8	3110.3	3146.3	0.86
Oxígeno	2665.4	2653.0	2673.0	2632.7	2625.9	2650.0	0.77
Nitrógeno	52454.1	52252.3	52610.7	51877.2	51742.9	52187.4	0.71
CO	2801.0	2787.5	2806.9	2767.7	2760.2	2784.6	0.73

Ácido acético. Incluir el ácido acético en el estándar primario referido arriba resultaba en una mezcla inestable, mientras que las cotizaciones de estándares primarios conteniendo al ácido en un diluyente reflejaban costos muy elevados. Por consiguiente, el factor de respuesta cromatográfico para el ácido acético se determinó por medio de la inyección de estándares secundarios preparados en el IMP, como se describe con detalle la ref. [8] en un trabajo precedente al presente reporte de tesis, y que será brevemente comentado en las siguientes líneas. Como punto de partida, se prepararon soluciones líquidas de concentración conocida de ácido acético disuelto en agua desionizada. Posteriormente, cada una de estas soluciones fueron dosificadas con una bomba de infusión de alta presión, vaporizada 200 °C e integrada en un mezclador de corrientes con cantidades conocidas de etano, que fue considerado como el compuesto referencial, oxígeno y nitrógeno, todos estos gases presentes en la mezcla de reacción y cuyos factores de respuesta cromatográficos están disponibles a partir de la inyección del estándar primario. A final de cuentas, la mezcla resultante se inyectó luego en línea al GC para su análisis. Con el objetivo de disponer

de escenarios de “alta, mediana y baja” concentración de ácido acético tomando en cuenta los valores de selectividad a ácido acético esperados derivados de experimentos previos, se utilizaron tres mezclas con concentraciones diferentes de ácido acético tal y como lo muestra la Tabla 2-7. Los cromatogramas del *FID* y el *TCD* resultantes de la inyección de las mezclas referidas se muestran en la Figura 2-8.

A partir de la composición tanto del estándar primario (Tabla 2-5) y de los tres estándares secundarios citados previamente (ver Tabla 2-7), y tomando en cuenta el área integrada de los picos de los diferentes compuestos contenidos en estos, se determinó un factor de respuesta cromatográfico relativo ($CF_{i,R}$) aplicando las ecuaciones 2 y 3. Consistente con lo realizado para los hidrocarburos y los gases permanentes contenidos en el estándar primario, los factores del oxigenados se calcularon en forma relativa, referidos al etano como se despliega en la Tabla 2-8). Estos valores fueron utilizados en los cálculos del balance de masa global y elemental de los experimentos catalíticos considerados en los diseños de experimentos sugeridos para estudiar la reacción *DHO-E*, como será mostrado más adelante en este capítulo.

Tabla 2-7. Composición molar de tres estándares secundarios utilizados para determinar los factores de calibración del GC para el ácido acético. Tomada de la ref [8].

Componente	Estándar s1 (%mol)	Estándar s2 (%mol)	Estándar s23 (%mol)
Etano	9.82	8.85	7.73
Oxígeno	17.84	16.13	13.99
Nitrógeno	69.00	68.99	69.02
Agua	2.56	4.63	7.10
Ácido Acético	0.78	1.41	2.16

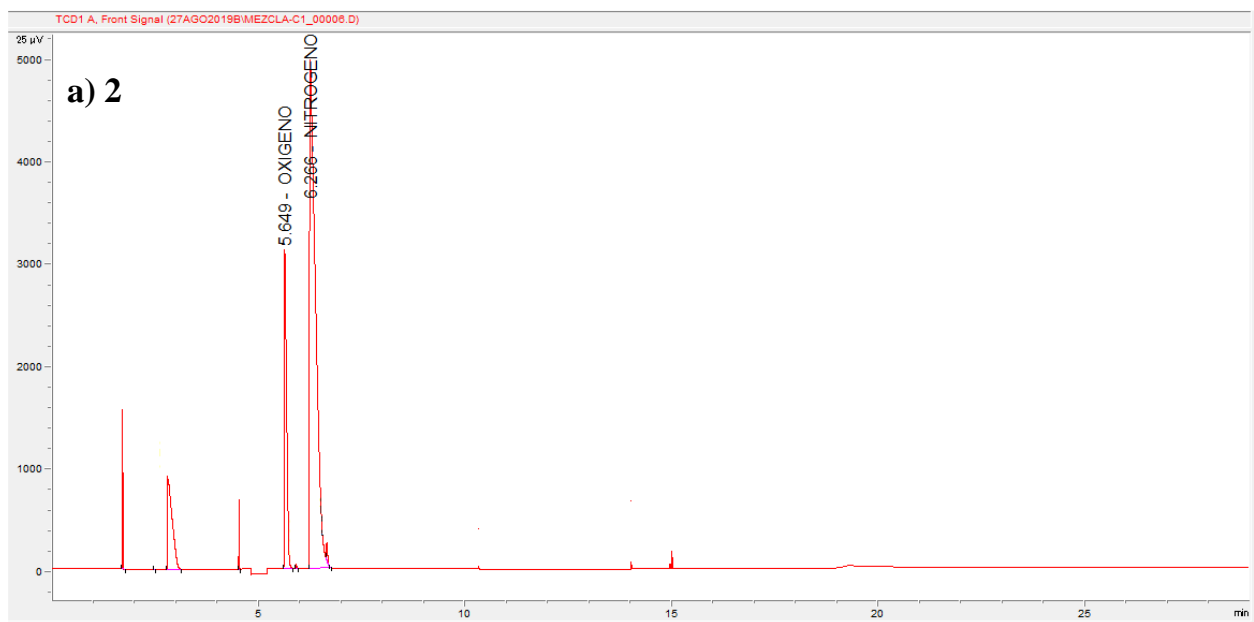
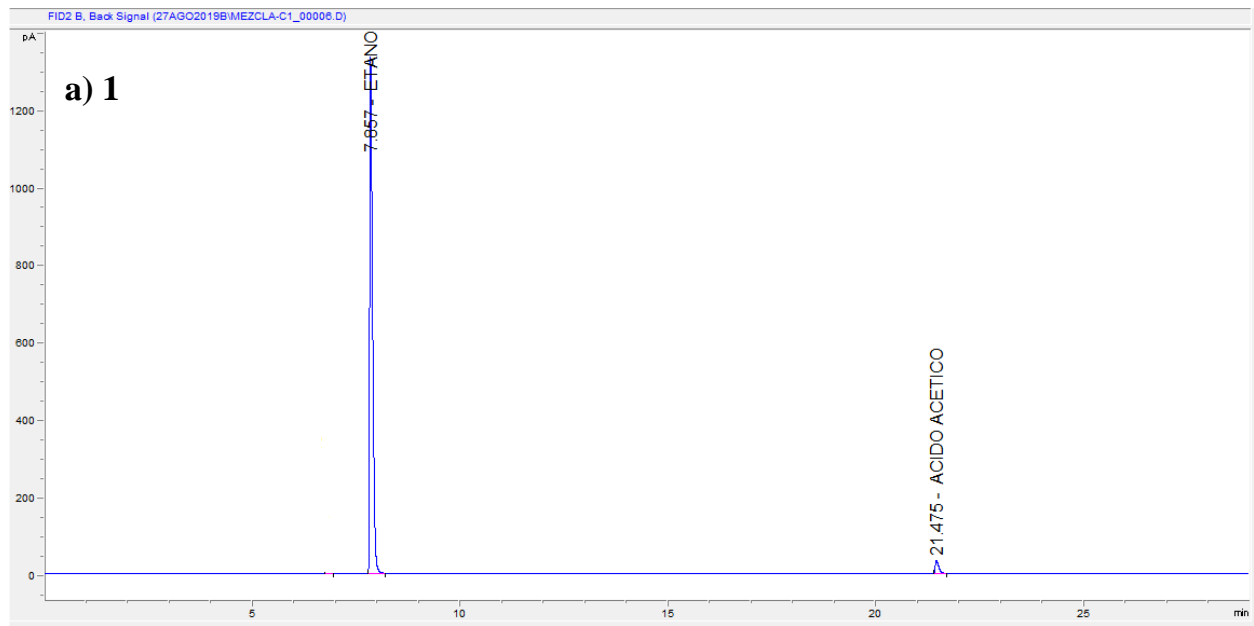


Figura 2-8. Cromatogramas de los detectores *FID* (1) y *TCD* (2), de las inyecciones de los estándares secundarios para determinar el factor cromatográfico del ácido acético. (a) Estándar 1, y (b) estándar 3. Tomados de la referencia [8].

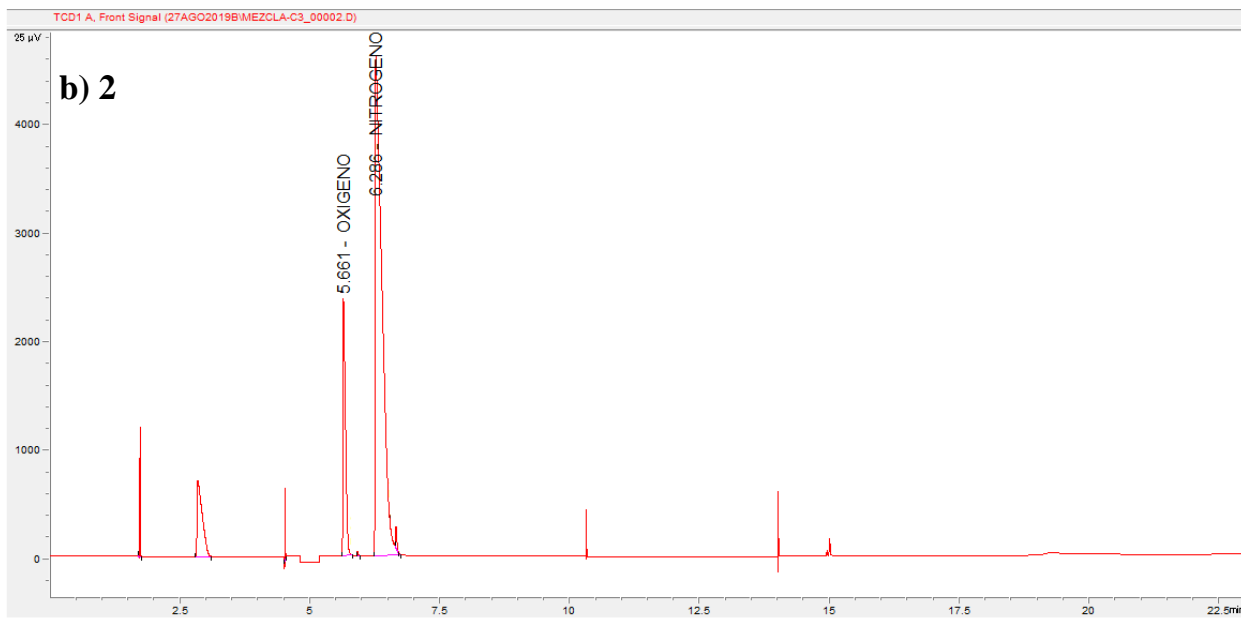
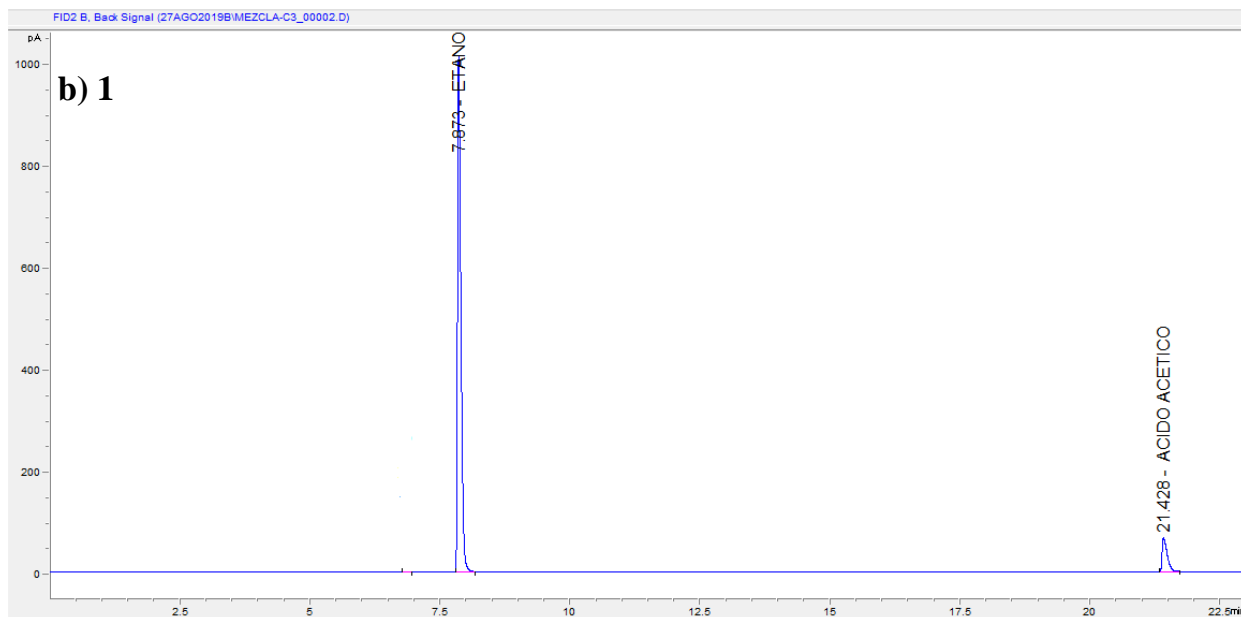


Figura 2-7. (Continuación)

Tabla 2-8. Factores de respuesta cromatográficos relativos ($CF_{i,R}$) referidos al etano de las diferentes especies de la *ODH-E*, determinados en los detectores *FID* y *TCD* del *GC*.

	Compuesto	Área promedio	Concentración (% mol)	$CF_{i,R}$
Hidrocarburos (<i>FID</i>)	Metano	355.7	1	1.88
	Etano	13350.8	20	1.00
	Etileno	4702.3	7	0.99
	Propano	1997.8	2.09	0.70
	Propileno	1980.7	2.09	0.70
No-Hidrocarburos (<i>TCD</i>)	CO ₂	3146.3	3.02	0.64
	Oxígeno	2650.0	3.28	0.83
	Nitrógeno	52187.4	57.52	0.74
	CO	2784.7	3.01	0.72
Oxigenados (<i>FID</i>)	A. Acético*			2.68

El CF_i del ácido acético reportado es el promedio aritmético de las mediciones cromatográficas de los tres estándares secundarios de la Tabla 2-7.

2.6 Balance de masa global y elemental base carbono

El desempeño de un material catalítico en reacción química se evalúa mediante una serie de respuestas que se asocian, de manera básica, con el nivel de consumo de los reactantes (conversión) y la magnitud en la generación de productos (rendimiento y selectividad). Derivado de esto, existen una serie de respuestas catalíticas diversas que, para ser evaluadas, requieren del cálculo del balance de masas global y elemental, este último basado en un elemento de interés que muy frecuentemente es el carbono.

La base teórica de este balance de masas es la Ley de Conservación de la materia que implica que la cantidad de materia que entra al sistema, el reactor en el caso de la unidad de micro reacción de la *ODH-E*, es la misma que sale más la que se acumula, tal y como se representa de manera esquemática en la Figura 2-9. La entrada corresponde al caudal másico de los reactantes (etano y oxígeno), y la salida al efluente del reactor que considera al caudal másico de los productos (etileno, CO_x, y ácido acético) y los reactantes no convertidos. Es importante

mencionar que además de los reactivos referidos anteriormente la alimentación al reactor contempla a un estándar interno que es un componente inerte que sirve para cuantificar de manera indirecta el caudal de los diferentes componentes a la salida del reactor, como será explicado más adelante. Todas las expresiones presentadas en esta sección son generales con la finalidad de que puedan aplicar a cualquier especie – reactante o producto - asociado a la reacción de *ODH-E*.

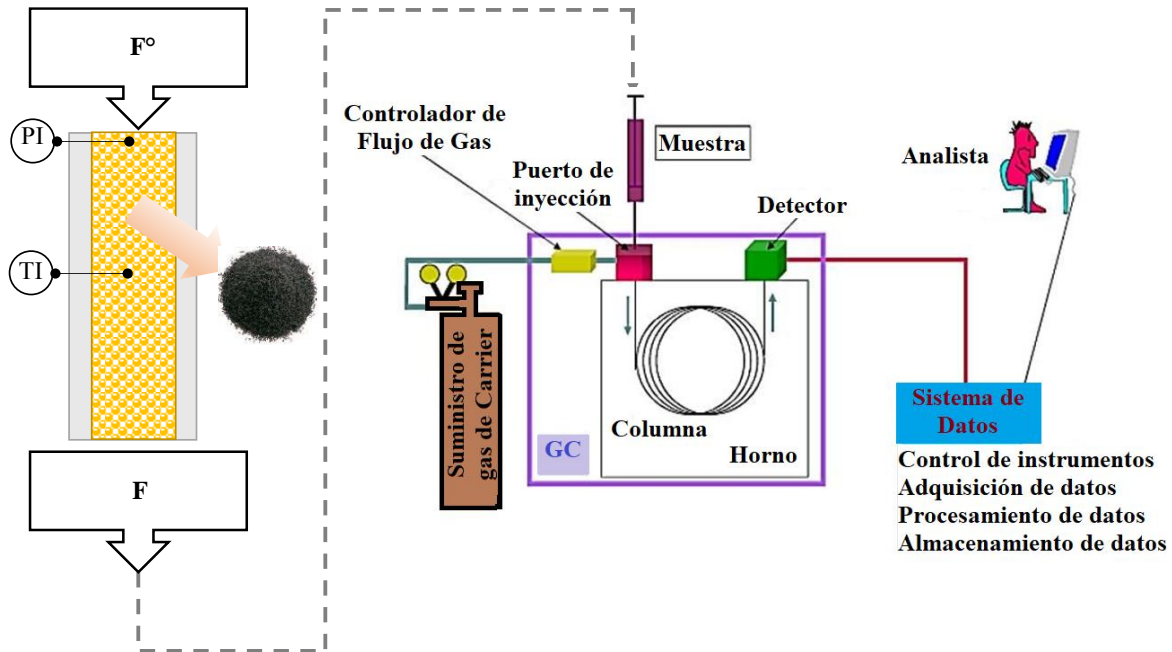


Figura 2-9. Esquema representativo de las corrientes de entrada y salida al reactor incluyendo el estándar interno. F° y F representan los flujos molares de entrada y salida al reactor, respectivamente, y std_int al estándar interno. Adaptado de la referencia [5].

2.6.1 Flujo por componente y total alimentado al reactor

Como se mencionó anteriormente, la alimentación de gases al reactor es cuantificada de manera volumétrica a través de los *MFCs* y, dado que esta medida está referida en *scm* a condiciones estándar (1 atm y 20°C), es posible calcular el flujo molar y másico de dichos gases empleando la ecuación de gas ideal ($P \times V = n \times R \times T$). Así, la expresión matemática de la ec. (4) permite calcular el flujo molar total a cualquier condición de P y T :

$$F_t^\circ = \frac{P \times \hat{F}_t}{R \times T} \quad (4)$$

Donde:

F_t° : es el flujo molar total de entrada al reactor (mol/min).

\hat{F}_t° : es el flujo volumétrico total de entrada al reactor (ml/min).

P : es la presión absoluta de alimentación de los reactantes al reactor (atm).

R : es la constante de los gases ideales igual a 82.057 (atm ml/mol K).

T : es la temperatura absoluta de alimentación de los reactantes al reactor (K).

Para el flujo de un componente individual a la entrada del reactor, la ecuación (4) se convierte en la ec. (5):

$$F_i^\circ = \frac{P \times \hat{F}_i^\circ}{R \times T} \quad (5)$$

Donde:

F_i° : es el flujo molar del componente i a la entrada (mol/min).

\hat{F}_i° : es el flujo volumétrico componente i a la entrada (ml/min).

De manera alternativa, el flujo volumétrico o molar de un componente se obtiene del producto de su fracción molar obtenida mediante análisis cromatográfico y el flujo volumétrico o molar total, tal i como lo describen las ecs. (6) y (7):

$$\hat{F}_i^\circ = \hat{F}_t^\circ \times y_i \quad (6)$$

$$F_i^\circ = F_t^\circ \times y_i \quad (7)$$

Donde:

y_i : es la fracción molar del componente i en la mezcla de alimentación al reactor.

Expresado la ec. (7) como una función de la sumatoria de los flujos individuales de cada componente que ingresan al reactor, se puede obtener la ec. (8) que también aplica para el flujo molar total:

$$F_t^\circ = \sum_{i=1}^n F_i^\circ = \sum_{i=1}^n F_t^\circ \times y_i \quad (8)$$

Para calcular los flujos que ingresan al reactor en términos másicos, cada flujo molar individual de componente i deberá de ser multiplicado por su peso molecular; de esta manera, los

flujos másicos individuales y el flujo total que ingresan al reactor se calculan mediante las ecs. (9) y (10), respectivamente:

$$G_i^\circ = F_i^\circ \times M_i \quad (9)$$

$$G_t^\circ = \sum_{i=1}^n G_i^\circ = \sum_{i=1}^n F_i^\circ \times M_i \quad (10)$$

Donde:

G_i° : es el flujo másico del componente i a la entrada (g/min).

G_t° : es el flujo másico total a la entrada (g/min).

M_i : es el peso molecular del componente i (g/mol).

2.6.2 Flujo por componente y total a la salida del reactor

Como ya fue comentado previamente, la medición física del flujo a la salida del reactor no se realiza; cuando el efluente del reactor contiene algunos gases condensables, estas mediciones podrían estar acompañadas de algunas imprecisiones. De manera alternativa, el uso del método del estándar interno (MEI) permite cuantificar de manera indirecta los flujos individuales de los productos de reacción y los reactantes no convertidos durante la reacción de *ODH-E* empleando información cromatográfica. El estándar interno es un componente inerte en la reacción por lo que su flujo molar y másico a la entrada y a la salida del reactor es el mismo. Otra característica del estándar interno es que no debe coeluir con otro componente que constituya al efluente del reactor, por lo que no habrá ambigüedades en la determinación de su área cromatográfica, por tanto, el N_2 al cumplir con estas demandas se empleó como estándar interno durante la experimentación. Matemáticamente, la ec. (11) contienen la expresión matemática explícita para calcular el flujo de cada componente individual que constituye al efluente del reactor, mientras que la ec. (12) permite calcular el flujo molar total a la salida del reactor considerando la contribución de cada componente.

$$F_i = \frac{F_{std_{int}}}{A_{std_{int}} \times CF_{std_{int}}} A_i \times CF_i \quad (11)$$

$$F_t = \sum_{i=1}^n F_i \quad (12)$$

Donde:

F_i : es el flujo molar del componente i a la salida del reactor (mol/min).

F_t . es el flujo molar total a la salida del reactor (mol/min).

$F_{std_{int}}$: es el flujo molar de entrada o salida al reactor del estándar interno (mol/min).

$A_{std_{int}}$: es el área cromatográfica integrada del pico del estándar interno.

A_i : es el área cromatográfica integrada del pico del componente i que constituye al efluente del reactor.

$CF_{std_{int}}$: es el factor de respuesta cromatográfico del estándar interno.

CF_i : es el factor de respuesta cromatográfico del componente i que constituye al efluente del reactor.

De manera análoga a como se procedió en el caso de los componentes que ingresan al reactor, los flujos máxicos de los productos y los reactantes no convertidos son obtenidos multiplicando el flujo molar de cada componente por su peso molecular de cada componente i , mientras que el flujo máxico total a la salida del reactor es la sumatoria de los flujos individuales efluentes del reactor, como lo representan las ecs. (13) y (14), respectivamente.

$$G_i = F_i \times M_i \quad (13)$$

$$G_t = \sum_{i=1}^n G_i = \sum_{i=1}^n F_i \times M_i \quad (14)$$

Donde:

G_i : es el flujo máxico del componente i a la salida del reactor (g/min).

G_t : es el flujo máxico total a la salida del reactor (g/min).

Conociendo los flujos máxicos a la entrada y la salida del reactor, uno de los varios parámetros que se emplean de manera recurrente para calificar la calidad del experimento catalítico es el porcentaje de recuperación, el cual se calcula aplicando la ec. (15).

$$\% \text{Recuperación} = \frac{G_t}{G_t} \times 100 \quad (15)$$

Idealmente el porcentaje de recuperación es del 100 %, sin embargo, dada la naturaleza de los experimentos catalíticos a escala laboratorio, variaciones de $\pm 5\%$ son aceptables. Cuando la variación se sale de este intervalo, se recomienda verificar las posibles fuentes de error que

podieran estar asociadas con algún error humano en la operación, un problema operativo en el GC o de identificación de picos en efluente del reactor, entre otros.

2.6.3 Flujo elemental (base carbono) a la entrada y la salida del reactor

Es una práctica común llevar a cabo el balance de masa a nivel elemental, es decir, basado en los elementos que constituyen a las moléculas que intervienen en la reacción. En el caso de hidrocarburos en base al C e H, en el caso de oxigenados en base al C, H y O, en el caso de heteroátomos de azufre en base el C, H, y S, etc. Este tipo de balance también puede ayudar a determinar la cantidad de algún componente cuya cuantificación por la vía cromatográfica sea complicada como es el caso del agua producida en reacciones de combustión, o inaccesible como es el caso del coque que pudiera depositarse sobre la superficie del catalizador.

En su forma más global, el balance elemental considera a las corrientes de entrada y salida al reactor en términos de los caudales másicos de los elementos (C, H, O, S, etc.) que constituyen a las moléculas involucradas en la reacción. En el caso particular del carbono, elemento que constituye a los hidrocarburos, los flujos correspondientes se expresan como los gramos de carbono por unidad de tiempo, y pueden calcularse a partir de los flujos molares o los flujos másicos obtenidos a partir de las ecuaciones previamente discutidas. Así, la ec. (16) se aplica para calcular el flujo elemental base carbono del componente i .

$$G_{C,i}^{\circ} = G_i^{\circ} \times \left(\frac{n_{C,i} \times M_C}{\sum_{j=1}^n n_j \times M_j} \right) \quad (16)$$

Donde:

$G_{C,i}^{\circ}$: es el flujo elemental en base carbono del componente i a la entrada ($g_{C,i}/min$).

$n_{C,i}$: es el número de átomos de carbono en el componente i .

M_C : es la masa atómica del carbono (g/mol).

n_j : es el número de átomos del elemento j (C, H, O, S, etc.) en la molécula i .

M_j : es el peso atómico del elemento j (C, H, O, S, etc.) (g/mol).

Para calcular la masa total de carbono por unidad de tiempo que se incorpora en el flujo de alimentación al reactor considerando que esta corriente pudiera contener más de un componente

con este elemento, se debe realizar la sumatoria de flujo másico de carbono de cada componente i , tal y como lo indica la ec. (17).

$$G_{C,t}^{\circ} = \sum_{i=1}^n G_{C,i}^{\circ} \quad (17)$$

Donde:

$G_{C,t}^{\circ}$: es el flujo elemental en base carbono total a la entrada del reactor (gC/min).

Finalmente, así como se determinó el porcentaje de recuperación considerando la masa total a la salida y la entrada al reactor, también se puede calcular un porcentaje de recuperación elemental para la masa alimentada, como se observa en la ec. (18). Notar que el cálculo de los flujos elementales base carbono por componente y total a la salida del reactor, se obtiene de manera análoga a lo que aplica a la entrada.

$$\% \text{Recuperación C} = \frac{G_{C,t}}{G_{C,t}^{\circ}} \times 100 \quad (18)$$

2.7 Respuestas de desempeño catalítico en la *ODH-E*.

2.7.1 *Conversión*

Al porcentaje de reactante alimentado que es consumido durante la reacción se le conoce como conversión y, matemáticamente corresponde al cociente entre la cantidad en masa, moles o elemento (C, H, O, S, etc) del reactante i que se consume en la reacción y la cantidad que se alimenta, ver ec. (19):

$$X_{C,i} = \frac{G_{C,i}^{\circ} - G_{C,i}}{G_{C,i}^{\circ}} \times 100 \quad (19)$$

Donde:

$X_{C,i}$: es el porcentaje de conversión base carbono del reactivo i en la reacción (%).

$G_{C,i}^{\circ}$: es el flujo elemental en base carbono del reactivo i a la entrada del reactor (gC/min).

$G_{C,i}$: es el flujo elemental en base carbono del reactivo i a la salida del reactor (gC/min).

2.7.1 Rendimiento a productos

El rendimiento se define como la cantidad en masa, moles, elemental (C, H, O, S, etc.) de un producto que se genera en una reacción dividido entre la cantidad de reactivo que ingresa al reactor. De igual manera que para la conversión, los rendimientos pueden ser expresados en forma elemental, convenientemente tratándose de hidrocarburos, en base carbono. Para un producto j en la reacción de *ODH-E*, el rendimiento base carbono se expresa identificando los gramos de carbono del producto j en el numerador y de reactivo i en el denominador, con unidades explícitas en % C y matemáticamente se expresa como lo muestra la ec. (20):

$$Y_{C,j} = \frac{G_{C,j}}{G_{C,i}} \times 100 \quad (20)$$

Donde:

$Y_{C,j}$: es el rendimiento porcentual del producto j en la reacción (%).

$G_{C,j}$: es el flujo elemental en base carbono del producto j a la salida del reactor (g_c/min).

$G_{C,i}$: es el flujo elemental en base carbono del reactivo i a la entrada del reactor (g_c/min).

2.7.2 Selectividad a productos

La selectividad en una reacción corresponde al cociente entre la cantidad de un producto j formado y la cantidad de reactivo i consumido, matemáticamente en forma elemental base carbono se expresa en la ec. (21). Esta relación permite analizar cuantitativamente la capacidad que tiene el catalizador de favorecer la formación de un producto en particular con respecto a la totalidad de los (sub)productos generados en la reacción, por lo que también suele representarse mediante la ec. (22), en la cual se normaliza la masa de carbono asociada a los productos. En el caso particular de la *ODH-E*, la producción de etileno que es el producto principal va acompañada de la formación de otros productos como el ácido acético, CO, CO₂ y agua. Por lo tanto, la selectividad a etileno base carbono corresponde al flujo de carbono asociado al etileno dividido por la suma del flujo de carbono asociado por todos los productos que contienen a este elemento:

$$S_{C,j} = \frac{G_{C,j}}{G_{C,i} - G_{C,i}} \times 100 \quad (21)$$

$$S_{C,j} = \frac{G_{C,j}}{G_{C,t}} \times 100 \quad (22)$$

$$G_{C,t} = \sum_{j=1}^n G_{C,j} \quad (23)$$

Donde:

$S_{C,j}$ es la selectividad porcentual al producto j durante la reacción (% C).

$G_{C,i}^{\circ} - G_{C,i}$: es el flujo elemental base carbono del reactivo i que se convierte en la reacción (g_c/min).

$G_{C,t}$: es el flujo elemental total en base carbono de los productos a la salida del reactor (g/min).

2.7.3 Rendimiento de espacio - tiempo (STY) o eficiencia

La productividad también llamada eficiencia o rendimiento de espacio tiempo (*space-time yield* - STY) es un parámetro de interés desde la perspectiva económica en reactores catalíticos heterogéneos que, en su forma generalizada, cuantifica la masa formada de un producto específico (usualmente el de mayor valor comercial) en la reacción por unidad de masa de catalizador y tiempo. La ec. (24) muestra una expresión generalizada para el STY para un producto de reacción j, se puede calcular en su forma más simple por el cociente del flujo másico del producto dividido por la masa de catalizador en el reactor. De forma alternativa como lo muestra la ec. (25), el STY puede calcularse a partir del tiempo espacial (W/F_i°) que es un parámetro operativo comúnmente utilizado en reactores empacados y que corresponde a la relación entre la masa de catalizador y el flujo molar del reactivo limitante i que entra al reactor, e incorporando el rendimiento base masa del producto j. En el caso de la *ODH-E* la eficiencia en la producción de etileno puede ser calculada aplicando estas expresiones incorporando el flujo másico o molar de etileno producido en la reacción, el flujo molar de etano alimentado y la masa de catalizador empacado en el reactor.

$$STY_j = \frac{G_j}{W_{cat}} \quad (24)$$

$$STY_j = \frac{F_j \times M_j}{W_{cat}} = \frac{Y_j}{(W/F_i^{\circ})} M_j \quad (25)$$

Donde:

STY: es el rendimiento de espacio tiempo o productividad del producto j (g_j/kg_{cat} h).

$W_{cat} = W$: es la masa del catalizador empacado en el reactor, kg_{cat}.

Y_j : es el rendimiento base masa del producto j (g_j/g_i)

2.7.4 Calor de reacción

En las reacciones químicas hay efectos térmicos involucrados que pueden ser de magnitud variable en los cuales puede haber consumo o generación de calor de diferente magnitud dependiendo de la naturaleza de las reacciones sean endotérmicas, cuando los productos tienen un nivel energético superior al de los reactivos, o exotérmicas, cuando los productos tienen un nivel energético menor que los reactantes. La producción de etileno mediante la *ODH-E* es una reacción con una exotermicidad mediana a alta, mientras que los procesos de oxidación total que van asociados y que conllevan a la producción de CO_x son altamente exotérmicos, como ya fue anticipado en el Capítulo 1. Estimar los efectos calóricos en la reacción de la *ODH-E* es muy importante debido a que una liberación excesiva de calor puede modificar de manera desfavorable la selectividad del catalizador y, en una situación más severa, dañarlo estructuralmente en forma irreversible. Así, en el balance de energía global se eliminan los términos correspondientes al trabajo de eje, energía cinética y potencial [7], obteniéndose de manera reducida la ec. (26) en el cual el calor de reacción se iguala con la entalpía estándar de reacción:

$$Q = \Delta H_R^\circ \quad (26)$$

Donde:

Q : es el calor de reacción (J/mol)

ΔH_R° : es la entalpía de reacción estándar (J/mol)

El calor de reacción, de manera particular es un parámetro relacionado con la entalpía estándar de formación de cada compuesto involucrado en la reacción, en la forma de reactante o producto. Una vez que se conocen las entalpías estándar de formación ($\Delta H_{R,298 K}^\circ$) de los productos formados y los reactantes convertidos es posible calcular el calor de la reacción o entalpía de reacción (ΔH_R°) [7], tomando en cuenta que la reacción química general puede describirse como lo muestra la ec. (27).



Donde $|v_i|$ son los coeficientes estequiométricos cuya convención de signos es positiva (+) para productos y negativa (-) para reactivos, y A_i denotan las ecuaciones químicas en la reacción, entonces el calor de una sola reacción en particular en términos molares y considerando una conversión total de productos puede calcularse como lo muestra la ec. (28):

$$Q = \Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_{F,i}^\circ \quad (28)$$

Debido a que en la *ODH-E* además de la formación de etileno, se producen COx, ácido acético y agua como se muestra en la red de reacción de la Figura 1- 21 del Capítulo 1, la forma de estimar el calor del proceso es mediante la aplicación de la ec. (29), la cual considera las diferencias energéticas entre la salida y la entrada del reactor a partir de las entalpías de formación estándar (1 atm y 298 K) y los flujos molares correspondientes:

$$Q = \Delta H_{R(298\text{ K})}^\circ = \sum_{j=1}^n F_j \Delta H_{F,j(298\text{ K})}^\circ - \sum_{i=1}^n F_i \Delta H_{F,i(298\text{ K})}^\circ \quad (29)$$

Donde:

$\Delta H_{R(298\text{ K})}^\circ$: es el calor de reacción a condiciones estándar (J/h).

F_j : es el flujo molar del producto j (mol/h)

F_i : es el flujo molar del reactivo i (mol/h)

$\Delta H_{F,j(298\text{ K})}^\circ$: es la entalpía estándar de formación del producto j (J/mol)

$\Delta H_{F,i(298\text{ K})}^\circ$: es la entalpía estándar de formación del reactivo i (J/mol)

Difícilmente las reacciones se llevan a cabo a condiciones estándar en temperatura (298 K) por lo que, cuando las reacciones se llevan a cabo a una temperatura diferente es necesario implementar una corrección por temperatura en las entalpías de formación de los reactivos y los productos con la capacidad calorífica específica C_p para distintas temperaturas como se presenta en la ec. (30), mientras que el calor de reacción a la temperatura T se evalúa mediante la ec. (31):

$$\Delta H_{F,i(T)}^\circ = \Delta H_{F,i(298\text{ K})}^\circ + \int_{298}^T C_{p_i} dT \quad (30)$$

$$Q = \Delta H_{R(T)}^\circ = \sum_{j=1}^n F_j \Delta H_{F,j(T)}^\circ - \sum_{i=1}^n F_i \Delta H_{F,i(T)}^\circ \quad (31)$$

En el caso de la *ODH-E*, como ya fue comentado con el Capítulo 1, la reacción principal (oxidación parcial de etano a etileno) es moderadamente exotérmica, mientras que las reacciones

colaterales (la oxidación total de etano a CO_x, de etileno a CO_x y de ácido acético a CO_x) son muy exotérmicas, por lo cual resulta relevante valorar la cantidad de calor generado durante el proceso. Los valores de las entalpías de formación de las especies presentes en la *ODH-E* se enlistan en la Tabla 2-9.

Tabla 2-9. Entalpías estándar de formación estándar a 298 K de las diferentes especies en fase gaseosa en la reacción de *ODH-E* tomados de la ref. [7]

Compuesto	$\Delta H_{F,298}^{\circ}$ (kJ/mol)
Etano	-83.82
Etileno	52.51
Ácido Acético	-438.15
CO	-110.53
CO ₂	-393.51
Agua	-241.82
Oxígeno	0.0

2.8 Referencias bibliográficas

- [1] J. S. Valente, J. M. López-Nieto, H. Armendáriz-Herrera, A. Massó-Ramírez, F. I. Barcelo, M. L. A. Guzmán-Castillo, R. Quintana-Solórzano, A. Rodríguez-Hernández, P. del Ángel-Vicente, E. Maya-Flores. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene and Preparation of Multimetallic Mixed Oxide Catalyst for such Process. US Patent 9,409, 156 B2 (2006).
- [2] J. S. Valente, J. M. López-Nieto, H. Armendáriz-Herrera, A. Massó-Ramírez, F. I. Barcelo, M. L. A. Guzmán-Castillo, R. Quintana-Solórzano, A. Rodríguez-Hernández, P. del Ángel-Vicente, E. Maya-Flores. Deshidrogenación oxidativa de etano a etileno y preparación de catalizados de óxido mezclado multimetalico para tal proceso. Patente ES 2428442 B1 (2014)
- [3] J. S. Valente, J. M. López-Nieto, H. Armendáriz-Herrera, A. Massó-Ramírez, F. I. Barcelo, M. L. A. Guzmán-Castillo, R. Quintana-Solórzano, A. Rodríguez-Hernández, P. del Ángel-Vicente, E. Maya-Flores. Procedimiento para la preparación de óxidos mixtos multimetalicos y su uso como catalizadores de alto desempeño para la deshidrogenación oxidativa de etano para la producción de etileno, sin formación de ácido acético u otros hidrocarburos oxigenados. Patente MX 345578 B (2017).
- [4] R. Quintana-Solórzano, A. Rodríguez-Hernández, M. A. Méndez-Pérez, M. de L. A. Guzmán-Castillo, H. Armendáriz-Herrera, J. Sánchez-Valente. (2020). Instructivo de Operación de la Unidad de Micro-Reacción para la Deshidrogenación Oxidativa de Etano Operada a Presión. México. Derecho de Autor. 24 pgs.

- [5] M. Hernández Anaya. “Catalizadores Para Deshidrogenación Oxidativa de Etano: Evaluación de Propiedades Catalíticas en un Sistema de Micro-Reacción”, Tesis de Licenciatura, México D.F. (2012).
- [6] G. Alonso Ramírez. “Estudio del Efecto de la Temperatura y el Tiempo Espacial en la Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno Sobre un Catalizador Multimetalico”, Tesis de Licenciatura, México D.F. (2013).
- [7] J.H. Smith, H.C.Van Ness.(1997). Introducción a la Termodinámica en ingeniería Química. (5° ed.). McGraw-Hill. 858 pgs.
- [8] R. Téllez-Sánchez. (2022), Aplicación del diseño de experimentos CCD en la Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno (Ácido Acético y Óxidos de Carbono). Tesis de maestría. Instituto Mexicano del Petróleo.226 pg.

CAPÍTULO 3.

DISEÑO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA TIPO BOX-BEHNKEN

3.1 Resumen del capítulo

En este capítulo se presentan y discuten los resultados del diseño de experimentos de tipo superficie de respuesta *BBD*, planteado para investigar el efecto de cuatro variables de reacción en la *ODH-E* para producir etileno con co-formación de ácido acético. Como punto de partida en el análisis del *BBD* se presentan los gráficos de efectos principales y de interacción que ofrecen información cualitativa y semicuantitativa de la naturaleza, dirección y magnitud del efecto de los factores del *BBD* sobre las respuestas catalíticas seleccionadas (conversión de reactantes, selectividad a productos, productividad y calor de reacción), así como la posible existencia de interacciones binarias. La significancia estadística de los diferentes tratamientos, i.e., efectos lineales, cuadráticos e interacciones de dos vías, a un nivel de probabilidad de 95 %, así como su magnitud y dirección son posteriormente valoradas combinando herramientas estadísticas formales como el ANOVA, el estimado de efectos con intervalos de confianza, y los diagramas de Pareto. Estas herramientas estadísticas se aplican sobre los resultados del *BBD* en su forma ajustada, es decir, sometidos a un análisis de regresión utilizando un modelo de segundo orden completo apegados a la metodología de las superficies de respuesta. De la implementación una serie de criterios estadísticos basados en las distribuciones de F de Fisher y *t-student*, y el valor p, se identifican los tratamientos que son estadísticamente significativos resultando en un diseño simplificado, además de poder jerarquizar en términos absolutos la importancia de los factores con significancia estadística del *BBD* sobre las respuestas investigadas. En la parte final del capítulo se incluyen los gráficos 3D de superficie de respuesta, que son construidos a partir de un modelo de regresión cuadrático en su forma reducida (que excluye los tratamientos que no exhibieron significancia estadística), que permiten identificar las regiones de conveniencia operativa en función de los factores del *BBD*, buscando incluso optimizar el valor de las diferentes respuestas.

3.2 Resultados experimentales

Como se mencionó en el capítulo anterior el objetivo de esta tesis se centra en estudiar la naturaleza de la *ODH-E*, específicamente de las variables de proceso, a saber, el tiempo espacial (*W*), relación etano-oxígeno (*R*), temperatura (*T*), y presión (*P*) y su influencia sobre 8 respuestas catalíticas de interés en la reacción que en particular corresponden a la conversión de los reactantes ($X_{C_2H_6}$ y X_{O_2}), la selectividad a los productos ($S_{C_2=}$, S_{AAC} , S_{CO} , y S_{CO_2}), así como el calor de la reacción (Q_{Rx}) y la productividad o eficiencia en la producción de etileno (*STY*). Es importante mencionar que, debido a que el número de respuestas por evaluar es evidentemente grande, en este capítulo se analizan las respuestas $X_{C_2H_6}$, $S_{C_2=}$, S_{AAC} , S_{CO} , y *STY*, mientras que el análisis del resto de las respuestas podrá ser consultadas en los Apéndices A para X_{O_2} , B para S_{CO_2} y C para Q_{Rx} . Para cumplir este objetivo se implementó un diseño de experimentos del tipo superficies de respuesta referido como Box-Behnken (*BBD*) que, complementado con herramientas estadísticas, permite identificar las variables o factores con mayor o menor impacto sobre las respuestas mencionadas, si dicho impacto es positivo o negativo, si es de naturaleza lineal o cuadrático, si existe alguna interacción entre las variables que sea significativa y, finalmente, si los tratamientos son estadísticamente significativos o no a un nivel de confianza definido que usualmente es 95 %.

Inicialmente, en el diseño *BBD* se asignan tres niveles operativos para cada factor o variable independiente dentro de la región experimental de interés y que, de acuerdo con la notación de diseño de experimentos, están representados por (-1) denotando al nivel inferior, (0) al nivel medio o central, y (+1) al nivel superior. Por simplicidad la nomenclatura puede asignarse también como (-), (0) y (+), respectivamente [1]. Los valores de cada nivel para las variables de proceso o factores se asignaron en la forma en que se muestra en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1. Niveles operativos de los factores *W*, *R*, *T* y *P* para el *DoE* del tipo *BBD*.

Variable de proceso	Nivel operativo			Unidades
	(-1)	(0)	(1)	
Tiempo Espacial (<i>W</i>)	10	20	30	$g_{cat} \text{ h/mol}$
Relación Etano-Oxígeno (<i>R</i>)	1.8	2.2	2.6	$\text{mol}_{C_2H_6}/\text{mol}_{O_2}$
Temperatura (<i>T</i>)	300	317	334	°C
Presión (<i>P</i>)	0.77	1.67	2.57	atm-abs

Una vez definidas las variables independientes o factores y sus niveles operativos en el *BBD*, el siguiente paso es construir la matriz experimental que servirá como guía para la experimentación, ya que dentro de ésta se detallan las condiciones particulares de cada uno de los experimentos por realizar en la unidad de micro-reacción descrita en el Capítulo 2. Para un sistema de cuatro variables o factores correspondiendo al *BBD* implementado en este trabajo de tesis para investigar la *ODH-E*, el número de experimentos realizados fue de 29, que es el resultado de sumar 24 experimentos base, que resultan de combinar los puntos en los bordes de la región del proceso (-1 o +1) y el punto central (0) repartidos en tres bloques, más 5 experimentos replicados a las condiciones de punto central que considera los 4 factores en su nivel medio (0) [1].

Es importante puntualizar que la incorporación de réplicas en el punto central tiene la finalidad de poder estimar un error puro o error experimental que, combinado con el error por falta de ajuste, permitirá calcular el error total que sirve para poder determinar la significancia estadística de los diferentes tratamientos como será mostrado en secciones posteriores cuando se presenten los resultados del análisis ANOVA y los intervalos de confianza. Esta opción obvia la necesidad de generar réplicas completas para la estimación del error puro, lo cual consume tiempo y recursos [2],[3]. La Tabla 3-2 despliega la matriz experimental explícita del *BBD* aplicado en esta tesis, incluyendo la notación de *DoE* y las condiciones de operación específicas aplicables a cada ensayo. Después de ejecutar los experimentos catalíticos en la unidad de micro-reacción y de llevar a cabo los balances de masa y elementales correspondientes, se calcularon los valores de las respuestas catalíticas mencionadas previamente a partir de las relaciones matemáticas y el método experimental visto en el Capítulo 2. De esta manera los valores de las diferentes respuestas catalíticas medidas en la reacción de *DHO-E* denotadas como $X_{C_2H_6}$, X_{O_2} , $S_{C_2=}$, S_{AAc} , S_{CO} , S_{CO_2} , Q_{Rx} , y STY , a las diferentes combinaciones de condiciones de reacción de los 29 experimentos comentados previamente se presentan en la Tabla 3-3.

Tabla 3-2. Matriz experimental detallada que incluye niveles y condiciones específicas para los factores del *BBD* aplicado en la reacción de *ODH-E*.

Exp.	Factor o variable independiente			
	W (g _{cat} h/mol)	R (mol _{C₂H₆} /mol _{O₂})	T (°C)	P (atm, abs)
1	10 (-)	1.8 (-)	317 (0)	1.67 (0)
2	30 (+)	1.8 (-)	317 (0)	1.67 (0)
3	10 (-)	2.6 (+)	317 (0)	1.67 (0)
4	30 (+)	2.6 (+)	317 (0)	1.67 (0)
5	20 (0)	2.2 (0)	300 (-)	0.77 (-)
6	20 (0)	2.2 (0)	334 (+)	0.77 (-)
7	20 (0)	2.2 (0)	300 (-)	2.57 (+)
8	20 (0)	2.2 (0)	334 (+)	2.57 (+)
9	10 (-)	2.2 (0)	317 (0)	0.77 (-)
10	30 (+)	2.2 (0)	317 (0)	0.77 (-)
11	10 (-)	2.2 (0)	317 (0)	2.57 (+)
12	30 (+)	2.2 (0)	317 (0)	2.57 (+)
13	20 (0)	1.8 (-)	300 (-)	1.67 (0)
14	20 (0)	2.6 (+)	300 (-)	1.67 (0)
15	20 (0)	1.8 (-)	334 (+)	1.67 (0)
16	20 (0)	2.6 (+)	334 (+)	1.67 (0)
17	10 (-)	2.2 (0)	300 (-)	1.67 (0)
18	30 (+)	2.2 (0)	300 (-)	1.67 (0)
19	10 (-)	2.2 (0)	334 (+)	1.67 (0)
20	30 (+)	2.2 (0)	334 (+)	1.67 (0)
21	20 (0)	1.8 (-)	317 (0)	0.77 (-)
22	20 (0)	2.6 (+)	317 (0)	0.77 (-)
23	20 (0)	1.8 (-)	317 (0)	2.57 (+)
24	20 (0)	2.6 (+)	317 (0)	2.57 (+)
25	20 (0)	2.2 (0)	317 (0)	1.67 (0)
26	20 (0)	2.2 (0)	317 (0)	1.67 (0)
27	20 (0)	2.2 (0)	317 (0)	1.67 (0)
28	20 (0)	2.2 (0)	317 (0)	1.67 (0)
29	20 (0)	2.2 (0)	317 (0)	1.67 (0)

Tabla 3-3. Sumario de los resultados experimentales de la matriz del *BBD* presentada en la Tabla 3-2 para las diferentes respuestas catalíticas medidas en la *ODH-E*.

Exp.	X _{C2H6} (%)	X _{O2} (%)	S _{C2=} (%C)	S _{AAc} (%C)	S _{CO} (%C)	S _{CO2} (%C)	Q _{Rx} (J/h)	STY (g _{C2=} /(kg _{cat} h) ⁻¹)
1	16	16	93.7	3.5	1.9	1.0	1070	375
2	29	35	90.7	4.7	3.1	1.5	893	247
3	13	21	94.3	3.3	1.5	0.8	1136	355
4	23	34	91.8	4.6	2.3	1.3	663	184
5	8	9	94.4	2.9	1.7	1.0	273	96
6	20	25	93.4	2.9	2.4	1.3	679	217
7	17	23	92.2	5.0	1.8	1.0	781	228
8	42	65	89.3	4.7	4.2	1.8	2601	638
9	6	9	95.4	2.3	1.4	0.9	611	216
10	17	20	93.1	3.7	2.0	1.2	405	121
11	21	29	92.5	4.2	2.2	1.1	1750	510
12	35	51	89.2	5.6	3.5	1.7	1238	285
13	13	11	93.3	4.2	1.6	0.9	477	149
14	11	15	94.0	4.0	1.2	0.8	374	137
15	32	39	90.8	4.0	3.6	1.7	1656	418
16	29	45	91.7	4.0	3.0	1.4	1486	412
17	9	3	94.5	3.5	1.1	0.9	567	198
18	16	19	92.4	4.8	1.8	1.1	376	111
19	22	31	92.9	3.4	2.5	1.2	1887	555
20	38	54	89.6	4.5	4.0	1.9	1251	310
21	14	12	94.1	3.1	1.8	1.0	515	233
22	11	16	94.6	2.9	1.5	0.9	373	160
23	30	40	90.4	5.0	3.1	1.5	1599	384
24	27	44	91.5	4.9	2.4	1.2	1377	378
25	21	27	92.8	4.0	2.1	1.1	842	288
26	20	26	92.6	4.2	2.1	1.1	881	262
27	20	26	92.7	4.2	2.1	1.1	864	258
28	20	26	92.8	4.1	2.0	1.0	845	253
29	19	25	92.7	4.2	2.0	1.0	835	249

3.3 Valoración gráfica preliminar de efectos e interacciones del *BBD*.

Considerando la región experimental definida en el *BBD* y las condiciones experimentales explícitas desplegadas en la Tabla 3-2, los valores de las diferentes respuestas catalíticas medidas se ubicaron en los intervalos siguientes, viz., conversiones: 6 – 42 % de etano y 3 – 65 % de oxígeno; selectividades: 89.2 – 95.2 %C a etileno, 2.3 – 5.6 %C a ácido acético, 1.1 - 4.2 %C a CO, y 0.8 – 1.9 %C a CO₂; calor de reacción de 273 a 2,601 J/h, y productividad (o STY) de 96 a 638 g_{C2}=(kg_{cat} h)⁻¹. De manera interesante y considerando que el etileno es el producto objetivo en la reacción de *ODH-E*, la selectividad a etileno se mantuvo por encima de 89 %C, mientras que la máxima selectividad a ácido acético alcanzó 5.6 %C.

El análisis de estos resultados aplicando herramientas gráficas y estadísticas de acuerdo con lo asentado en el estado del arte en el diseño de experimentos permitirá hacer una valoración mucho más profunda, completa y sistemática de los resultados del *BBD*. Como punto de partida, en esta sección se presentan los llamados gráficos de efectos principales y de interacción, los cuales ofrecen información cualitativa y semicuantitativa de alto valor para poder visualizar la naturaleza, dirección y magnitud del efecto de los factores del *BBD* sobre las respuestas catalíticas seleccionadas (conversión de reactantes, selectividad a productos, productividad y calor de reacción), así como detectar la existencia de posibles interacciones binarias.

3.3.1 Gráficos de efectos principales

De forma cualitativa, se dice que una variable tiene efecto sobre una respuesta cuando al cambiar el nivel de dicha variable se genera un cambio en la respuesta. De manera inicial, el efecto de cada variable sobre la respuesta se analiza mediante los llamados gráficos de efectos principales en los cuales se puede visualizar la evolución de la respuesta al cambio gradual en el nivel de un factor o variable independiente en el diseño de experimentos. Así, se puede identificar de manera preliminar qué variable tiene un mayor efecto sobre la respuesta a partir de la magnitud de la pendiente, si este influye de manera positiva o negativa sobre dicha respuesta a partir del signo de la pendiente, y si dicho efecto exhibe un comportamiento lineal o no lineal a partir de la curvatura de la línea en el gráfico.

Para generar los gráficos de efectos principales de un factor en el *BBD*, se calculó el promedio de las respuestas de todos los experimentos efectuados manteniendo el factor en su nivel bajo (-), luego medio (0) y finalmente alto (+), independientemente del nivel de los otros factores. Por ejemplo, en la gráfica de efectos principales del factor W sobre la conversión de etano tiene tres puntos que se obtienen promediando lo siguiente: (i) los valores de las respuestas de los experimentos en los cuales W está en su nivel bajo (exper. 1, 3, 9, 11, 17 y 19 en las Tablas 3-2 y 3-3), (ii) los valores de las respuestas de experimentos que involucran a W en su nivel medio (exper. 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16, 21, 22, 23 y 24 en las Tablas 3-2 y 3-3) y, (iii) los valores de las respuestas en experimentos en los que W está en su nivel alto (exper. 2, 4, 10, 12, 18 y 20 en las Tablas 3-2 y 3-3). Para los otros factores del diseño, R, T y P, se procede en forma similar.

La Figura 3-1 muestra los gráficos de efectos principales de los factores W, R, T, P sobre la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$). En esta figura se puede observar que tres de los factores considerados en el *BBD*, W, T y P, tienen una pendiente positiva pues al ir aumentando el nivel del factor el valor de la respuesta se incrementa, lo que indica que dichas variables tienen un efecto positivo sobre la conversión de etano. Comparando entre pendientes, la T exhibe la pendiente más pronunciada siendo el factor que tiene la mayor influencia sobre la conversión de etano, seguido de P y W. Contrariamente, al incrementar el nivel de R la conversión de etano fue disminuyendo lo que indica que este factor tiene un efecto negativo, aunque, juzgando por el valor de la pendiente el efecto negativo de R sobre la conversión de etano no es muy pronunciado. Adicionalmente, se observa que las líneas de las gráficas de efectos principales de la Figura 3-1 son prácticamente lineales, por lo que se puede sospechar que las 4 variables del diseño tienen un efecto lineal sobre la respuesta. Es importante mencionar que este análisis cualitativo de cada uno de los efectos principales se debe complementar aplicando el llamado análisis de varianza o ANOVA, el cual permite conocer la significancia estadística de todos los tratamientos o fuentes de variación (efectos lineales y cuadráticos e interacciones binarias) y su magnitud relativa. Para la respuesta X_{O_2} el comportamiento de los gráficos de efectos principales es bastante similar al exhibido por la conversión de etano, con la particularidad de que el efecto de la relación etano-oxígeno (R) es positivo como puede ser consultado en el Apéndice A en la Figura A-1.

En el caso de la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) los gráficos de efectos principales se muestran en la Figura 3-2, en los que se puede notar que la pendiente de las líneas en los gráficos de W, T y P es negativa, es decir, que al aumentar el nivel de los factores la selectividad a etileno disminuye

inferiendo un efecto promedio negativo. A juzgar por la magnitud de las pendientes, la selectividad a etileno se vería mayormente mermada por cambios en P, W y finalmente T. Contrariamente a lo observado para la conversión de etano, la relación etano-oxígeno R parece tener un efecto ligeramente positivo sobre la selectividad a etileno pues la pendiente de la línea en el gráfico es positiva. Adicionalmente, se observa que las líneas de los gráficos de W y P parecen tener una tendencia lineal, mientras que para R y T se observa una ligera curvatura sugiriendo un posible efecto no lineal cuya significancia estadística será verificada de manera formal a través de la aplicación de herramientas estadísticas rigurosas.

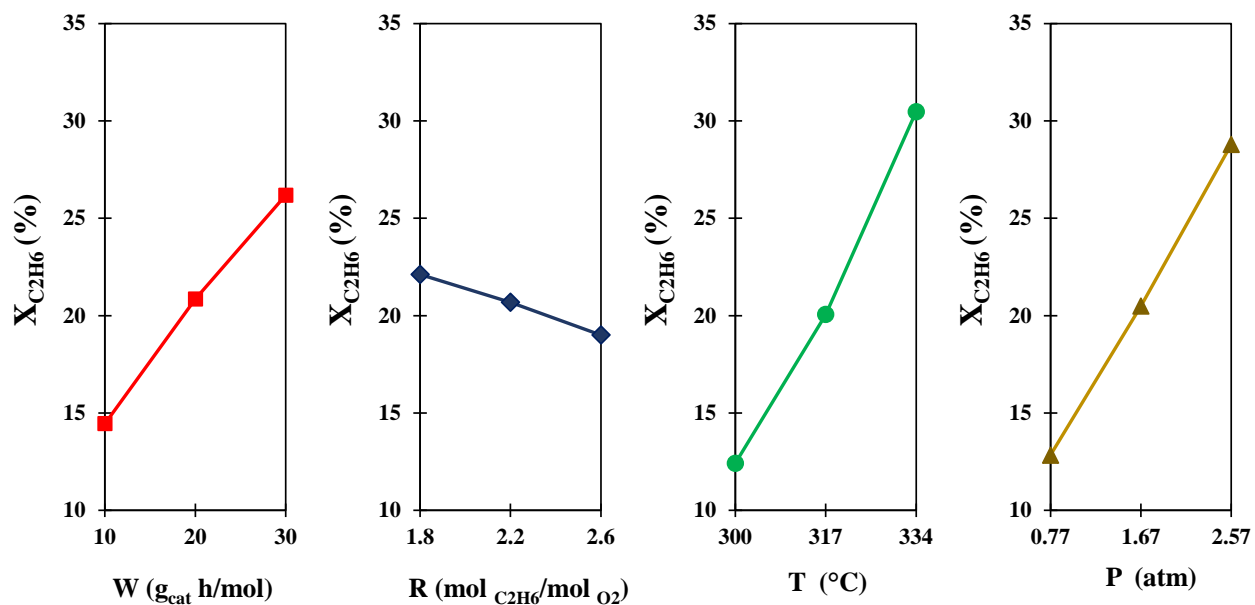


Figura 3-1. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del BBD sobre la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de ODH-E.

La Figura 3-3 despliega los gráficos de los efectos principales para la selectividad de ácido acético (S_{AAc}) notando que esta respuesta catalítica es particularmente sensible a los cambios de presión y el tiempo espacial, a juzgar por la pendiente más pronunciada cuyo valor es positivo en ambos casos. En contraste, la relación etano-oxígeno y la temperatura parecen tener un efecto negativo, aunque de baja intensidad, sobre la selectividad a ácido acético pues la pendiente de la línea en los gráficos respectivos no es muy pronunciada. Nótese también que tanto los gráficos W- S_{AAc} como R- S_{AAc} parecen indicar un efecto lineal, mientras que la T- S_{AAc} y P- S_{AAc} exhiben una ligera curvatura sugiriendo un efecto cuadrático en T y P.

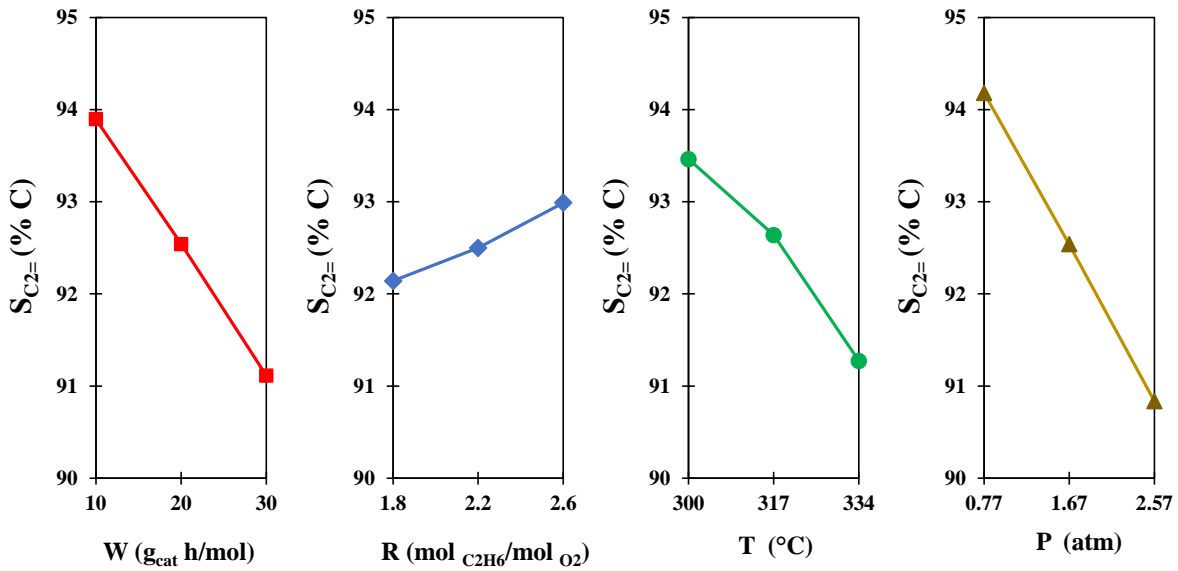


Figura 3-2. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del *BBD* sobre la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la reacción de *ODH-E*.

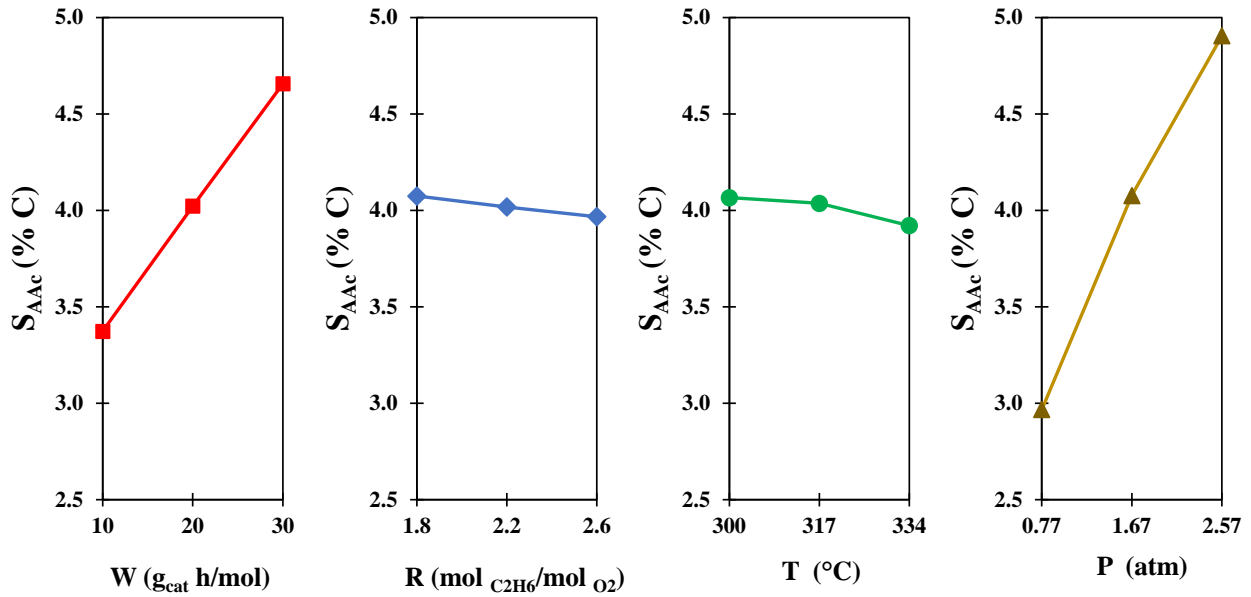


Figura 3-3. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del *BBD* sobre la selectividad a ácido acético (S_{AAac}) en la reacción *ODH-E*.

Los gráficos de efectos principales para la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) se muestran en la Figura 3-4. Se observa que los factores W, T y P tienen un efecto positivo sobre la respuesta con líneas que exhiben pendientes positivas, notando que la temperatura es la variable independiente con mayor influencia sobre esta respuesta. Contrariamente, la relación etano-oxígeno tiene un efecto negativo sobre la selectividad a CO, aunque considerando la magnitud de la pendiente respectiva, el factor R tendría, cualitativamente, una influencia de moderada a baja sobre la respuesta. Con respecto a la (no)linealidad de los efectos principales sobre la respuesta S_{CO} , el asociado a W sería lineal mientras que los asociados a los factores R, T y P desplegando cierta no linealidad. Exhibiendo tendencias bastante similares a las comentadas previamente para la S_{CO} , los gráficos de efectos principales para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) pueden ser consultados en el Apéndice B, en la Figura B-1.

Para la productividad a etileno (o STY), los gráficos de efectos principales se muestran en la Figura 3-5 observando que las variables con más influencia sobre la respuesta son la temperatura seguido de la presión cuyas pendientes positivas en los gráficos respectivos indican efectos positivos relativamente intensos y prácticamente lineales. Por el contrario, tanto W como R tienen un efecto negativo y también líneas, sobre los valores promedio de la respuesta lo que se constata por la pendiente negativa de las líneas de los gráficos respectivos, siendo particularmente evidente para el caso del factor W. Como ha sido ya observado en todas las respuestas discutidas hasta ahora en esta sección, la relación etano-oxígeno es la variable de reacción menos determinante sobre el valor de la respuesta. Exhibiendo perfiles similares a los ya descritos para el STY, los gráficos de efectos principales para el calor de reacción son mostrados en la Figura C-1 del Apéndice C.

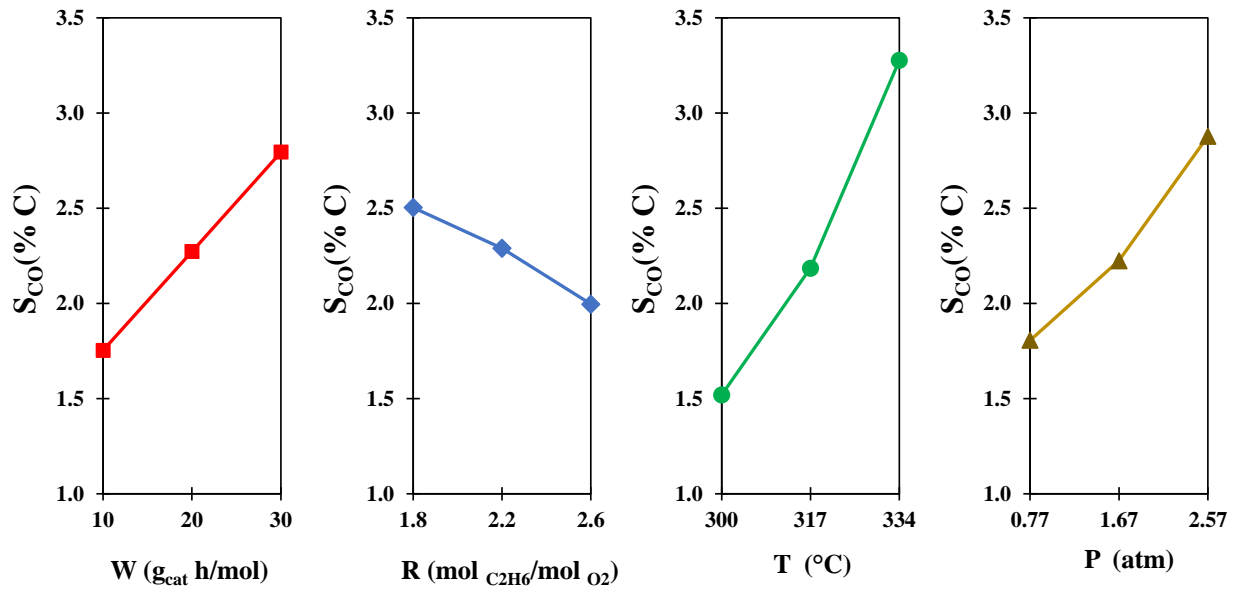


Figura 3-4. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del *BBD* sobre la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de *ODH-E*.

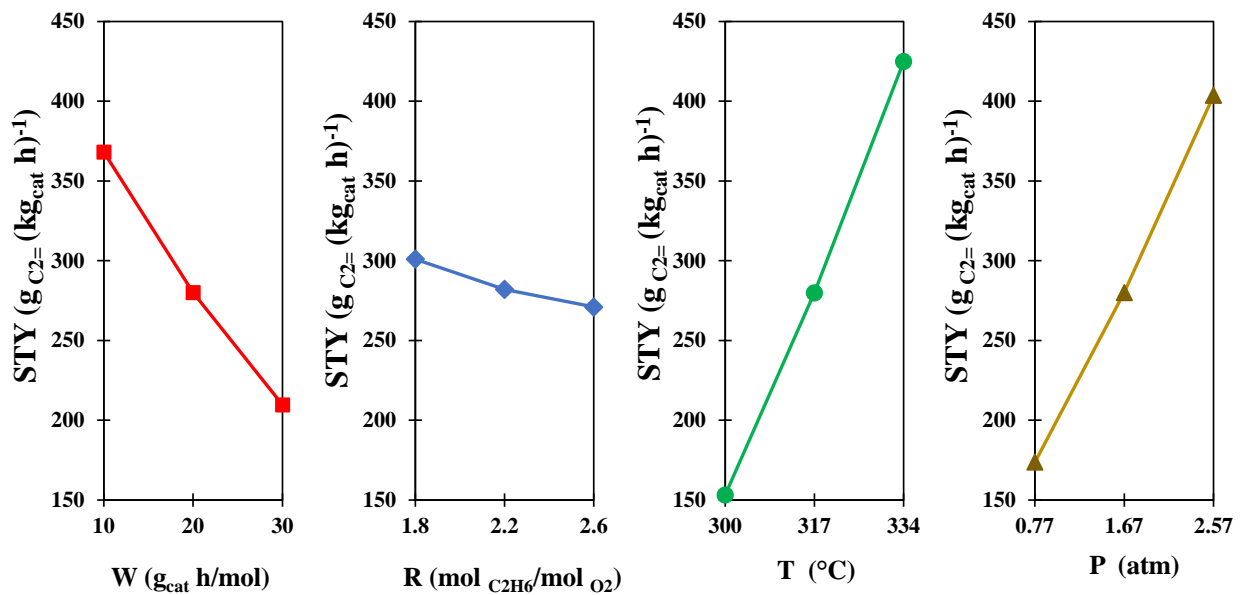


Figura 3-5. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del *BBD* sobre la productividad (STY) en la reacción de *ODH-E*.

3.3.2 Gráficos de interacciones binarias

El análisis de los gráficos de efectos principales debe de ser complementado con el análisis de los gráficos de interacción, debido a que, en los diseños de experimentos multifactoriales como el *BBD* abordado en esta tesis, el efecto de un factor puede estar influenciado por el nivel de los otros factores. A través de los gráficos de interacción binaria, que incluye dos factores a la vez, es posible evaluar de manera visual y cualitativa la existencia de interacción entre pares de variables o también llamadas interacciones de dos vías. En el caso del diseño *BBD* estos gráficos se componen de tres series o líneas conteniendo tres puntos cada una y que en particular comprenden al promedio de las respuestas de los experimentos moviendo los niveles de un primer factor del valor bajo (-), al medio (0) y luego al alto (+), a cada uno de los tres niveles del segundo factor.

Generalizando y a manera de ejemplo, para construir la línea de la primer serie en el segundo factor x_2 en su nivel bajo (-) con x_1 como primer factor, se deben generar tres puntos a partir de los promedios de las respuestas respectivas en: (i) los experimentos en donde x_1 se encuentre en su nivel bajo (-) y x_2 se encuentre en su nivel bajo (-) sin importar el nivel de los otros dos factores, (ii) los experimentos donde x_1 se encuentre en su nivel medio (0) independientemente del nivel de los otros dos factores y x_2 en su nivel bajo (-), y (iii) los experimentos en los que x_1 se encuentre en su nivel alto (+) y x_2 en su nivel bajo (-) indistintamente del nivel de los otros dos factores. De manera análoga se generan los puntos en sus niveles medio (0) y alto (+) para el factor x_2 para construir las series dos y tres de gráfico, respectivamente.

La existencia de interacción binaria puede deducirse de la comparación visual de la pendiente de las líneas de las tres series graficadas. Cuando hay un cambio notable en las pendientes entre líneas e incluso se observa un entrecruzamiento entre ellas, la interacción entre los dos factores es fuerte. En el caso opuesto, cuando las pendientes de las tres líneas sean paralelas se puede concluir que no hay interacción entre los factores incluidos en el gráfico. En el caso particular de esta tesis se tienen cuatro variables (W, R, T y P) cuyas combinaciones pueden generar 6 posibles pares de interacción binaria para cada respuesta catalítica, a saber, W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P, ver Figuras 3-6 a 3-11.

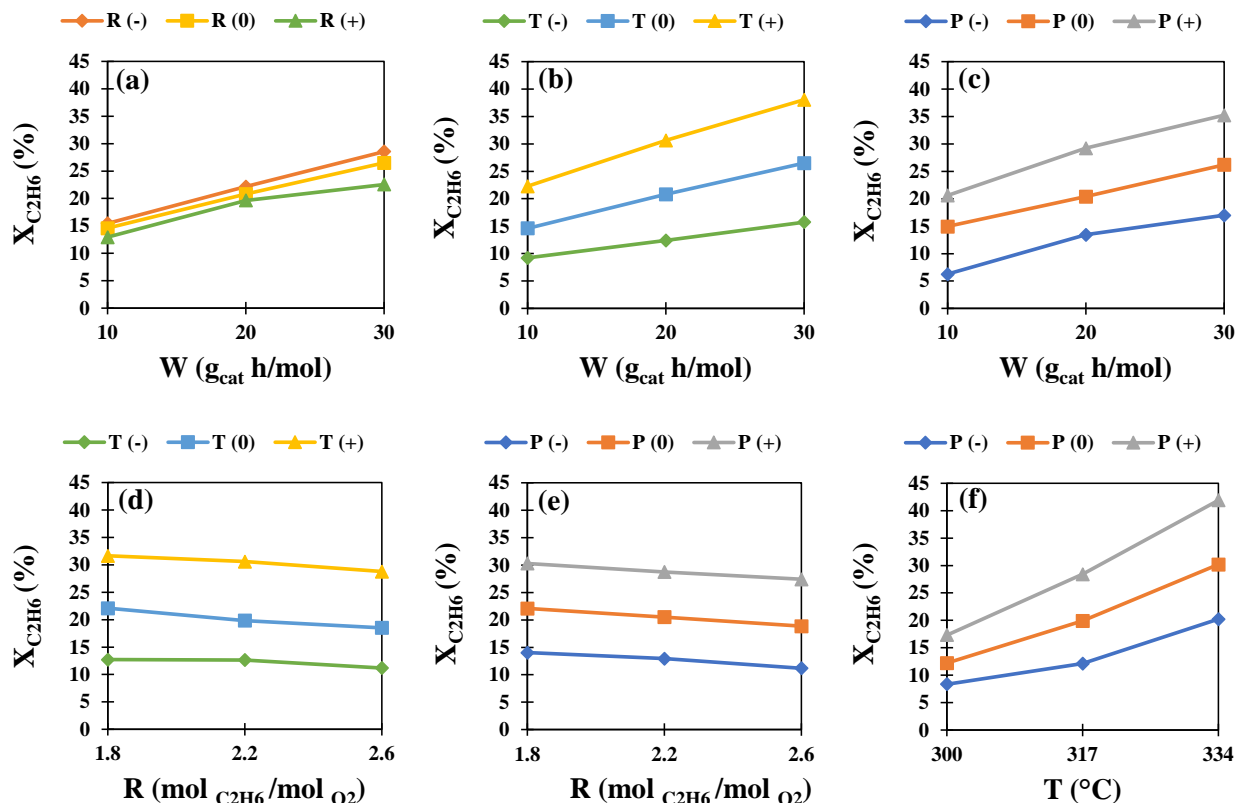


Figura 3-6. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del BBD sobre la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de ODH-E.

En la Figura 3-6 se muestran los seis gráficos de interacción binaria para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$). Visualmente y basado en las pendientes respectivas, se puede detectar que las seis interacciones binarias son en general débiles, más particularmente en el caso de W-P, R-T y R-P de los gráficos de las Figuras 3(c), (d) y (e) respectivamente, pues las líneas de las series graficadas son prácticamente paralelas. Siendo más estrictos en la revisión de los gráficos, se pueden detectar cambios ligeros en las pendientes de las series desplegadas en las Figuras 3(a), (c) y (f) correspondientes a las interacciones W-R, W-T y P-T. En el caso de la interacción T-P, se observa que a medida que P se mueve del nivel (-), al (0) y luego al (+), la pendiente de la línea respectiva va incrementando, sugiriendo una interacción positiva, es decir, que el efecto de T sobre la respuesta es mayor al ir incrementando la severidad de reacción en presión. Notar también que en el gráfico de la Figura 3(a) de la interacción W-R, las líneas de las diferentes series - denotando los niveles bajo, medio y alto de R - están muy cercanas entre sí, sugiriendo que este factor tiene un efecto débil sobre la respuesta, contrario a lo observado en el resto de los gráficos. En la Figura A-2 del Apéndice A se muestran los seis gráficos de interacciones binarias para la conversión de

oxígeno, exhibiendo un comportamiento cualitativamente muy similar a lo discutido para la conversión de etano.

Para la selectividad a etileno, los gráficos de la Figura 3-7 también sugieren, en general, una interacción binaria inexistente o débil entre las 6 posibles combinaciones de factores. De forma particular, aquellas interacciones que incluyen a W , es decir, W - R , W - T y W - P en las Figuras 3-7 (a), (b) y (c) parecen no tener relevancia sobre los valores de la respuesta, pues las líneas de las series respectivas son casi paralelas entre sí. Es probable que exista una interacción binaria débil para los casos R - T , R - P y T - P en los gráficos de las Figuras 3-7 (d), (e) y (f) detectando cambios ligeros en las pendientes respectivas, particularmente en el caso P - T de la Figura 3-7 (f) en donde se nota que a medida que la presión aumenta en nivel, el efecto negativo de la temperatura sobre la selectividad a etileno es más pronunciado.

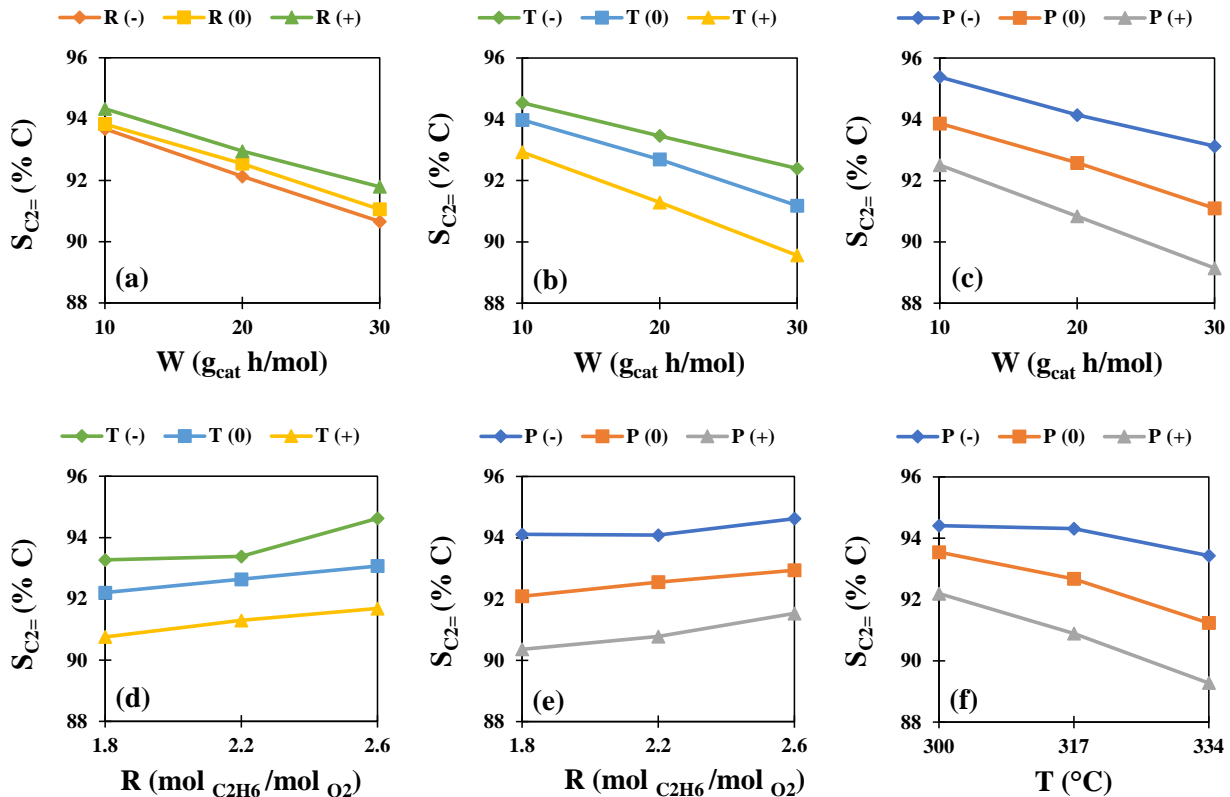


Figura 3-7. Gráficos de interacciones binarias W - R , W - T , W - P , R - T , R - P y T - P del BBD sobre la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la reacción de $ODH-E$.

En la Figura 3-8, que contiene los 6 gráficos de interacciones binarias para la selectividad a ácido acético, de igual forma se puede inferir mediante análisis visual que, en general, los cuatro

factores considerados en el *BBD* exhiben interacciones binarias nulas o apenas débiles. El caso de las interacciones W-R y W-T de las Figuras 3-8(a) y (b) es particular, pues las tres líneas de las series graficadas están totalmente acopladas evidenciando una interacción binaria nula. Además, la presión, que fue el factor con el efecto principal más intenso sobre la selectividad a ácido acético de acuerdo con los gráficos de efectos principales de la Figura 3-3, tiene una pobre o nula interacción con el resto de los factores del diseño, a juzgar por las pendientes casi paralelas notadas en los gráficos de las Figuras 3-8(c), (e) y (f), correspondientes a las interacciones con W, R y T, respectivamente. En contraparte, en el gráfico de la Figura 3-8(d) parece haber evidencia visual de un efecto de interacción binario entre las variables R-T debido a que las líneas de las diferentes series se entrecruzan.

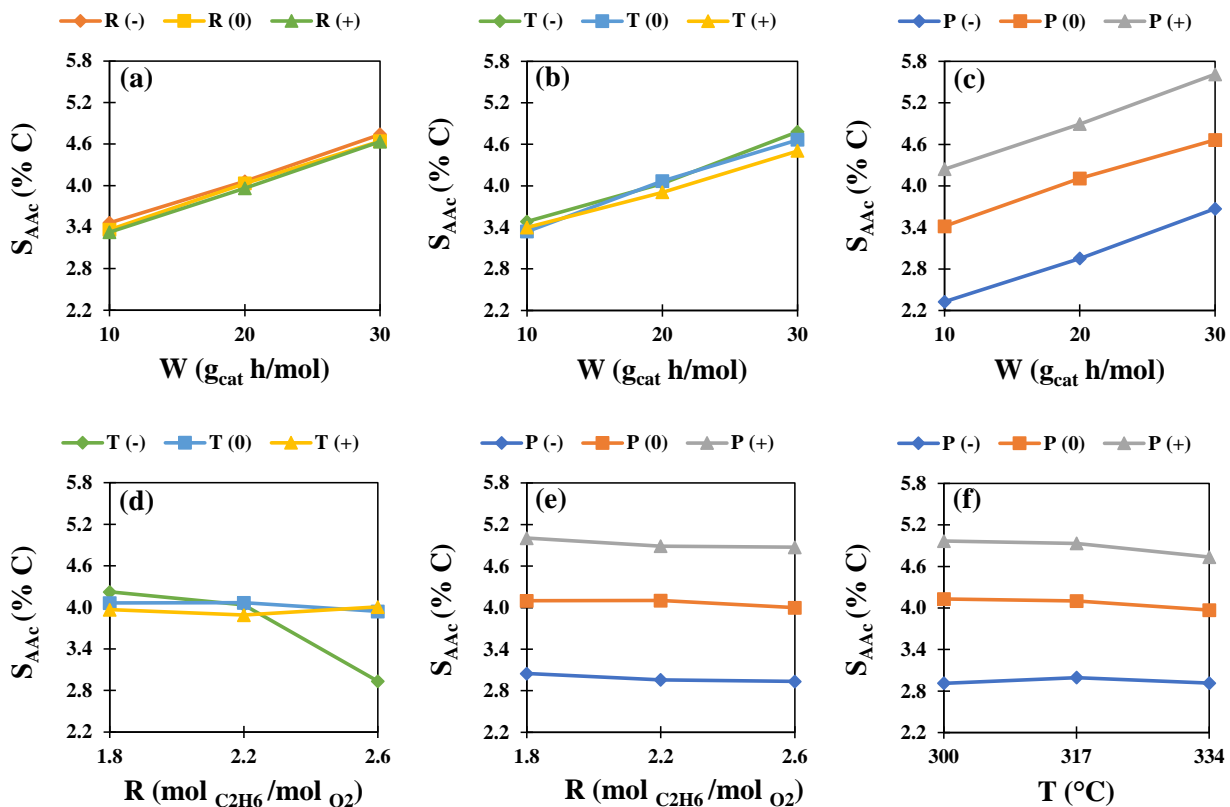


Figura 3-8. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del *BBD* sobre la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción de *ODH-E*.

La Figura 3-9 incluye los gráficos de interacción binaria para la selectividad a monóxido de carbono notando que, a diferencia de las respuestas previamente analizadas, parecería haber más evidencia visual de interacciones entre pares de factores destacando la interacción T-P de acuerdo

con la Figura 3-9(f), en donde se observa un entrecruzamiento entre las líneas de las diferentes series graficadas. Las interacciones T-W, P-W y R-T también pudieran ser importantes considerando los cambios de pendiente de las diferentes líneas de las series que componen a los gráficos en las Figuras 3-9(b), (c) y (d), cuya significancia estadística a un nivel de probabilidad determinado tendrá que ser formalmente valorada mediante, por ejemplo, el análisis ANOVA. El resto de las interacciones, i.e., R-W y P-R parecerían ser las menos relevantes entre las 6 interacciones binarias posibles. Con un comportamiento similar en lo general a lo discutido para la selectividad a CO, aunque probablemente con un poco más de evidencia de interacciones binarias, la Figura B-2 del Apéndice B presentan los gráficos de interacción binaria para la selectividad a dióxido de carbono.

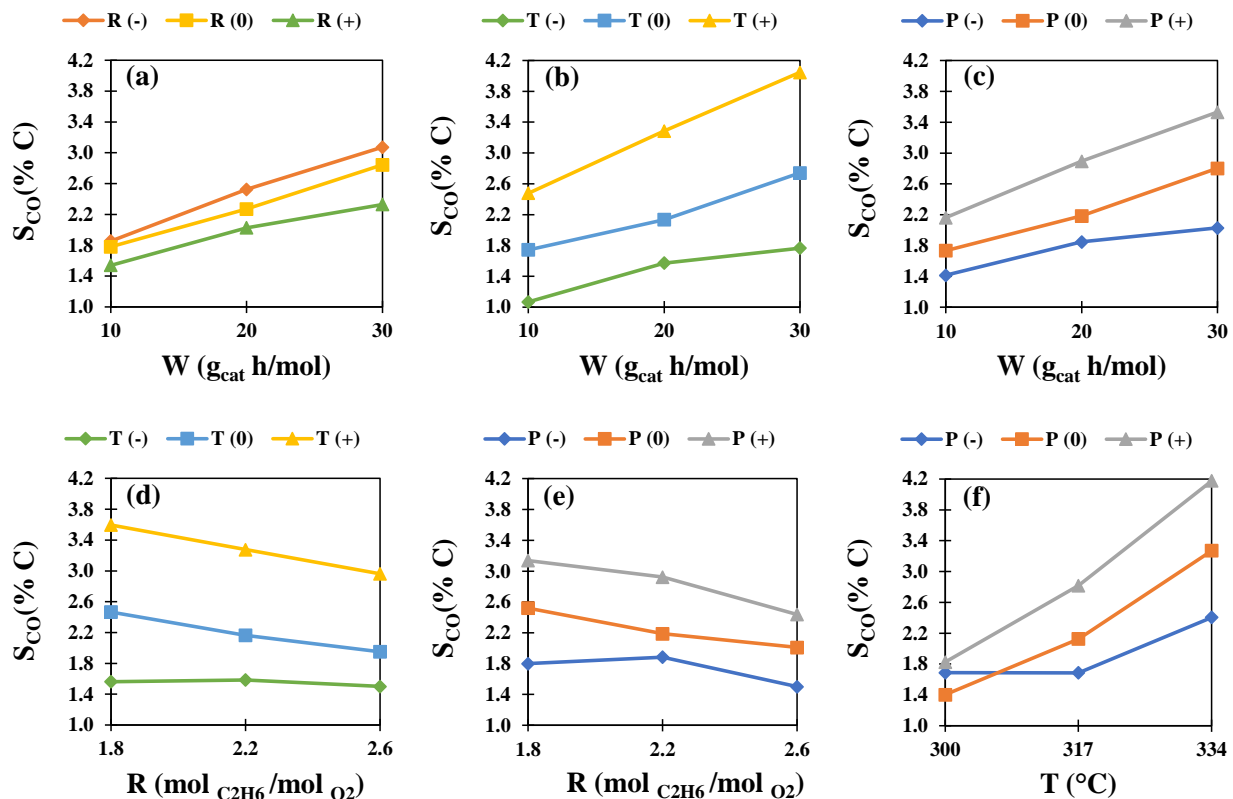


Figura 3-9. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del BBD sobre la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de *ODH-E*.

La Figura 3-10 despliega los gráficos de interacciones de dos vías para la productividad o STY. Consistente, en lo general, con lo analizado para las otras respuestas, apenas se pueden detectar algunas interacciones binarias que pudieran ser de relevancia en el caso de esta respuesta particular, que es una de las más representativas del desempeño del reactor para fines de

escalamiento. Visualmente, prácticamente se pueden descartar las interacciones en las que está involucrada la variable relación molar de alimentación etano a oxígeno como puede verse en las Figuras 3-9(a), (d) y (e) correspondiendo W-R, T-R, y P-R, respectivamente. En la Figuras 3-9(a) se observa incluso que las líneas de las tres series graficadas están prácticamente evidenciando no sólo la nula interacción entre los factores W y R, sino también el hecho de que los valores de STY prácticamente no varían al incrementar el nivel del factor R independientemente del nivel de W. Analizando con detalle los gráficos de las Figuras 3-9(b), (c) y (f), los cambios en las pendientes observados en las diferentes series sugieren la interacción entre los pares de variables W-T, W-P y T-P; de hecho se nota que a medida que aumenta el nivel de la segunda variable, la pendiente va siendo cada vez más negativa en los dos primeros gráficos, y cada vez más positiva en el tercer gráfico, siendo más marcado el cambio en el caso de la interacción T-P. Claramente, las interacciones binarias pueden variar en magnitud y signo. En el Apéndice C, en la Figura C-2, se muestran los 6 gráficos de interacción binaria asociados a la respuesta calor de reacción, cuyo comportamiento se asemeja ampliamente con lo exhibido por el STY en la Figura 3-9.

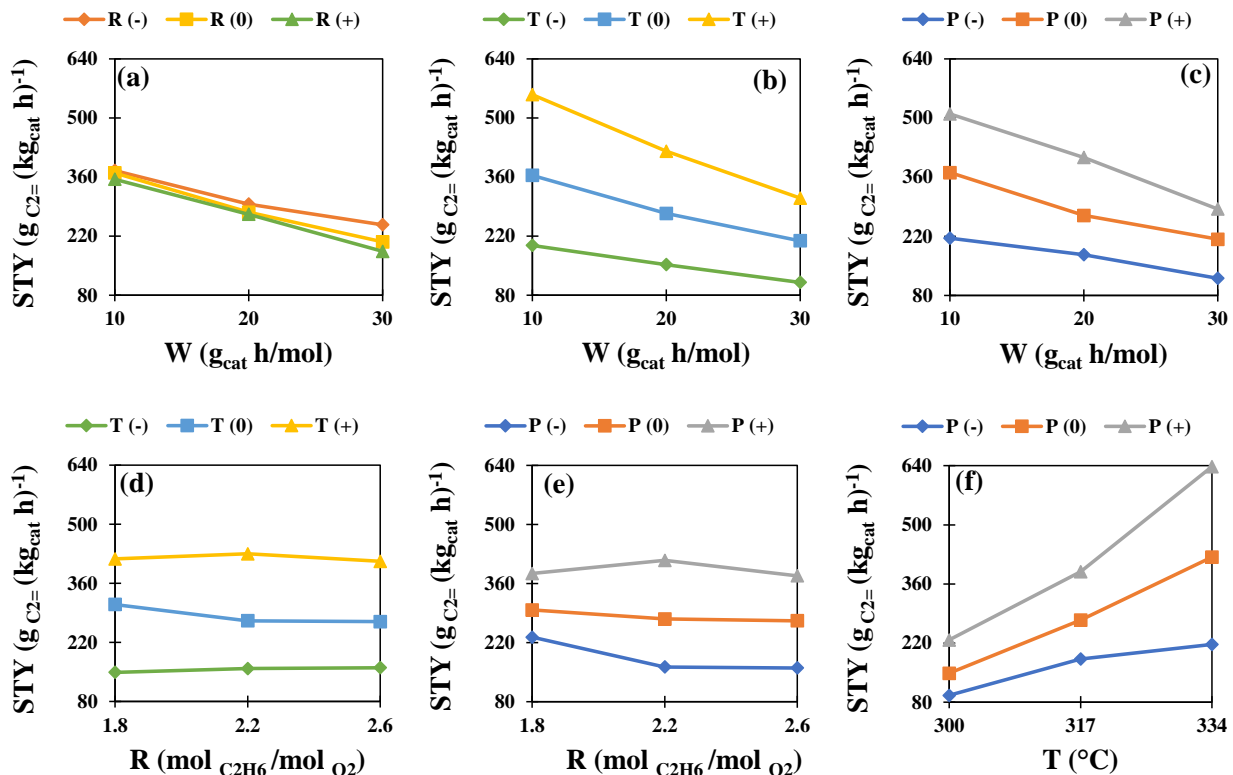


Figura 3-10. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del BBD sobre la productividad o STY en la reacción de *ODH-E*.

3.4 Análisis estadístico del *BBD*

3.4.1 Ajuste de los Datos con Modelo de Regresión Completo

En el caso de los diseños de experimentos del tipo superficies de respuesta, el análisis ANOVA se realiza a partir de los valores de las respuestas ajustados por un modelo de regresión apropiado, el cual puede ser empleado en etapas subsecuentes par fines de interpolación y, de manera más importante aún, de optimización de las respuestas [2]. Para los diseños de experimentos del tipo *BBD* es muy común implementar un modelo de regresión de orden dos (o mayor), que considere al menos los términos de los efectos principales (términos lineales), efectos cuadráticos (términos de orden dos) y de las interacciones binarias. De manera generalizada, el modelo de regresión utilizado para ajustar los datos experimentales del *BBD* se representa por la expresión de la ec. (1). Este tipo de modelo poseen flexibilidad para asumir una amplia variedad de formas funcionales y obtener la superficie de respuesta con el mejor ajuste, además de que los parámetros asociados pueden ser estimados con relativa facilidad por el método de mínimos cuadrados [3].

$$\hat{Y} = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} x_i^2 \quad (1)$$

Donde:

\hat{Y} : valor ajustado o predicho de la respuesta de interés.

a_0 : coeficientes asociados al término independiente del modelo.

a_i : coeficientes o parámetros de primer orden asociado a los efectos lineales.

a_{ij} : coeficientes o parámetros de interacción binaria.

a_{ii} : coeficientes o parámetros de segundo orden asociado a los efectos cuadráticos.

x_i, x_j, \dots, x_n : factores del diseño o variables independientes.

Sustituyendo los términos asociados a cada uno de nuestros tratamientos, la ec. (1) toma la forma de la ec. (2) para predecir el valor de la respuesta catalítica \hat{Y} como función de los factores del *BBD*, a saber, tiempo espacial (W), relación de etano-oxígeno (R), temperatura (T) y presión (P) con los parámetros del modelo a_0, a_1, a_{12}, a_{11} , etc., los cuales son estimados numéricamente utilizando la información experimental del *BBD* para cada respuesta.

$$\hat{Y}_i = a_0 + a_1 W + a_2 R + a_3 T + a_4 P + a_{11} W \times W + a_{22} R \times R + a_{33} T \times T + a_{44} P \times P + a_{12} W \times R + a_{13} W \times T + a_{14} W \times P + a_{23} R \times T + a_{24} R \times P + a_{34} T \times P \quad (2)$$

Notar que el modelo de la ec. (2) contiene 15 parámetros ajustables (a_0, a_i, a_{ij}, a_{ij}), los cuales fueron estimados utilizando el software Data Fit v.7.1.44 e incorporando todos los datos experimentales del *BBD*; notar que se dispone de un modelo ajustado para cada respuesta. Además del valor promedio de los parámetros de los modelos de regresión, el software Data Fit v.7.1.44 proporciona una serie de información estadística que permiten validar o rechazar el modelo por falta de ajuste, destacando entre éstos el valor F de la distribución Fisher (F_{reg}) que se contrasta con su contraparte crítica o tabulada (F_c), el valor p_{reg} que se confronta contra el nivel de probabilidad α ($= 0.05$) y el valor del coeficiente de determinación R^2 que es una medida de la fracción de los valores que son reproducidos por el modelo de regresión y que toma el valor de 1 cuando el modelo exhibe un ajuste “perfecto” hipotético de los datos experimentales [2].

Los parámetros de los modelos de regresión para las respuestas catalíticas $X_{C_2H_6}$, $S_{C_2=}$, S_{AAC} , S_{CO} y STY se presentan en la Tabla 3-4, la cual también incluye los valores de la estadística de la regresión como F_{reg} y p a un 95 % de probabilidad, además de R^2 . Los resultados correspondientes para las respuestas X_{CO_2} , S_{CO_2} y Q_{R_x} se presentan en las Tablas A-1, B-1 y C-1 de los Apéndices A, B y C, respectivamente. Notar que en todos los casos los coeficientes de determinación R^2 indican que los modelos matemáticos para las diferentes respuestas catalíticas exhiben por lo menos un 98 % de aproximación a los datos experimentales del diseño. El valor p calculado para la falta de ajuste es 0.000 (usualmente se trunca en tres dígitos decimales) para los distintos modelos, es decir que es menor a 0.05 en todos los casos, y también se cumple que $F_{c_{reg}}$ es mayor a F_{crit} confirmando que no hay evidencia estadísticamente significativa de que los modelos presentan falta de ajuste con un nivel de confianza al 95%.

Complementario a la información de la Tabla 3-4, se construyeron los gráficos de residuales y de paridad que son una herramienta de amplio uso para calificar la idoneidad del modelo de regresión. En los gráficos de paridad los valores de la respuesta que predice el modelo se comparan con los valores experimentales y, mediante el trazado de una línea de 45° se analiza el nivel de dispersión y aleatoriedad de los datos graficados. Los gráficos de residuales incluyen la diferencia del valor calculado y valor experimental de la respuesta contra el valor calculado (o el número de experimento) para analizar igualmente la aleatoriedad de los residuos de las predicciones del modelo. En ambos casos, el observar que los puntos no se encuentran distribuidos de manera razonablemente aleatoria sugerirían que el modelo de regresión debería de ser revisado e incluso replanteado para los fines del diseño de experimentos [4]. Las Figuras 3-11 a 3-15 muestran los

gráficos de residuales y de paridad asociados a los modelos de regresión ajustados para las respuestas catalíticas $X_{C_2H_6}$, $S_{C_2=}$, S_{AAC} , S_{CO} y STY mientras que en los Apéndices A, B y C se pueden consultar los gráficos respectivos para las respuestas X_{O_2} , S_{CO_2} y Q_{R_x} , en las Figuras A-1, B-3 y C-3, respectivamente. Es evidente que, en todos los casos, los modelos exhiben una adecuada capacidad de ajuste debido a que la distribución de los valores calculados y los residuos es aleatoria, confirmando que son estadísticamente adecuados para ser usados en el *BBD*.

Tabla 3-4. Modelos de regresión completos para predecir el valor de las respuestas $X_{C_2H_6}$, $S_{C_2=}$, S_{AAC} , S_{CO} y STY a partir de las variables W , R , T y P del *BBD* en la reacción de *ODH-E*. En todos los casos $F_{crit.}$ es de 2.48 al 95 % de probabilidad.

		Estadística	
$X_{C_2H_6} =$	$492 - 3.33 W + 12.83 R - 3.12 T - 61.17 P - 2.56 \times 10^{-3} W^2 + 0.67 R^2 +$	SC_{reg}	2270
	$4.95 \times 10^{-3} T^2 + 0.61 P^2 - 0.22 W \times R + 1.36 \times 10^{-2} W \times T + 0.11 W \times P -$	$SC_{E,t}$	7.41
	$4.82 \times 10^{-2} R \times T - 2.36 \times 10^{-2} R \times P + 0.21 T \times P$	R^2	0.99
		$F_{C_{reg}}$	306
		Valor p_{reg}	0.000
$S_{C_2=} =$	$-6.5 + 0.45 W - 3.04 R + 0.65 T + 8.14 P - 8.81 \times 10^{-4} W^2 + 1.41 \times 10^{-2} R^2$	SC_{reg}	76
	$- 1.02 \times 10^{-3} T^2 - 0.10 P^2 + 3.03 \times 10^{-2} W \times R - 1.80 \times 10^{-3} W \times T - 3.06 \times 10^{-2}$	$SC_{E,t}$	0.17
	$W \times P + 8.46 \times 10^{-3} R \times T + 0.45 R \times P - 0.03 T \times P$	R^2	0.99
		$F_{C_{reg}}$	435
		Valor p_{reg}	0.000
$S_{AAC} =$	$-23.37 + 0.16 W - 1.89 R + 0.16 T + 2.96 P - 4.43 \times 10^{-4} W^2 - 0.22 R^2 -$	SC_{reg}	16.5
	$2.64 \times 10^{-4} T^2 - 0.20 P^2 + 1.85 \times 10^{-3} W \times R - 2.78 \times 10^{-4} W \times T + 7.56 \times 10^{-4}$	$SC_{E,t}$	0.06
	$W \times P + 8.59 \times 10^{-3} R \times T - 1.30 \times 10^{-2} R \times P - 3.81 \times 10^{-3} T \times P$	R^2	0.99
		$F_{C_{reg}}$	295
		Valor p_{reg}	0.000
$S_{CO} =$	$86.3 - 0.35 W + 2.90 R - 0.54 T - 8.35 P + 6.11 \times 10^{-4} W^2 + 0.16 R^2 +$	SC_{reg}	18.36
	$8.56 \times 10^{-4} T^2 + 0.20 P^2 - 2.67 \times 10^{-2} W \times R + 1.28 \times 10^{-3} W \times T +$	$SC_{E,t}$	0.14
	$2.09 \times 10^{-2} W \times P - 1.02 \times 10^{-2} R \times T - 0.28 R \times P + 2.67 \times 10^{-2} T \times P$	R^2	0.99
		$F_{C_{reg}}$	128
		Valor p_{reg}	0.000
$STY =$	$4.29 \times 10^3 + 71.69 W - 407.75 R - 27.32 T - 1460 P + 0.14 W^2 + 61.2 R^2$	SC_{reg}	4.94×10^5
	$+ 0.05 T^2 + 17.16 P^2 - 2.64 W \times R - 0.23 W \times T - 3.60 W \times P + 0.24 R \times T$	$SC_{E,t}$	6.67×10^3
	$+ 46.8 R \times P + 4.73 T \times P$	R^2	0.98
		$F_{C_{reg}}$	74
		Valor p_{reg}	0.000

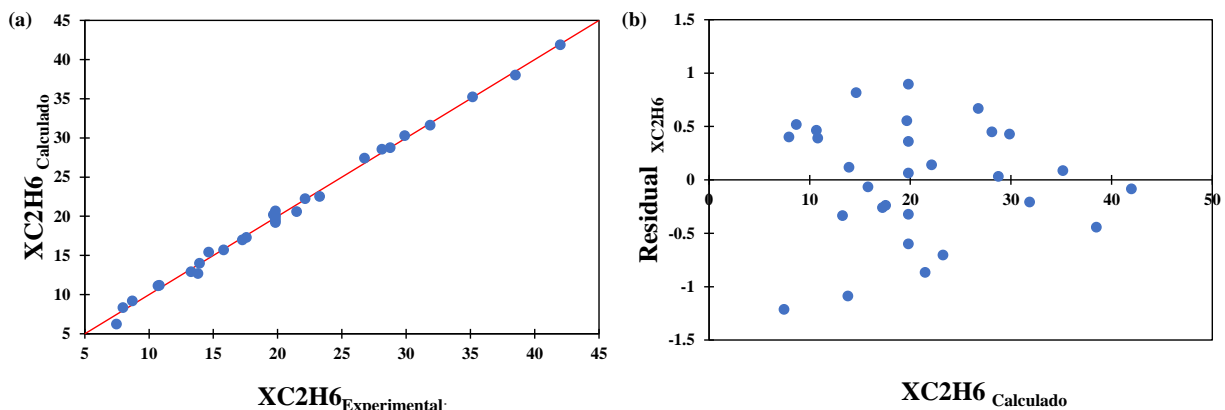


Figura 3-11. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la conversión de etano (XC_{2H_6}) en la reacción de *ODH-E*.

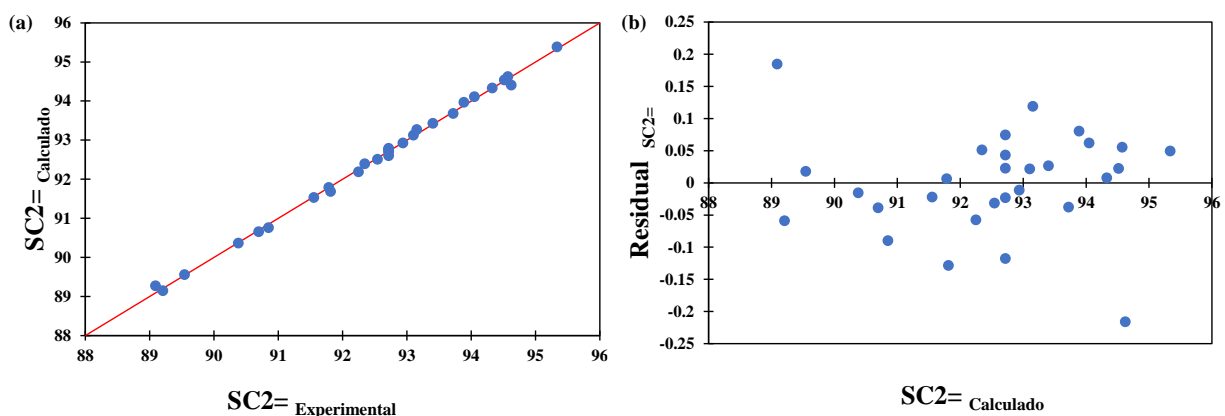


Figura 3-12. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la selectividad a etileno ($SC_{2=}$) en la reacción de *ODH-E*.

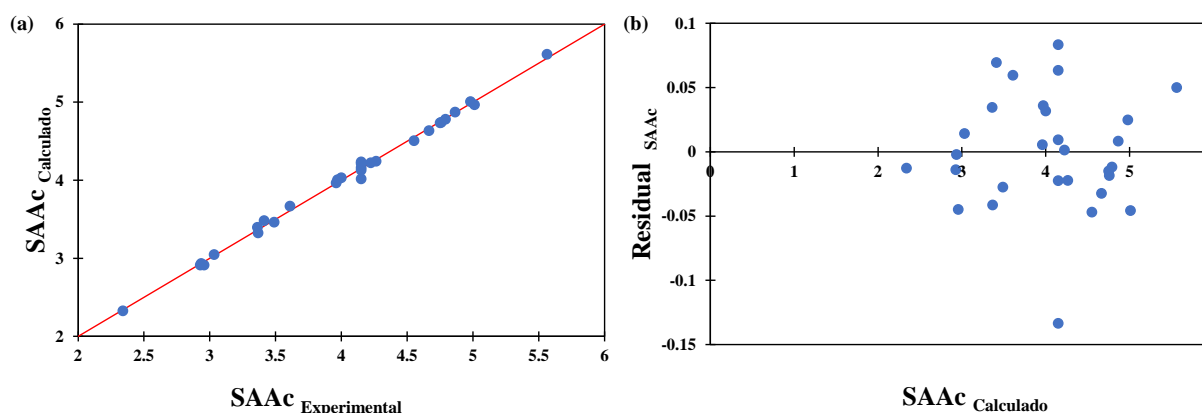


Figura 3-13. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la selectividad a ácido acético (SA_{Ac}) en la reacción de *ODH-E*.

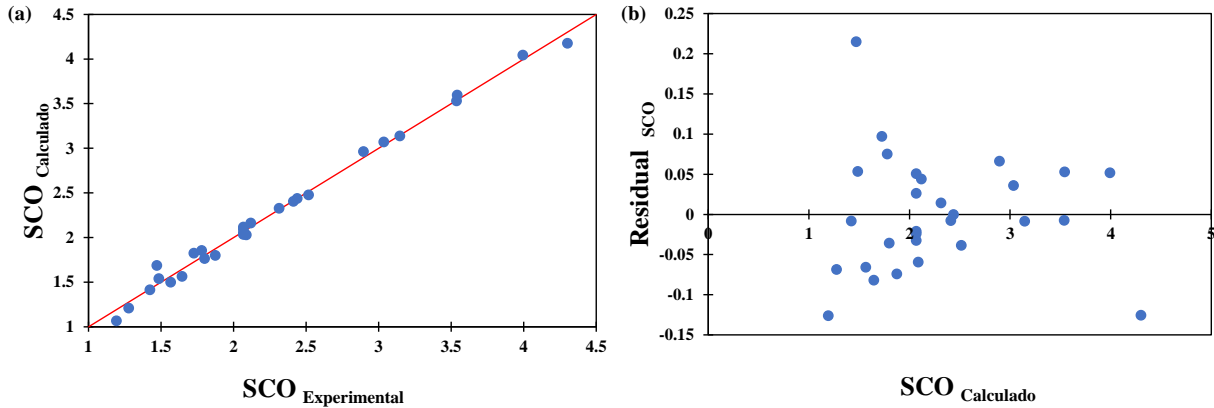


Figura 3-14. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la selectividad a monóxido de carbono (SCO) en la reacción de *ODH-E*.

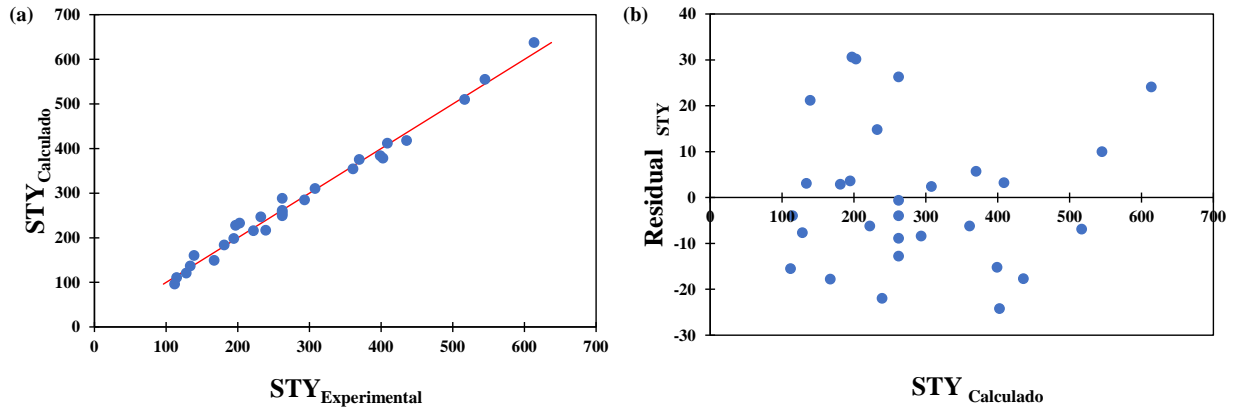


Figura 3-15. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la productividad (STY) en la reacción de *ODH-E*.

3.4.2 *Análisis de varianza o ANOVA*

El análisis de varianza (ANOVA) es la herramienta estadística que permite cuantificar y evaluar de manera rigurosa los efectos principales y las interacciones en un diseño de experimentos mediante el cálculo de estadísticos como la suma de cuadrados (SC), la media de suma de cuadrados (MC) de las respuestas asociadas y los grados de libertad (GL) [2]. En términos más concretos, el cálculo de dichos estadísticos es indispensable para comprobar las inferencias estadísticas mediante pruebas de hipótesis como la prueba P y/o F, y conocer que tratamientos son significativos en nuestro diseño de experimentos, concretamente del tipo *BBD*.

Inicialmente, el ANOVA en los diseños de experimentos parte de la deducción de contrastes de cada factor, así como de las interacciones binarias, terciarias y cuaternarias, etc., dependiendo del modelo de regresión aplicado, aunque para fines prácticos únicamente se consideran las interacciones binarias. Se le llama contraste a la sumatoria de las repuestas Y_i dependientes de un factor (A) o interacción de dos vías específica entre los factores 1 y 2 (A - B), entre los valores de su nivel bajo (-1) y alto (+1) del factor (ver Tabla 3-2), asociando el nivel como coeficiente de contraste (C_i) que multiplica a Y_i . En el caso de las interacciones binarias el coeficiente de contraste será el resultado de multiplicar los signos de los niveles de los dos factores involucrados, respetando la ley universal de los signos. La expresión general que describe el cálculo de un contraste para el factor A está denotada por la ec. (3), mientras que para interacciones binarias se aplica la ec. (4). El resultado de dichos cálculos es de utilidad para interpretar de manera cuantitativa la magnitud y signo de los efectos de los gráficos de efectos principales y de interacción binaria, es decir que mientras mayor sea la magnitud del contraste más importante es su impacto sobre la respuesta, y el signo resultado del contraste indicara si el efecto es positivo (+) o negativo (-).

$$\text{Contraste}_A = \sum C_i Y_i \quad (3)$$

Donde:

A : factor o variable independiente en el diseño de experimentos.

C_i : Coeficiente de contraste (± 1) en el experimento i

Y_i : valor de la respuesta en el experimento i.

$$\text{Contraste}_{A-B} = \sum C_{A,i} C_{B,i} Y_i \quad (4)$$

Donde:

A, B: factores en la interacción binaria

$C_{A,i}$: Coeficiente de contraste del factor A en el experimento i (± 1).

$C_{B,i}$: Coeficiente de contraste del factor B en el experimento i (± 1)

Y_i : Valor de la respuesta en el experimento i

Para obtener el análisis de varianza del diseño *BBD*, es necesario calcular el valor de la suma de cuadrados (SC) asociado a cada uno de los tratamientos, es decir, efectos e interacciones binarias, los cuales se computan a partir de los valores de los contrastes respectivos. Por ejemplo,

para calcular la suma de cuadrados del factor se utiliza la ec. (5), en donde n es el número de experimentos incorporados en el cálculo del contraste.

$$SC_A = \frac{(\text{Contraste A})^2}{n} \quad (5)$$

Para valorar la significancia estadística de cada tratamiento (efecto o interacción) es indispensable calcular la suma de cuadrados del error total, el cual tiene dos componentes, el error experimental puro ($SC_{E,P}$) y el error por falta de ajuste asociado al modelo de regresión (SC_{LoF}). Para el cálculo del primero se requiere una serie de réplicas (mínimo 3) del experimento a las condiciones del punto central; en el caso particular del *BBD* se efectuaron 5 réplicas correspondientes a los experimentos del 25 al 29 de la matriz experimental de las Tablas 3-2 y 3-3. El error puro incorpora el grado de desviación de las réplicas en el punto central y es una medida del error independiente o puro del diseño de experimentos, este estadístico es representado por la ec. (6).

$$SC_{E,P} = \sum (Y_{C,i} - \bar{Y}_C)^2 \quad (6)$$

Donde:

$Y_{C,i}$: Valor de la respuesta en cada una de las i réplicas en el punto central.

\bar{Y}_C : Promedio aritmético del valor de la respuesta en todas las réplicas en el punto central.

La suma de cuadrados del error total $SC_{E,T}$ incorpora la diferencia entre la suma de cuadrados de las respuestas calculadas a partir del modelo de regresión \hat{Y} y de la suma de cuadrados de las respuestas experimentales Y como se muestra en la ec. (7), incluidas las réplicas en el punto central. Como ya fue referido previamente, el $SC_{E,T}$ incorpora al error puro y al error por falta de ajuste, como se muestra en la ec. (8).

$$SC_{E,T} = \sum_i^{n_{exp}} (\hat{Y} - Y)^2 \quad (7)$$

$$SC_{E,T} = SC_{E,P} + SC_{LoF} \quad (8)$$

Continuando con los estadísticos empleados en el ANOVA, es necesario calcular la media de cuadrados MC ec. (9) de cada tratamiento, que relaciona la SC con los grados de libertad (GL) de las fuentes de variación A del diseño de experimentos

$$MC_A = \frac{SC_A}{GL_A} \quad (9)$$

El análisis de varianza en el diseño de experimento de tipo superficies de respuesta como el *BBD* se encuentra ligado al modelo de regresión, y los grados de libertad del modelo de regresión se definen como el número de posibles valores que puede tomar el coeficiente (a_0, a_i, a_{ii}, a_{ij}) correspondiente a cada factor en nuestro modelo de regresión polinomial presentado anteriormente en la ec. (2). Para cada tratamiento individual el GL es igual a 1 dado que su coeficiente asociado solo puede tomar un valor recordando que conocer el valor de GL es importante para calcular el valor F a partir del cual se deduce la significancia estadística de dicho tratamiento.

Adicionalmente, el diseño de experimentos *BBD* de este trabajo comprende 29 experimentos que genera un total de GL de 28 ($k - 1$) para el análisis ANOVA. El modelo de regresión se compone de 15 coeficientes o parámetros (a_0, a_i, a_{ii}, a_{ij}) resultando en 14 grados de libertad de los cuales 4 se asocian a los efectos lineales W (a_1), R (a_2), T (a_3) y P (a_4), 4 más a los efectos cuadráticos W^2 (a_{11}), R^2 (a_{22}), T^2 (a_{33}) y P^2 (a_{44}), y 6 a las interacciones binarias W-R (a_{12}), W-T (a_{13}), W-P (a_{14}), R-T (a_{23}), R-P (a_{24}) y T-P (a_{34}). El error puro tiene 4 grados de libertad que corresponde a las 5 réplicas del punto central menos 1, mientras que los grados de libertad asociados al error total se pueden deducir de la diferencia entre los grados de libertad totales del *BBD* (=28) menos los grados de libertad asociados al modelo de regresión (=14), es decir que para todas las respuestas catalíticas se tendrán 14 grados de libertad asociados al error total puesto que emplean el mismo diseño de experimentos y el modelo de regresión al estar vinculados tiene el mismo número de coeficientes para todos los casos. Adicionalmente los grados de libertad por falta de ajuste del modelo de regresión es la diferencia entre los grados de libertad del error total menos los grados de libertad del error puro, es decir, $14 - 4 = 10$. Las tablas de los resultados del análisis ANOVA de las diferentes respuestas consideradas en el *BBD* contiene también los valores de GL de los diferentes tratamientos y errores.

Teniendo disponibles los valores de SC y MC es ahora posible evaluar que factor o factores tienen influencia sobre cierta respuesta de interés realizando inferencias estadísticas comprobadas a través de pruebas de hipótesis como la prueba Fisher o prueba F. El valor F calculado como el cociente entre el MC de la fuente de variación y el del error total ($MC_{E, Total}$) como lo muestra la ec. (10) para el tratamiento A se contrasta con que un valor de referencia o valor crítico F_{crit} obtenido de tablas ingresando con los grados de libertad de la fuente de variación, los grados de libertad del error total y de un nivel de probabilidad determinado que usualmente es 95 % ($\alpha=0.05$). Como caso particular las pruebas F y p del error por falta de ajuste parten de los valores GL, SC,

MC, etc., asociados a la falta de ajuste y del error puro, es decir que F_{crit} estará en función de los grados de libertad de la falta de ajuste, los grados de libertad del error puro y el nivel de probabilidad (95%), y F_C se calculará como se muestra en la ec. (11).

$$F_{C,A} = \frac{MC_A}{MC_{E,Total}} \quad (10)$$

$$F_{C,Falta\ de\ ajuste} = \frac{MC_{Falta\ de\ ajuste}}{MC_{Error\ puro}} \quad (11)$$

La hipótesis nula se rechaza cuando el valor F_c es mayor que F_{crit} , es decir que cuando $F_c > F_{crit}$ se comprueba que un tratamiento es significativo sobre la respuesta al nivel de probabilidad seleccionado. Siendo F_c un valor que depende del contraste del tratamiento, la magnitud de este factor es en realidad una medida del efecto sobre la respuesta, es decir, mientras mayor sea F_c , más influencia tiene el tratamiento en los valores de la respuesta [5]. Un aspecto no cubierto por el análisis ANOVA es que no ofrece la dirección del tratamiento por lo que, para un efecto o interacción significativa, no se puede saber si favorece o desfavorece el valor de la respuesta por lo que debe de ser complementado con el cálculo de los estimado de los efectos, como será presentado más adelante.

De manera complementaria, el valor p obtenido a partir F y los grados de libertad del error total, permitirá confirmar la significancia estadística de cada tratamiento de manera directa aplicando la prueba p; si el valor p obtenido de manera tabular es menor a $\alpha = 0.05$, se considera que el factor o interacción es estadísticamente significativo a un nivel de confianza del 95 %. Los valores de p usualmente se truncan en 3 decimales por lo que los valores menores a 0.001 suelen ser reportados como 0.000. Los resultados del análisis ANOVA para las respuestas $X_{C_2H_6}$, $S_{C_2=}$, S_{AAC} , S_{CO} y STY se reporta en los siguientes párrafos, mientras que para las respuestas X_{O_2} , S_{CO_2} y Q_{R_x} se pueden consultar en las Tablas A-3, B-3 y C-3 de los Apéndices A, B y C, respectivamente.

La Tabla 3-5 presenta el resumen del ANOVA de la conversión de etano, así como los valores asociados de F y p descritos arriba para los diferentes tratamientos. Los cuatro efectos lineales correspondientes al tiempo espacial (W), relación de etano a oxígeno (R), temperatura (T) y presión (P) son estadísticamente significativos ya que su valor p en todos los casos es menor a 0.05 y F_c es mayor que el valor F_{crit} ; el valor F para los efectos lineales decrece en el siguiente orden: T ($F_c=1850$) > P ($F_c=1444$) > W ($F_c= 780$) > R ($F_c=55$), sugiriendo que T es el factor con más influencia sobre la respuesta y R el de menor impacto. Con respecto a los efectos cuadráticos,

el único tratamiento estadísticamente significativo es el asociado a T con un valor de F_c (=25.13) mayor que F_{crit} (=4.60) y un valor de p (=0.000) menor al nivel de significancia establecido (0.05); lo cual indica que la curvatura observada en los gráficos de efectos principales y de interacción se atribuye esencialmente a la temperatura de la reacción. Con respecto a las interacciones binarias, los tratamientos R-T y R-P no exhibieron significancia estadística al 95 % de probabilidad pues el valor de F fue menor a F_{crit} con $p > 0.05$. En cuanto a las interacciones binarias con significancia estadística, su importancia relativa se movió en el siguiente orden decreciente T-P > W-T > W-P > W-R. La Tabla A-3 del Apéndice A muestra el resumen del ANOVA para la conversión de oxígeno, exhibiendo un comportamiento cuantitativamente muy similar a lo discutido para la conversión de etano.

Tabla 3-5. Resumen del análisis ANOVA del BBD para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de ODH-E.

Tratamiento	GL	SC	MC	F_c	F_{crit} a 95 % prob.	p-val. 95 % prob.
W	1	413	413	780	4.60	0.000
R	1	29	29	55	4.60	0.000
T	1	979	979	1850	4.60	0.000
P	1	764	764	1444	4.60	0.000
W-W	1	0.42	0.43	0.80	4.60	0.386
R-R	1	0.08	0.08	0.14	4.60	0.712
T-T	1	13.30	13.30	25.13	4.60	0.000
P-P	1	1.59	1.59	3.00	4.60	0.105
W-R	1	3.04	3.04	5.74	4.60	0.031
W-T	1	21.41	21.41	40.45	4.60	0.000
W-P	1	3.78	3.78	7.15	4.60	0.018
R-T	1	0.43	0.43	0.81	4.60	0.383
R-P	1	2.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	5.5×10^{-4}	4.60	0.982
T-P	1	40.45	40.45	76.41	4.60	0.00
Error	14	7.41	0.53	-	-	-
Falta de ajuste	10	6.04	0.60	1.77	5.96	0.31
Error puro	4	1.37	0.34	-	-	-
Total	28	2278	-	-	-	-

Para la selectividad a etileno, los resultados del análisis ANOVA en la Tabla 3-6 indica que los 4 efectos lineales son estadísticamente significativos decreciendo en importancia de acuerdo con el siguiente orden $P > W > T > R$ con valores de F de 2702, 1872, 1157 y 174 respectivamente, todos son mayores a $F_{crit} (=4.60)$, y $p = 0.000$. Para los efectos cuadráticos solo el asociado a T es estadísticamente significativo siendo $F_c (=45.19) > F_{crit} (=4.60)$ y $p = 0.000$. En cuestión a las interacciones binarias, el tratamiento $R-T$ resalta al ser el único que no exhibió significancia estadística pues $F_c (=1.06) < F_{crit} (=4.60)$ y $p (=0.320) > 0.05$; mientras que el resto de las interacciones en orden decreciente de importancia se movió así: $T-P > W-T > W-P > R-P > W-R$ con F_c tomando valores de 75.59, 30.08, 24.49, 8.50 y 4.72 respectivamente, con $F_{crit}=4.60$.

Tabla 3-6. Resumen del análisis ANOVA del *BBD* para la selectividad a etileno (Sc_2) en la reacción de *ODH-E*.

Tratamiento	GL	SC	MC	F_c	F_{crit} a 95 % prob.	p-val. 95 % prob.
W	1	23.26	23.26	1872	4.60	0.000
R	1	2.16	2.16	174	4.60	0.000
T	1	14.38	14.38	1157	4.60	0.000
P	1	33.57	33.57	2702	4.60	0.000
W-W	1	0.05	0.05	4.05	4.60	0.064
R-R	1	3.3×10^{-5}	3.3×10^{-5}	2.7×10^{-3}	4.60	0.959
T-T	1	0.56	0.56	45.19	4.60	0.000
P-P	1	0.04	0.04	3.54	4.60	0.081
W-R	1	0.06	0.06	4.72	4.60	0.048
W-T	1	0.37	0.37	30.08	4.60	0.000
W-P	1	0.30	0.30	24.49	4.60	0.000
R-T	1	0.01	0.01	1.06	4.60	0.320
R-P	1	0.11	0.11	8.50	4.60	0.011
T-P	1	0.94	0.94	75.59	4.60	0.000
Error	14	0.174	0.0124	-	-	-
Falta de ajuste	10	0.152	0.0152	2.72	5.96	0.173
Error puro	4	0.022	0.0056	-	-	-
Total	28	75.95	-	-	-	-

El análisis ANOVA para la selectividad a ácido acético se presenta en la Tabla 3-7. Se observa que todos los efectos lineales son estadísticamente significativos pues se cumple que $F_c > F_{crit}$ y $p < 0.05$ para estos tratamientos. De acuerdo con los valores de F_c el orden de relevancia de estos efectos es $P (=2,817) > W (=1,235) > T (=15.80) > R (= 8.56)$; claramente la presión el factor que más condiciona a la selectividad a ácido acético seguido de W . Por otro lado, se observa que la curvatura en los gráficos de efectos principales y de interacción se encuentra asociada a la presión y la temperatura debido a que cuyos valores de F_c son mayores que $F_{crit.}$, es decir, $F_c = 42.50$ y 9.44 respectivamente. De manera interesante, ninguna de las 6 interacciones binarias posibles exhibió significancia estadística al 95 % de confianza dado que en todos los casos se observa que $F_c > F_{crit}$ y $p > 0.05$.

Tabla 3-7. Resumen del análisis ANOVA del BBD para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción de *ODH-E*.

Tratamiento	GL	SC	MC	F_c	F_{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	4.94	4.94	1235	4.60	0.000
R	1	0.034	0.034	8.56	4.60	0.011
T	1	0.063	0.063	15.80	4.60	0.001
P	1	11.27	11.27	2817	4.60	0.000
W-W	1	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-2}	3.19	4.60	0.096
R-R	1	8.2×10^{-3}	8.2×10^{-3}	2.06	4.60	0.174
T-T	1	0.038	0.038	9.44	4.60	0.008
P-P	1	0.17	0.17	42.50	4.60	0.000
W-R	1	2.2×10^{-4}	2.2×10^{-4}	0.055	4.60	0.818
W-T	1	8.9×10^{-3}	8.9×10^{-3}	2.23	4.60	0.157
W-P	1	1.8×10^{-4}	1.8×10^{-4}	0.046	4.60	0.833
R-T	1	0.014	0.014	3.41	4.60	0.086
R-P	1	8.7×10^{-5}	8.7×10^{-5}	0.022	4.60	0.885
T-P	1	0.014	0.014	3.39	4.60	0.087
Error	14	0.056	0.004	-	-	-
Falta de ajuste	10	0.027	2.7×10^{-3}	0.363	5.96	0.912
Error puro	4	0.029	7.3×10^{-3}	-	-	-
Total	28	16.59	-	-	-	-

En cuanto a la selectividad a CO, la Tabla 3-8 indican que todos los efectos lineales resultan ser estadísticamente significativos cuya importancia decrece en el orden T ($F_c = 912$) > P ($F_c = 339$), W ($F_c = 320$) y R ($F_c = 76$) siendo todos mayores que $F_{crit} (= 4.60)$ y con $p < 0.05$. Evidentemente, T es la variable independiente que impacta más a la selectividad a CO, y R la que menos la influye. De los efectos cuadráticos, T-T y P-P son estadísticamente significativos con valores de $F_c = 39.05$ y 17.08, respectivamente. De las interacciones binarias, las que involucran a R no exhibieron significancia estadística; mientras T-P ($F_c = 65.67$), W-T ($F_c = 18.57$) y W-P ($F_c = 13.98$) fueron significativas ($F_c > F_{crit.} (= 4.60)$ y $p < 0.05$), destacando la interacción de la P-T que es comparativamente la más intensa. Con un comportamiento similar en lo general a lo discutido para la selectividad a CO₂, la Tabla B-3 del Apéndice B presenta el resumen del ANOVA para la S_{CO2}.

Tabla 3-8. Resumen del análisis ANOVA del BBD para la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de ODH-E.

Tratamiento	GL	SC	MC	F _c	F _{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	3.26	3.26	320	4.60	0.000
R	1	0.77	0.77	76	4.60	0.000
T	1	9.27	9.27	912	4.60	0.000
P	1	3.45	3.45	339	4.60	0.000
W-W	1	0.024	0.024	2.38	4.60	0.145
R-R	1	4.2×10^{-3}	4.2×10^{-3}	0.41	4.60	0.532
T-T	1	0.397	0.397	39.05	4.60	0.000
P-P	1	0.174	0.174	17.08	4.60	0.001
W-R	1	0.046	0.046	4.48	4.60	0.053
W-T	1	0.189	0.189	18.57	4.60	0.001
W-P	1	0.142	0.142	13.98	4.60	0.002
R-T	1	0.019	0.019	1.90	4.60	0.190
R-P	1	0.040	0.040	3.95	4.60	0.067
T-P	1	0.668	0.668	65.67	4.60	0.000
Error	14	0.142	0.010	-	-	-
Falta de ajuste	10	0.137	0.014	10.29	5.96	0.019
Error puro	4	5.3×10^{-3}	1.3×10^{-3}	-	-	-
Total	28	18.50	-	-	-	-

Finalmente, la Tabla 3-9 contiene los resultados del análisis ANOVA correspondiente a la productividad o STY. Del mismo modo que para las respuestas analizadas previamente, los cuatro efectos lineales son estadísticamente significativos al 95 % de probabilidad aplicando los criterios estadísticos ya comentados. Notar que el factor T ($F_c= 465$), es el que más condiciona los valores de la respuesta, seguido de P ($F_c= 333$), W ($F_c= 158$) y R. ($F_c= 5.67$). Contrastando con lo observado para las respuestas discutidas con anterioridad, ninguno de los efectos cuadráticos fue estadísticamente significativo, mientras 3 de las 6 interacciones binarias existentes exhibieron significancia estadística, en particular, T-P, W-T y W-P, enunciadas en orden decreciente de importancia. En el Apéndice C, en la Tabla C-3, es el resumen del ANOVA asociado a la respuesta calor de reacción, cuyos resultados se asemeja con lo exhibido por el STY.

Tabla 3-9. Resumen del análisis ANOVA del *BBD* para la productividad (STY) en la reacción de *ODH-E*.

Tratamiento	GL	SC	MC	F_c	F_{crit} a 95 % prob.	p-val. 95 % prob.
W	1	75442	75442	158	4.60	0.000
R	1	2701	2701	5.67	4.60	0.032
T	1	221621	221621	465	4.60	0.000
P	1	158584	158584	333	4.60	0.000
W-W	1	1278	1278	2.68	4.60	0.124
R-R	1	621	621	1.30	4.60	0.273
T-T	1	1339	1339	2.81	4.60	0.116
P-P	1	1253	1253	2.63	4.60	0.127
W-R	1	446	446	0.94	4.60	0.350
W-T	1	6199	6199	13.01	4.60	0.003
W-P	1	4207	4207	8.83	4.60	0.010
R-T	1	11	11	0.02	4.60	0.884
R-P	1	1135	1135	2.38	4.60	0.145
T-P	1	20946	20946	43.97	4.60	0.000
Error	14	6669	476	-	-	-
Falta de ajuste	10	5721	572	2.41	5.96	0.205
Error puro	4	949	237	-	-	-
Total	28	500881	-	-	-	-

3.4.3 Estimados de los efectos e interacciones con intervalos de confianza

Fue ya comentado que si bien el análisis ANOVA permite determinar no sólo si un tratamiento es estadísticamente significativo o no a un nivel de probabilidad definido a través de las pruebas F y p, sino también jerarquizar su importancia relativa a partir de la comparación de los valores F, tiene la desventaja de no ofrecer información sobre la dirección del tratamiento. Por lo tanto, es necesario calcular el estimado de dichos tratamientos y comprobar su significancia estadística mediante el cálculo de los intervalos de confianza (IC) que incluye la medida del error estándar (SE) [6]. Específicamente, el IC de un tratamiento se compone de un límite inferior y superior teniendo un valor medio que corresponde al estimado del efecto o interacción, el cual, de manera interesante, puede ser positivo o negativo: si es positivo, un incremento en el nivel del factor favorece a la respuesta, y viceversa. Si hay un cero dentro del intervalo de confianza se concluye que el tratamiento no es estadísticamente significativo al nivel de confianza seleccionado. Para el *BBD* objeto de la presente tesis, el estimado del efecto o interacción se calcula a partir de los contrastes ya definidos con anterioridad y el número de respuestas experimentales n empleadas en el cálculo de dicho contraste, tal y como lo muestra la ec. (12) para el tratamiento A.

$$\text{Efecto estimado}_A = \frac{2 \times \text{Contraste}_A}{n} \quad (12)$$

Notar que, a partir de la matriz experimental del *BBD* presentada en las Tablas 3-2 y las ecs. (3) y (4) referentes al cálculo del contraste, por ejemplo, en el estimados del efecto lineal del factor A, n toma un valor de 12 pues en el cálculo se incorporan 6 valores de la respuesta cuando A opera en su nivel bajo (-1) y 6 más en su nivel alto (+1). Por el contrario, para el caso de la interacción binaria del factor A con B, n es igual a 4 debido a que el cálculo de los contrastes ahora incluye cuatro términos, diferencias del producto A-B, dos con signo positivo y dos con signo negativo.

De manera adicional, la amplitud del IC depende de la magnitud del error estándar (SE) de la fuente de variación, que relaciona la $MC_{E,t}$ del error total obtenida previamente en el ANOVA con el número de experimentos involucradas en el cálculo del contraste de la fuente de variación comentado en el párrafo anterior, tal y como se muestra en la ec. (13). El segundo término que influye en la amplitud del intervalo de confianza se denomina *t-student* (t_{stud}) reportado en tablas ingresando con los grados de libertad del error total (=14) y el nivel de confianza (95% para ser

consistentes con el ANOVA), tomando un valor de $t_{\text{stud}}=2.1448$ para los tratamientos individuales considerados en el *BBD* [7].

$$SE_A = 2 \times \left(\sqrt{\frac{MC_{E,t}}{n_A}} \right) \quad (13)$$

Por otra parte, para calcular el IC se emplea la ec. (14) en la cual se puede observar que cuando el termino asociado al error estándar ($t_{\text{stud}} \times SE$) es mayor que el efecto estimado, dentro del intervalo de confianza existirá la presencia de un cero y por tal motivo los tratamientos que exhiban este fenómeno serán no significativos.

$$IC_A = \text{Estimado del efecto}_A \pm (t_{\text{stud}} \times SE_A) \quad (14)$$

La Tabla 3-10 muestra los efectos estimados e IC para la conversión de etano. En cuanto a la significancia estadística de los tratamientos, los resultados están en línea con lo discutido previamente para el análisis ANOVA, es decir, los cuatro efectos principales, el efecto cuadrático de la temperatura y las interacciones binarias T-P, W-T, W-P y W-R son significativos puesto que no hay un cero en los IC respectivos. Se observa, además, que el efecto lineal de 3 de los 4 factores del *BBD* es positivo T (=18.07), P (=15.96) y W (=11.73) siendo la T el factor dominante, mientras que el efecto lineal de R es negativo y de moderada importancia (= - 3.11). El efecto cuadrático de la temperatura es también positivo (=4.09) con una magnitud unas cuatro veces menor que el efecto lineal del mismo factor. Relativo a las interacciones binarias con significancia estadística, tres de ellas son positivas, a saber, T-P (= 6.36), W-T (= 4.63) y W-P (= 1.95), y una negativa, W-R (= - 1.74). El signo positivo indica que el efecto positivo de la primera variable sobre la respuesta es más notorio en tanto se incremente el nivel de la segunda variable, lo cual es evidente en el gráfico de interacciones de la Figura 3-6(f). La Tabla A-2 del Apéndice A muestra los estimados con intervalos de confianza para la conversión de oxígeno, exhibiendo un comportamiento cuantitativamente muy similar a lo discutido para la conversión de etano.

Tabla 3-10. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el *BBD* para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la *ODH-E*.

	Tratamiento	Estimado	SE	$t_{stud} \times SE$	Intervalo de confianza	
					Lím. Inf.	Lím. Sup.
Lineal	W	11.73	0.42	0.90	10.83	12.63
	R	-3.11	0.42	0.90	-4.01	-2.21
	T	18.07	0.42	0.90	17.17	18.97
	P	15.96	0.42	0.90	15.06	16.86
Cuadrático	W-W	-0.51	0.57	1.23	-1.74	0.71
	R-R	0.22	0.57	1.23	-1.01	1.44
	T-T	2.86	0.57	1.23	1.64	4.09
	P-P	0.99	0.57	1.23	-0.24	2.22
Interacción binaria	W-R	-1.74	0.73	1.56	-3.31	-0.18
	W-T	4.63	0.73	1.56	3.07	6.19
	W-P	1.95	0.73	1.56	0.38	3.51
	R-T	-0.66	0.73	1.56	-2.22	0.91
	R-P	-0.02	0.73	1.56	-1.58	1.54
	T-P	6.36	0.73	1.56	4.80	7.92

$t_{stud} = 2.1448$ reportada en tablas en función de los 14 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

La Tabla 3-11 presenta los estimados e IC al 95% de probabilidad para los diferentes tratamientos del *BBD* en la selectividad a etileno notando también consistencia con los resultados del análisis ANOVA en términos de la significancia estadística de los diferentes tratamientos. Es decir, los cuatro efectos lineales, el efecto cuadrático de la temperatura, y las interacciones binarias T-P, W-T, W-P, R-P y W-R exhibieron significancia estadística a un nivel de confianza del 95 %, lo que es confirmado por la ausencia del valor cero en los IC respectivos. Notar que el efecto lineal de P, W y T es negativo y sólo el de R es positivo, observando que el factor que más impacta a la selectividad a etileno es la presión de operación. Esto implica que, opuesto a lo observado sobre la conversión de etano, incrementar la severidad de reacción en P, W y T afecta negativa mente la selectividad al producto principal, aunque, comparativamente, la magnitud absoluta de estos efectos es mucho menor (4 – 5 veces) para la selectividad a etileno. El único efecto cuadrático significativo, el de T, es también negativo, aunque con una magnitud pequeña a juzgar por la

amplitud del IC (-0.59 ± 0.19), lo que acentuaría el efecto negativo de esta variable sobre los valores de selectividad a etileno. También basado en la amplitud de los IC, las 5 interacciones binarias significativas son débiles, algunas positivas (R-P y W-R) y otras negativas (T-P, W-T y W-P). En este sentido, puede observarse que, por ejemplo, el efecto negativo de T sobre la selectividad a etileno se acentúa al incrementar P, como puede notarse en la Figura 3-7(f).

Tabla 3-11. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el BBD para la selectividad a etileno ($S_{C2=}$) en la ODH-E.

	Tratamiento	Estimado	SE	$t_{stud} \times SE$	Intervalo de confianza	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Lineal	W	-2.78	0.06	0.14	-2.92	-2.65
	R	0.85	0.06	0.14	0.71	0.99
	T	-2.19	0.06	0.14	-2.33	-2.05
	P	-3.35	0.06	0.14	-3.48	-3.21
Cuadrático	W-W	-0.18	0.09	0.19	-0.36	0.01
	R-R	0.00	0.09	0.19	-0.18	0.19
	T-T	-0.59	0.09	0.19	-0.78	-0.40
	P-P	-0.16	0.09	0.19	-0.35	0.02
Interacción binaria	W-R	0.24	0.11	0.24	3.27×10^{-3}	0.48
	W-T	-0.61	0.11	0.24	-0.85	-0.37
	W-P	-0.55	0.11	0.24	-0.79	-0.31
	R-T	0.12	0.11	0.24	-0.12	0.35
	R-P	0.33	0.11	0.24	0.09	0.56
	T-P	-0.97	0.11	0.24	-1.21	-0.73

$t_{stud} = 2.1448$ reportada en tablas en función de los 14 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

La Tabla 3-12 muestra los estimados de efectos e interacciones con sus IC respectivos para la selectividad a ácido acético notando que los cuatro efectos lineales y dos efectos cuadráticos asociados a P y T exhibieron significancia estadística al 95 % de probabilidad, mientras que ninguna de las 6 interacciones binarias es estadísticamente relevante sobre la respuesta a este nivel de confianza, lo cual es congruente con lo encontrado mediante en análisis ANOVA. De los efectos lineales, los asociados a P y W son positivos, y los asociados a T y R son negativos. El factor que más impacta a la selectividad a etileno es P. Con respecto a los efectos cuadráticos significativos,

ambos tienen signos negativos lo que indicaría que el incremento gradual de T y P si bien favorece la selectividad a ácido acético, dicha respuesta tendería a alcanzar un máximo como puede deducirse en la forma de los gráficos de las Figuras 3-3(e)-(f) cuya línea de tendencia es cóncava hacia abajo.

Tabla 3-12. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el BBD para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la ODH-E.

	Tratamiento	Estimado	SE	$t_{stud} \times SE$	Intervalo de confianza	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Lineal	W	1.28	0.04	0.08	1.21	1.36
	R	-0.11	0.04	0.08	-0.19	-0.03
	T	-0.15	0.04	0.08	-0.22	-0.07
	P	1.94	0.04	0.08	1.86	2.02
Cuadrático	W-W	-0.09	0.05	0.11	-0.19	0.02
	R-R	-0.07	0.05	0.11	-0.18	0.04
	T-T	-0.15	0.05	0.11	-0.26	-0.05
	P-P	-0.32	0.05	0.11	-0.43	-0.22
Interacción binaria	W-R	0.01	0.06	0.14	-0.12	0.15
	W-T	-0.09	0.06	0.14	-0.23	0.04
	W-P	0.01	0.06	0.14	-0.12	0.15
	R-T	0.12	0.06	0.14	-0.02	0.25
	R-P	-0.01	0.06	0.14	-0.14	0.13
	T-P	-0.12	0.06	0.14	-0.25	0.02

$t_{stud} = 2.1448$ reportada en tablas en función de los 14 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

Con respecto a la selectividad a monóxido de carbono, la Tabla 3-13 despliega los valores de los estimados de los efectos e interacciones con sus IC respectivos. Al no detectarse cero en su intervalo de confianza correspondiente, los cuatro efectos lineales, los efectos cuadráticos de P y T y las interacciones binarias T-P, W-T y W-P fueron estadísticamente significativas al 95 % de probabilidad, en línea con los resultados del ANOVA. Notar que los efectos lineales de T, P y W son positivos, y el de R es negativo y muy débil a juzgar por la amplitud del intervalo de confianza (-0.51 ± 0.12). Los efectos cuadráticos asociados a T y P, en tanto, son positivos siendo mayor el asociado a la temperatura, lo cual explica la concavidad hacia arriba de las líneas de tendencia de

los gráficos de efectos principales de la Figura 3-4. Adicionalmente, las tres interacciones binarias que son estadísticamente significativas (T-P, W-T y W-P), tiene signo positivo y son poco intensas debido a que sus intervalos de confianza tienen poca amplitud, lo que también permite concluir que, por ejemplo, el efecto positivo de P sobre la selectividad a CO es más evidente en tanto se incrementa el nivel de T y W. Con un comportamiento similar en lo general a lo discutido para la selectividad a CO, la Tabla B-2 del Apéndice B presenta el estimado de los efectos con IC para la selectividad a dióxido de carbono.

Tabla 3-13. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el BBD para la selectividad a CO (S_{CO}) en la ODH-E.

	Tratamiento	Estimado	SE	t _{stud} × SE	Intervalo de confianza	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Lineal	W	1.04	0.06	0.12	0.92	1.17
	R	-0.51	0.06	0.12	-0.63	-0.38
	T	1.76	0.06	0.12	1.63	1.88
	P	1.07	0.06	0.12	0.95	1.20
Cuadrático	W-W	0.12	0.08	0.17	-0.05	0.29
	R-R	0.05	0.08	0.17	-0.12	0.22
	T-T	0.49	0.08	0.17	0.32	0.66
	P-P	0.33	0.08	0.17	0.16	0.50
Interacción binaria	W-R	-0.21	0.10	0.22	-0.43	0.00
	W-T	0.43	0.10	0.22	0.22	0.65
	W-P	0.38	0.10	0.22	0.16	0.59
	R-T	-0.14	0.10	0.22	-0.35	0.08
	R-P	-0.20	0.10	0.22	-0.42	0.02
	T-P	0.82	0.10	0.22	0.60	1.03

t_{stud} = 2.1448 reportada en tablas en función de los 14 grados de libertad del error total y α = 0.05.

En lo que respecta a la productividad o STY, cuyos estimados de efectos e interacciones se presentan en la Tabla 3-14, también en concordancia con los resultados del análisis ANOVA, los cuatro efectos lineales y sólo tres de las seis interacciones binarias (T-P, W-T y W-P) exhiben significancia estadística al 95 % de probabilidad. Notar que, para esta respuesta en particular, ninguno de los efectos cuadráticos es estadísticamente relevante pues sus IC respectivos contienen

cero. De los efectos lineales y positivos, la temperatura tiene un impacto más relevante que la presión, mientras que de los lineales negativos, el efecto asociado a W domina sobre el de R. Se observan también que el IC de confianza del efecto lineal de T y P es relativamente amplio, 271.8 ± 27.0 y 229.9 ± 27.0 respectivamente, lo que indica que los cambios en estas variables tienen un impacto notable en el valor de la respuesta. Por parte, de las interacciones binarias que exhibieron significancia estadística, T-P tiene signo positivo, y W-T y W-P tienen signo negativo. La interacción T-P es, comparativamente, la más intensa lo cual es evidente en el gráfico de la Figura 3-10(f) pues el efecto de T sobre el STY es más evidente al ir incrementando el nivel de P. Notar también que la operación a alta severidad en W no favorece los valores de productividad. Exhibiendo resultados similares a los ya descritos para el STY, la estimación de efectos con IC para el calor de reacción son mostrados en la Tabla C-2 del Apéndice C.

Tabla 3-14. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el BBD para la productividad (o STY) en la ODH-E.

	Tratamiento	Estimado	SE	$t_{\text{stud}} \times \text{SE}$	Intervalo de confianza	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Lineal	W	-158.58	12.60	27.02	-185.60	-131.56
	R	-30.00	12.60	27.02	-57.02	-2.98
	T	271.80	12.60	27.02	244.78	298.82
	P	229.92	12.60	27.02	202.90	256.94
Cuadrático	W-W	28.08	17.14	36.76	-8.68	64.84
	R-R	19.56	17.14	36.76	-17.20	56.32
	T-T	28.74	17.14	36.76	-8.02	65.50
	P-P	27.80	17.14	36.76	-8.96	64.56
Interacción binaria	W-R	-21.20	21.80	46.76	-67.96	25.56
	W-T	-78.80	21.80	46.76	-125.56	-32.04
	W-P	-64.80	21.80	46.76	-111.56	-18.04
	R-T	3.20	21.80	46.76	-43.56	49.96
	R-P	33.60	21.80	46.76	-13.16	80.36
	T-P	144.80	21.80	46.76	98.04	191.56

$t_{\text{stud}} = 2.1448$ reportada en tablas en función de los 14 grados de libertad del error total con $\alpha = 0.05$.

3.4.4 Diagramas de Pareto de efectos normalizados

Los llamados diagramas de Pareto representan una herramienta gráfica complementaria al análisis ANOVA e IC que permite verificar visualmente de manera inmediata la significancia estadística y su magnitud absoluta de los tratamientos del diseño de experimentos. Concretamente, el Pareto es un gráfico de barras que muestra el valor del efecto estandarizado referido como T de cada tratamiento A , siendo este el valor absoluto de la división del efecto del tratamiento A entre el error estándar asociado, tal y como se muestra en la ec. (15). Para interpretar el Pareto es necesario retomar el valor t_{stud} (a 95 % de confianza y con los grados de libertad del error total) utilizado en el cálculo de los IC en la sección anterior, siendo que si T_A es mayor a t_{stud} el tratamiento será estadísticamente significativo y viceversa. Para facilitar la ubicación el valor t_{stud} ($=2.1448$) dentro del gráfico se incluyó una línea en color rojo; así, cuando se observa que la barra de T_A sobrepase dicha línea, se concluye que el tratamiento es estadísticamente significativo al nivel de confianza seleccionado. Adicionalmente y de manera interesante, el Pareto presenta los tratamientos según su relevancia estadística en función de la magnitud absoluta de T_A , ordenándose en forma decreciente.

$$T_A = \left| \frac{\text{Efecto}_A}{SE_A} \right| \quad (15)$$

Los diagramas de Pareto para las respuestas $X_{C_2H_6}$, $SC_2=$, S_{AAc} , SCO y STY , se muestran en los gráficos de la Figura 3-16 (a),(b),(c),(d) y (e) respectivamente, y para las respuestas X_{CO} , SCO_2 y Q_{Rx} se pueden consultar en los Apéndices A, B y C. Como contribución adicional el diagrama de Pareto permite descartar directamente los tratamientos que no son significativos en cada una de las respuestas. A manera de ejemplo y para evitar caer en repeticiones imprácticas, hay que comentar que para la selectividad a etileno de acuerdo al diagrama de Pareto de la Figura 3-16(b), las barras de los tratamientos T, P, W, T-P, W-T, W-P y R sobrepasan el valor de t_{stud} ($=2.14$) y, por tanto, son estadísticamente significativos al 95 % de confianza. Notar que todos los resultados discutidos tanto en el análisis ANOVA y en los intervalos de confianza coinciden con el diagrama de Pareto.

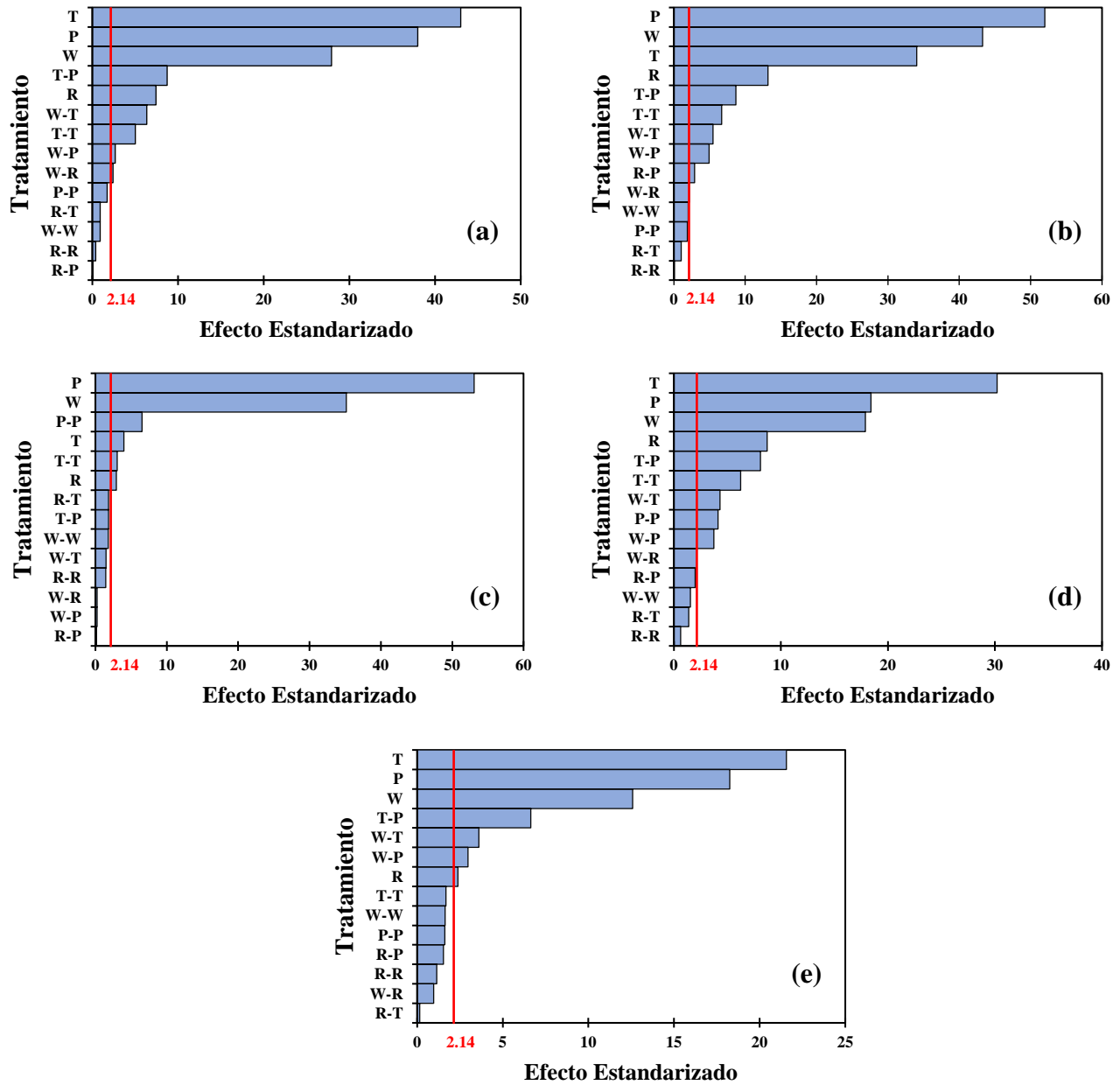


Figura 3-16. Diagramas de Pareto con $\alpha=0.05$ y $GL_{error}=14$ de los tratamientos para: (a) conversión de etano ($X_{C_2H_6}$), (b) selectividad a etileno ($SC_2=$), (c) selectividad a ácido acético (SA_{Ac}), (d) selectividad a monóxido de carbono (SCO), y (e) productividad (STY), en la reacción de *ODH-E*.

3.5 Superficies de Respuesta con Gráficos de Contorno

3.5.1 Modelo de Regresión Reducido

A partir del análisis estadístico del *BBD* que implica el análisis ANOVA, el cálculo de los intervalos de confianza y los diagramas de Pareto, se identificaron los efectos lineales, los efectos cuadráticos y las interacciones binarias que no exhibieron significancia estadística al 95 % de probabilidad. Por tanto, es posible proponer y ajustar los datos del diseño a un modelo de regresión simplificado que omita los términos que resultaron ser no significativos pero que permita una predicción adecuada cumpliendo con los criterios estadístico ya referidos.

La Tabla 3-15 presenta los parámetros de los modelos de regresión reducidos para las respuestas $X_{C_2H_6}$, $SC_{2=}$, S_{AAC} , SC_O y STY junto con la información estadística importante. Para las respuestas X_{O_2} , SC_{O_2} , y Q_{R_x} los modelos reducidos se pueden consultar en los Apéndices A, B y C, respectivamente. Con base en la información estadística de la regresión se puede concluir que los modelos reducidos son adecuados para representar los datos experimentales del *BBD* ya que se cumple que $SC_{E,t} < SC_{Reg}$, $F_{reg} > F_{crit}$ y los valores p de la regresión son menores a 0.05. Además, evaluando la capacidad de los modelos para reproducir los datos experimentales se identifica que en todas las respuestas el valor del coeficiente de determinación múltiple R^2 tiene valores igual o mayor a 0.98.

Los gráficos de paridad y residuales para cada modelo de regresión son mostrados en las Figuras 3-17 a 3-21. De manera general, analizando la aleatoriedad de los puntos en los gráficos se aprecia que no existe alguna concentración de puntos en los gráficos. Además, se observa en los gráficos de paridad que en todas las respuestas se acoplan correctamente al trazo de 45° tal y como en el caso de los modelos de regresión completos. Por lo anterior a pesar de que en algunos casos los modelos reducidos resultan ser ligeramente menos precisos que los modelos completos, son estadísticamente adecuados, basados en los criterios ya enunciados, para representar los valores de las respuestas del *BBD*.

Tabla 3-15. Modelos de regresión reducidos para calcular las respuestas $X_{C_2H_6}$, $S_{C_2=}$, S_{AAc} , S_{CO} y STY a partir de las variables W , R , T y P en la reacción de *ODH-E*.

		Estadística	
$X_{C_2H_6}(\%) =$	$505.3 - 3.43 W + 0.47 R - 3.13 T - 59.18 P + 4.79 \times 10^{-3} T^2 - 0.22 W \times R + 1.36 \times 10^{-2} W \times T + 0.11 W \times P + 0.21 T \times P$	SC_{reg}	2.27×10^3
		$SC_{E,t}$	10.29
		R^2	0.99
		$F_{C_{reg}}$	465.44
		F_{crit}	2.42
		p-reg	0.000
$S_{C_2=}(\%C) =$	$-3.9 + 0.42 W - 0.30 R + 0.62 T + 7.8 P - 9.38 \times 10^{-4} T^2 + 3.03 \times 10^{-2} W \times R - 1.80 \times 10^{-3} W \times T - 3.07 \times 10^{-2} W \times P + 0.45 R \times P - 3.17 \times 10^{-2} T \times P$	SC_{reg}	75.67
		$SC_{E,t}$	0.27
		R^2	0.99
		$F_{C_{reg}}$	500
		F_{crit}	2.41
		p-reg	0.000
$S_{AAc}(\%C) =$	$-19.96 + 6.42 \times 10^{-2} W - 0.13 R + 0.14 T + 1.69 P - 2.20 \times 10^{-4} T^2 - 0.2 P^2$	SC_{reg}	16.48
		$SC_{E,t}$	0.11
		R^2	0.99
		$F_{C_{reg}}$	547
		F_{crit}	2.54
		p-reg	0.000
$S_{CO}(\%C) =$	$89.8 - 0.39 W - 0.63 R - 0.53 T - 8.91 P + 8.08 \times 10^{-4} T^2 + 0.19 P^2 + 1.28 \times 10^{-3} W \times T + 2.09 \times 10^{-2} W \times P + 2.67 \times 10^{-2} T \times P$	SC_{reg}	18.23
		$SC_{E,t}$	0.27
		R^2	0.98
		$F_{C_{reg}}$	141
		F_{crit}	2.42
		p-reg	0.000
$STY (g_{C_2=} / kg_{cat} h) =$	$-1.31 \times 10^3 + 71.50 W - 37.50 R + 4.73 T - 1.30 \times 10^3 P - 0.23 W \times T - 3.60 W \times P + 4.73 T \times P$	SC_{reg}	4.90×10^5
		$SC_{E,t}$	1.12×10^4
		R^2	0.98
		$F_{C_{reg}}$	131.4
		F_{crit}	2.48
		p-reg	0.000

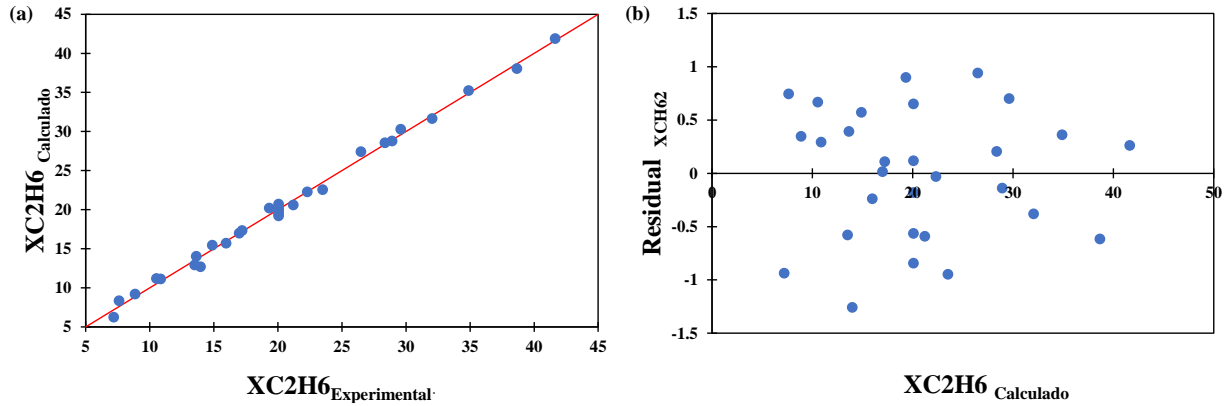


Figura 3-17. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión reducido para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de *ODH-E*.

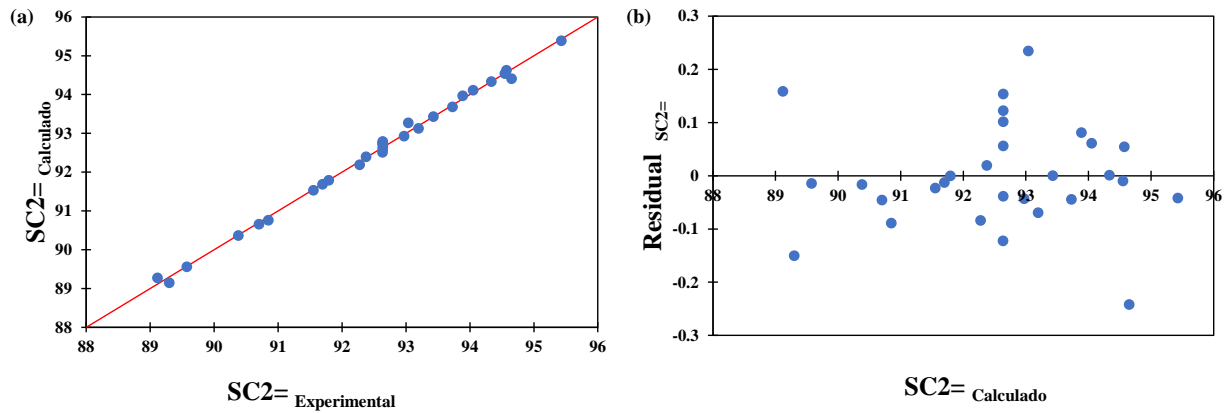


Figura 3-18. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión reducido para la selectividad a etileno ($S_{C_2=}$) en la reacción de *ODH-E*.

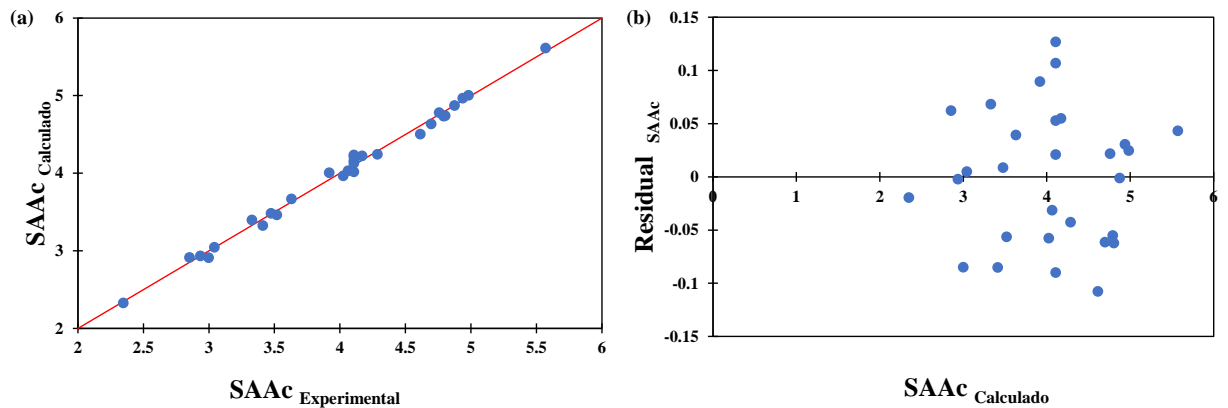


Figura 3-19. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión reducido para la selectividad a ácido acético (S_{AAC}) en la reacción de *ODH-E*.

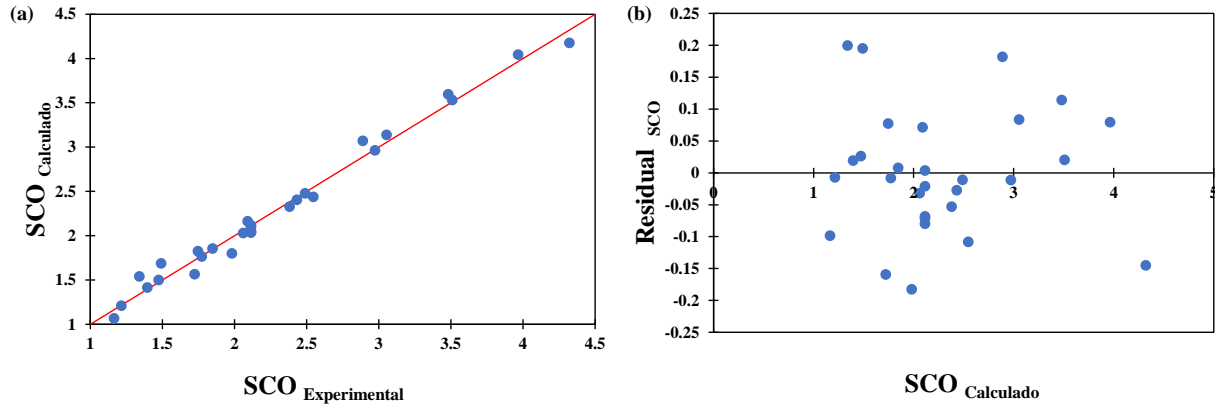


Figura 3-20. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión reducido para la selectividad a monóxido de carbono (S_{CO}) en la reacción de *ODH-E*.

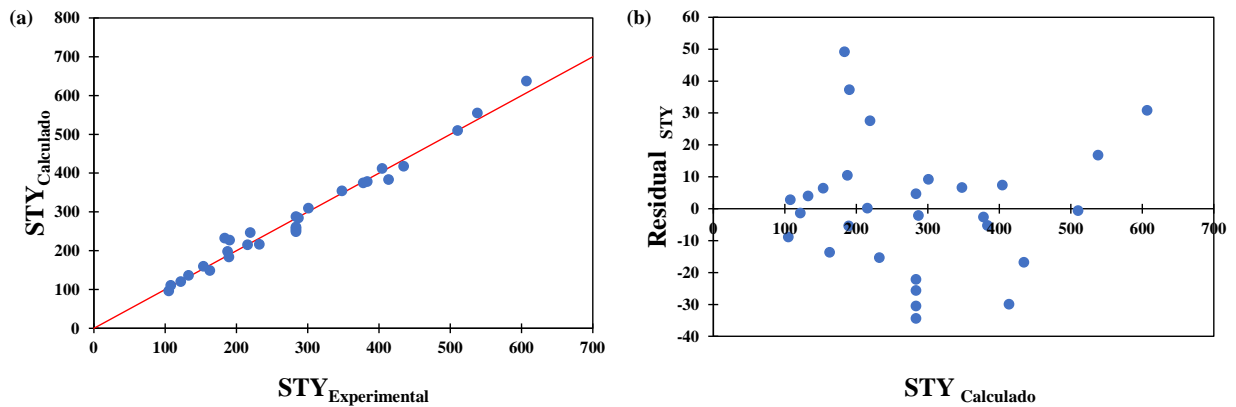


Figura 3-21. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión reducido para la productividad (STY) en la reacción de *ODH-E*.

Con la finalidad de comprobar que aplicando el modelo de regresión reducido para formular la estadística del diseño *BBD*, todos los tratamientos ahora considerados son estadísticamente significativos, las Tablas 3-16 y 3.17 muestran los resultados del análisis ANOVA y los valores de los estimados de los efectos e interacciones con sus intervalos de confianza a un nivel de confianza del 95% para la productividad o STY. Se confirma que todos los tratamientos retenidos en el modelo de regresión reducido exhiben significancia estadística al nivel de confianza indicado sobre la base de los criterios estadísticos asociados a las pruebas F y p, es decir, $F_c > F_{crit}$ y $p < 0.05$), además de que no se detectan ceros en los IC respectivos. Por tanto, con la finalidad de no sobrecargar el presente capítulo, para el resto de las respuestas del *BBD*, los resultados del ANOVA y los estimados de efectos e interacciones con sus IC elaborados a partir de sus

respectivos modelos de regresión reducidos pueden consultarse en el apéndice D de la presente tesis.

Tabla 3-16. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del BBD para la productividad o STY en la reacción de ODH-E.

Tratamiento	GL	SC	MC	Fc	F _{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	75442	75442	142	4.32	0.000
R	1	2701	2701	5.07	4.32	0.035
T	1	221621	221621	416	4.32	0.000
P	1	158584	158584	298	4.32	0.000
W-T	1	6199	6199	11.64	4.32	0.003
W-P	1	4207	4207	7.9	4.32	0.010
T-P	1	20946	20946	39.34	4.32	0.000
Error	21	11180	532	-	-	-
Falta de ajuste	17	10231	602	2.54	5.83	0.190
Error puro	4	949	237	-	-	-
Total	28	500881	-	-	-	-

Tabla 3-17. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del BBD para la productividad o STY en la ODH-E.

	Tratamiento	Estimado	SE	t _{stud} × SE	Intervalo de confianza	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Lineal	W	-158.58	13.32	27.71	-186.29	-130.87
	R	-30.00	13.32	27.71	-57.71	-2.29
	T	271.80	13.32	27.71	244.09	299.51
	P	229.92	13.32	27.71	202.21	257.63
Interacción binaria	W-T	-78.80	23.00	47.84	-126.64	-30.96
	W-P	-64.80	23.00	47.84	-112.64	-16.96
	T-P	144.80	23.00	47.84	96.96	192.64

t_{stud} = 2.101 reportada en tablas en función de los 21 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

3.5.2 *Análisis de las Superficies de Respuesta*

La metodología de superficie de respuesta (MSR) comprende la combinación de un grupo de herramientas matemáticas, estadísticas y gráficas para analizar la relación numérica entre una respuesta de interés y la serie de variables de entrada o factores del diseño. Uno de los principales objetivos de la MSR es la determinación de los valores óptimos operativos de las variables que dan como resultado una respuesta máxima o mínima en una región operativa determinada. A partir de los modelos de regresión ya sea en su forma completa o reducida, es posible construir gráficos de superficie tridimensionales acompañados de gráficos de contorno para visualizar directamente el cambio de una respuesta en función a dos factores experimentales a la vez, e identificar valores convenientes de las respuestas a diversas condiciones de operación [8],[9].

Basados en su topología se pueden identificar 5 tipos de gráficos de SR dominantes, a saber, superficie plana, cuadrática, de cresta, de silla, y retorcida, de las cuales, dependiendo de la forma, eventualmente, aunque no necesariamente, se podrá observar un valor máximo, mínimo o un punto estacionario en la respuesta graficada. Dentro de la SR todos los puntos que tienen la misma respuesta se conectan y se generan los gráficos de contorno que por practicidad se ubicaron en la base del gráfico 3D, estas líneas de contorno muestran la relación entre la respuesta y los factores evidenciando o no la interacción entre las dos variables dependientes graficadas [9].

Las Figuras 3-22 a 3-26 contienen las SR con sus gráficos de contorno para las respuestas X_{C2H6} , $S_{C2=}$, S_{AAC} , S_{CO} y STY del *BBD*. Notar que, por respuesta, el número de SR posibles es igual al número de interacciones binarias: seis. Las SR del resto de las respuestas, es decir, X_{O2} , S_{CO2} y Q_{Rx} , se han enviado a los Apéndices A, B y C, respectivamente. Al tratarse de un diseño de cuatro factores y dadas las limitaciones de los gráficos tridimensionales, sólo dos factores a la vez pueden ser incluidos en las SR y los otros dos se fijan a un valor dentro de la región del diseño que usualmente, aunque no necesariamente, al punto medio o central [8],[9]. Para el *BBD* objeto de esta tesis, estos valores (ver Tabla 3-1) corresponden a $W = 20 \text{ g}_{cat}/\text{h}/\text{mol}$, $R = 2.2 \text{ mol}/\text{mol}$, $T = 317 \text{ }^\circ\text{C}$, y $P = 1.67 \text{ atm-abs}$. Observar también que, en las SR, el valor de la respuesta está caracterizado por colores que indican la dirección en que va incrementando el valor de la respuesta evolucionando en el orden siguiente: morado < azul marino < azul cielo < verde < amarillo < naranja < rojo.

La Figura 3-22 presenta las seis SR con sus gráficos de contorno para la conversión de etano. Las SR en la Figura 3-22(a),(c) y (e) para W-R, W-P y R-P son tipo cresta estacionaria, planas en sus bordes lo cual se entiende por el hecho de que el modelo reducido no tiene términos cuadráticos asociados a las variables independientes consideradas en las superficies (W, R y P), ver Tabla 3-15, y con líneas de contorno rectas. Debido al pobre efecto de R sobre la respuesta, el borde de la SR es casi paralelo a este eje por lo que el incremento en el valor de la respuesta se debe a cambios en el nivel de W y P. En otras palabras, la máxima conversión de etano se observaría a lo largo de una línea y no de una condición particular. Por el contrario, las SR en la Figura 3-22(b), (d) y (f) para W-T, R-T y, T-P son de tipo cresta ascendente con una ligera curvatura en los bordes causada por el factor cuadrático de la temperatura, único factor no lineal en el modelo reducido (Tabla 3-15), y con líneas de contorno curvas. Ya que el valor del coeficiente de regresión para T^2 en el modelo de regresión reducido es positivo (4.79×10^{-3}), la concavidad de estas SR es hacia arriba. En estas SR, adicionalmente, se observa que al incrementar en forma combinada el nivel de T, P y W se favorece la conversión de etano. Por ejemplo, apegados a la SR de W-T de la Figura 3-22(b), la conversión a etano se ubica en casi 40 % operando al nivel alto tanto de W ($30 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{h}/\text{mol}$) como de P ($2.57 \text{ atm}\cdot\text{a}$). Para la respuesta X_{O_2} el comportamiento de las SR es bastante similar al exhibido por la conversión de etano, y estas puede ser consultadas en el Apéndice A, en la Figura A-6.

Para la selectividad a etileno, las SR de la Figura 3-23(a), (c) y (e) para W-R, W-P y R-P son planas de tipo cresta estacionaria debido a que los efectos secundarios de las variables W, R y P no exhibieron significancia estadística, y con líneas de contorno rectas por la baja o nula interacción. Las SR de la Figura 3-23(b), (d) y (f), en tanto, presentan una curvatura suave en los bordes, esto último atribuido al efecto cuadrático significativo de la temperatura cuyo término en el modelo reducido fue retenido, ver Tabla 3-15, y con líneas de contorno curvas. En estas últimas tres SR, además, se aprecia que la curvatura tiene una concavidad negativa debido a que el valor del coeficiente del modelo reducido asociado a T^2 es negativo (-9.38×10^{-4}) lo que confirma que al incrementar la temperatura el valor de la respuesta decrece contrario a lo observado para la conversión de etano. También en contraparte con lo observado para la conversión de etano, las SR de la Figura 3-23(b) (c) y (f), permite identificar un punto a condiciones específicas de las variables en la que se maximiza la selectividad a etileno, que es operando a baja severidad o los niveles bajos en T, P y W, y alto en R. Por ejemplo, en el gráfico (c) la selectividad a etileno alcanza 95.38

%C cuando la presión y el tiempo espacial se encuentran en sus valores bajos, 0.77 atm-abs y 10 g_{cat}/h/mol, respectivamente.

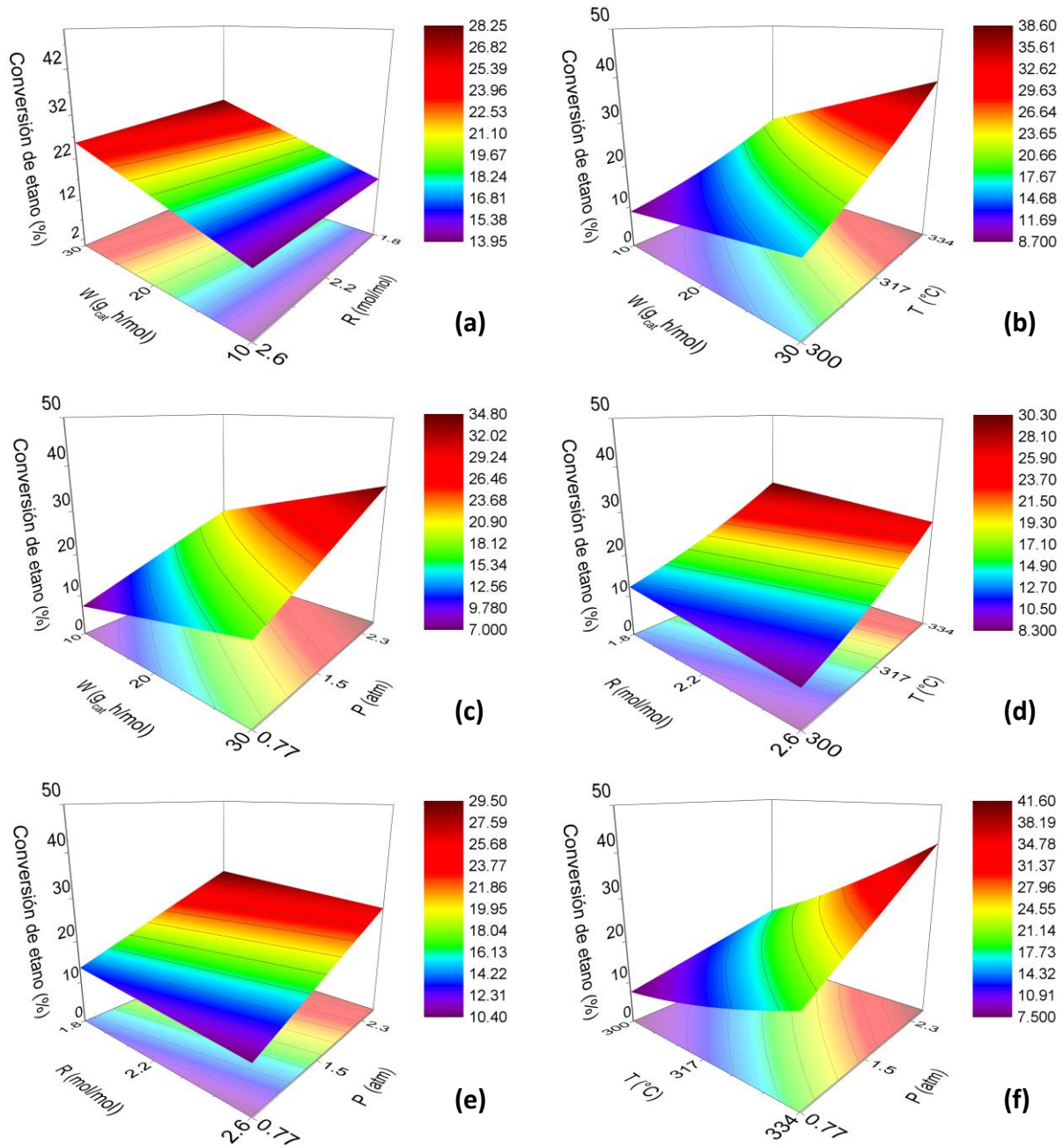


Figura 3-22. SR con gráficos de contorno del BBD para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de ODH-E. a) W vs. R, b) W vs. T, c) W vs. P, d) R vs. T, e) R vs. P y f) T vs. P. Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20$ g_{cat}/h/mol, $R=2.2$ mol/mol, $T=317^\circ$ C, y $P=1.67$ atm-abs.

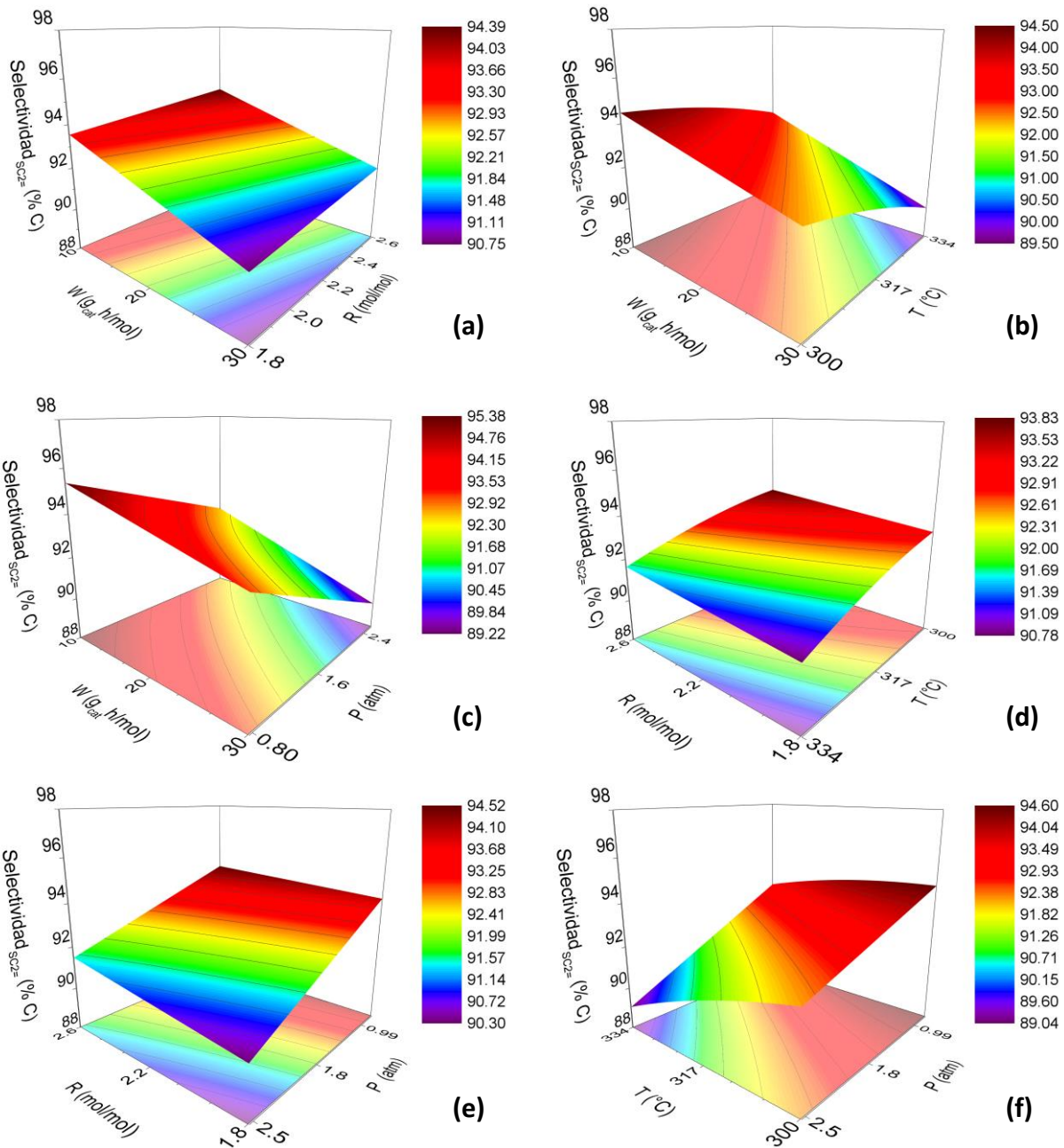


Figura 3-23. SR con gráficos de contorno del BBD para la selectividad a etileno ($SC_{2=}$) en la reacción de *ODH-E*. a) W vs. R , b) W vs. T , c) W vs. P , d) R vs. T , e) R vs. P y f) T vs. P . Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20$ g_{cath}/mol, $R=2.2$ mol/mol, $T=317^\circ$ C, y $P=1.67$ atm-abs.

La Figura 3-24 contiene los gráficos de SR y contorno de la selectividad a ácido acético. De estos seis gráficos, aquéllos que excluyen a T y P, es decir, la Figura 3-24(a),(b) y (d) que corresponden a W-R, W-T y R-T, respectivamente, son superficies planas debido a que incorporan a variables cuyo efecto cuadrático no fue significativo, y de cresta estacionaria con líneas de contorno rectas. Las SR de la Figura 3-24(c), (e) y (f) que incluyen a P y/o R correspondiendo a W-P, R-P y T-P, son de cresta ascendente con líneas de contorno curvas y muestran cierta curvatura debido a que los efectos cuadráticos de T y P fueron estadísticamente significativos y, en consecuencia, fueron retenidos en el modelo reducido correspondiente. Estos coeficientes son negativos, -0.20 en P^2 y -2.64×10^{-4} en T^2 como puede ser visto en la Tabla 3-4, por lo que la concavidad de estas superficies es hacia abajo. En las SR de la Figura 3-24(a) y (e) se observa que los valores de selectividad a ácido acético se favorecen al operar a mayor W y P independientemente del nivel de R, mientras que en las SR de la Figura 3-24(b) y (f) se nota que la selectividad a ácido acético es beneficiada en la operación a mayor severidad en W y P prácticamente independiente de la temperatura de reacción, lo que se confirma en la SR de la Figura 3-24(e).

Las SR y gráficos de contorno para la selectividad a CO se presentan en la Figura 3-25 notando que el gráfico W-R de la Figura 3-25(a) exhibe una forma de superficie plana, recordando que los tratamientos cuadráticos asociados a estas dos variables fueron no significativos estadísticamente. Contrariamente, el resto de las SR que incluyen a T y/o P en algunos de sus ejes, presentan una concavidad positiva como resultado del coeficiente cuadrático positivo de T^2 (8.56×10^{-4}) y P^2 (0.20). La topología de las SR en la Figura 3-25(a), (d), (e) y (f) para los pares de factores W-R, R-T, R-P y T-P son de tipo cresta estacionaria con líneas de contorno rectas. Las SR de la Figura 3-25(b) y (c) que incluye como pares de variables a W-T y W-R, respectivamente, son de tipo cresta descendente con líneas de contorno ligeramente curvadas. Las SR indican que el valor de la selectividad a CO se favorece operando a niveles bajos de R y niveles altos de W, P, y T, en ese orden de relevancia. Exhibiendo tendencias bastante similares a las comentadas previamente para la S_{CO} , las SR para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) pueden ser consultados en el Apéndice B, en la Figura B-6.

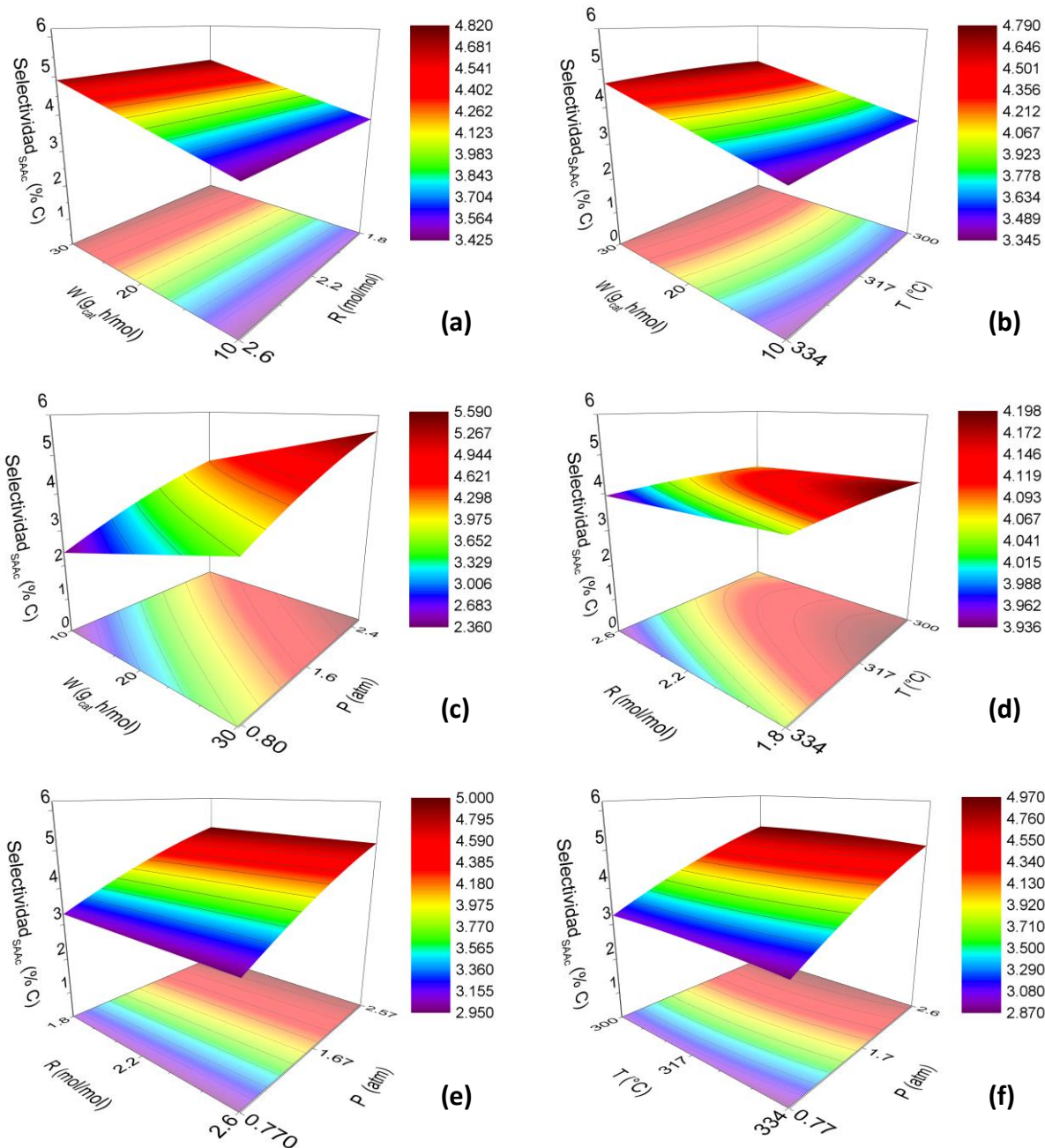


Figura 3-24. SR con gráficos de contorno del BBD para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción de *ODH-E*. a) W vs. R , b) W vs. T , c) W vs. P , d) R vs. T , e) R vs. P y f) T vs. P . Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20$ g_{cath}/mol, $R=2.2$ mol/mol, $T=317^\circ$ C, y $P=1.67$ atm-abs.

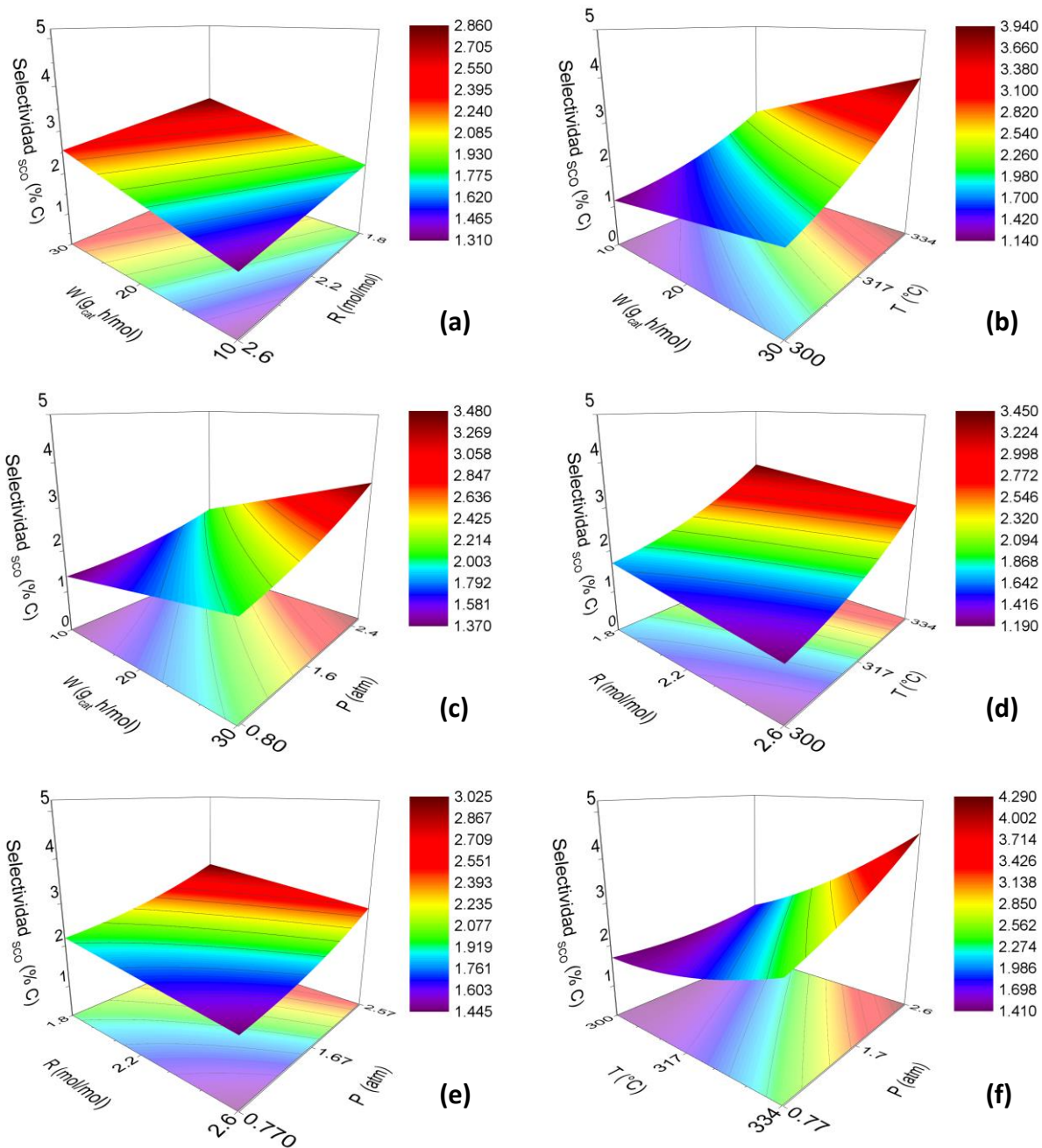


Figura 3-25. SR con gráficos de contorno del BBD para la selectividad a monóxido de carbono (SCO) en la reacción de *ODH-E*. a) W vs. R, b) W vs. T, c) W vs. P, d) R vs. T, e) R vs. P y f) T vs. P. Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W= 20$ g_{cath}/mol, $R= 2.2$ mol/mol, $T= 317^{\circ}$ C, y $P= 1.67$ atm-abs.

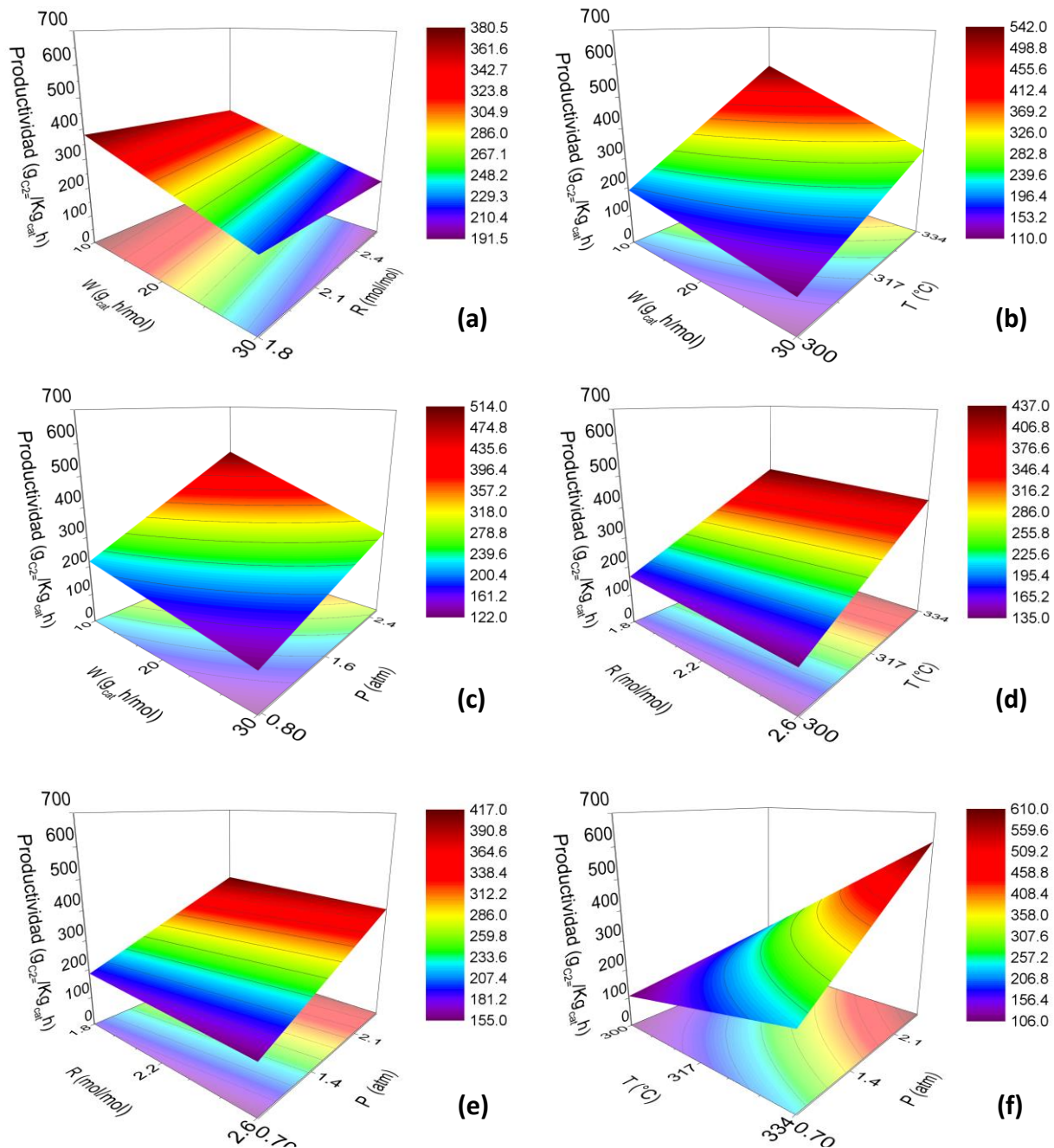


Figura 3-26. SR con gráficos de contorno del BBD para la productividad (STY) en la reacción de ODH-E. a) W vs. R, b) W vs. T, c) W vs. P, d) R vs. T, e) R vs. P y f) T vs. P. Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a W= 20 gcath/mol, R= 2.2 mol/mol, T= 317° C, y P= 1.67 atm-abs.

Finalmente, la Figura 3-26 muestra las SR y gráficos de contorno para la productividad o STY, una de las respuestas de mayor relevancia desde la perspectiva del escalamiento de reactor. Las seis SR presentadas son planas en sus bordes debido a que, derivado del análisis estadístico

(ANOVA e IC) ninguno de los efectos cuadráticos fue estadísticamente significativo, por tanto, el modelo reducido no consideró ningún término cuadrático reteniendo sólo los cuatro términos lineales y tres de interacción W-T, W-P y T-P. Las SR que incorporan a R como variable en la Figura 3-26(a),(d) y (e) exhiben la forma de una cresta estacionaria confirmando que la respuesta es poco influenciada por la relación etano a oxígeno en la mezcla de reacción, lo que no ocurre con el resto de las variables independientes o factores del *BBD*. Las SR asociadas a W-T, W-P y T-P representadas en los gráficos de la Figura 3-26(b), (c) y (f) respectivamente, tienen forma de cresta ascendente observando que los valores de STY van incrementando al operar a mayor severidad en T y P y, en menor severidad en W. En la SR de la Figura 3-26(f) que incluye a T y P como variables independientes, el STY alcanza $610 \text{ g}_{\text{etileno}} (\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h})^{-1}$ cuando se opera a $330 \text{ }^\circ\text{C}$ y 2.57 atm-abs , mientras que en la SR de la Figurar 3-26(b), en tanto, el STY se posiciona en $542 \text{ g}_{\text{etileno}} (\text{h kg}_{\text{cat}})^{-1}$ operando a $334 \text{ }^\circ\text{C}$ y $10 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{h mol}$, en el punto central de los factores no incluidos en los gráficos como ya fue indicado arriba. Exhibiendo tendencias similares a los ya descritos para el STY, las SR para el calor de reacción son mostradas en la Figura C-6 del Apéndice C.

3.6 Referencias bibliográficas

- [1] G. E. P. Box, D. W. Behnken. Some new three level designs for the study of quantitative Variables. *Technometrics*, Vol. 2, No. 4 (1960) 455-475.
- [2] H. Gutiérrez Pulido, R. De La Vara Salazar. *Análisis y diseño de experimentos*. Segunda Ed. México (2008).Ed.McGRAW-HILL) 545 pgs.
- [3] D.C. Montgomery. *Diseño y Análisis de Experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V. Mexico (1991). D.F. 589pgs.
- [4] M. J. Evans, J. S. Rosenthal. *Probabilidad y Estadística, la ciencia de la incertidumbre*. 1ª edición. Editorial Reverte. 2004.
- [5] R. Quintana-Solórzano, M.L. Trejo-Reyes, I. Mejía Centeno, H. Armendariz-Herrera, A. Rodríguez, M. Guzmán, J. S.-Valente. *Fuel*. 282 (2020) 118852.
- [6] A. M. Šimundić. Confidence Interval. *Biochemia Medica*. 2 (2008) 154-161.
- [7] M. Ahsanullah, B.M. G. Kibria, M. Shakil. *Normal and Student's t Distributions and Their Applications*. Atlantis Press. 2014.
- [8] A. I. Kuri, S. Mukhopadhyay. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*. 2 (2010) 128-149.
- [9] A. Jiju. *Design of Experiments for Engineers and Scientists*. 2nd Edition. Elsevier Ltd. 2014.

CAPÍTULO 4.

CONCLUSIONES

A partir de la combinación de herramientas gráficas, matemáticas, estadísticas y de modelamiento asociadas a un diseño de experimentos (*DoE*) formal del tipo superficie de respuesta, el presente trabajo de tesis permitió establecer que, en la reacción de *ODH-E* una de las rutas alternativas más promisorias para producir etileno (con producción concomitante de ácido acético), los valores de conversión de reactantes, la distribución a productos, la carga térmica y la eficiencia del proceso, se encuentran decididamente influenciadas por las condiciones de reacción u operación. La aplicación sistemática de estas herramientas contribuyó para formular explicaciones sustentadas sobre la importancia relativa de estas variables de proceso en las respuestas catalíticas asociadas a la *ODH-E* y permitió identificar regiones convenientes de operación dependiendo de la respuesta, basados en ensayos a nivel laboratorio.

Particularmente, el *DoE* utilizado fue del tipo Box-Behnken (*BBD*) con tres niveles por factor, que comprendió de un total de 28 experimentos incluidas 5 réplicas en las condiciones del punto central, y cumplió de manera cabal con el objetivo de planear y diseñar una matriz experimental conteniendo un número razonable de experimentos. El análisis estadístico de los resultados del *BBD* permitió valorar cualitativa y cuantitativamente el impacto simultáneo de 4 variables de proceso claves en la *ODH-E*: el tiempo espacial (W , 10-30 g_{cat} h/mol), la relación de etano-oxígeno (R , 1.8 – 2.6 mol/mol) en la mezcla de reacción, la temperatura (T , 300 – 334 °C) y la presión (P , 0.77 – 2.57 atm-abs), sobre 8 respuestas catalíticas de importancia, particularmente, la conversión de etano y oxígeno, la selectividad a etileno, ácido acético, CO y CO₂, la productividad, y el calor de reacción, usando como catalizador un óxido mixto tipo MoVSbOx desarrollado y patentado por el IMP.

Primeramente, la construcción y la revisión minuciosa de los gráficos de efectos principales permitieron analizar los resultados del *BBD* en forma preliminar y cualitativa a partir de la forma y dirección de las pendientes respectivas, mostrando que, en lo general, la mayoría de las respuestas catalíticas en estudio son fuertemente influenciadas por los factores temperatura,

presión y espacio-velocidad, mientras que la relación etano a oxígeno en la alimentación es una variable de reacción con poca o nula influencia sobre las respuestas consideradas. Visualmente, estos gráficos también fueron de utilidad para detectar que, dependiendo de la naturaleza de la respuesta, los efectos de estos factores pueden ser positivos o negativos, lineales o no-lineales, o bien intensos, moderados o nulos. Por ejemplo, a partir de la forma y pendiente de las líneas de los gráficos de efectos principales, se pudo visualizar que la operación a mayor temperatura, presión o tiempo espacial favorece la conversión de etano, pero desfavorece la selectividad a etileno, que la operación a mayor tiempo espacial y mayor temperatura y presión favorecen la productividad, además de que el efecto de la temperatura y presión pareciera ser no lineal sobre ciertas respuestas.

De manera complementaria, mediante el análisis detallado de los gráficos de interacción fue también posible inferir el condicionamiento del efecto de un factor por el nivel del resto de los factores en el *BBD*. En este sentido, se detectaron visualmente tres escenarios generales en los cuales el efecto de un factor sobre una respuesta es: (i) independiente del nivel alguno de los otros factores, (ii) se magnifica al aumentar el nivel de alguno de los otros factores, o (iii) decrece al aumentar el nivel de algunos de los otros factores. Basado en los cambios de pendiente de las líneas de los gráficos para las diferentes respuestas, las posibles interacciones serían de baja o moderada intensidad, dependiendo también de la respuesta. La relación etano-oxígeno (R), la variable que tuvo una menor influencia sobre el valor de las diferentes respuestas también exhibió una poca o nula interacción con el resto de los factores (W, T o P), mientras que las interacciones W-P, T-W y particularmente T-P parecen ser importantes sobre las respuestas del *BBD*, exceptuando a la selectividad a ácido acético. Por ejemplo, el efecto positivo de la temperatura sobre el calor de reacción parece ser más evidente al incrementar la presión.

Posteriormente, a través de la aplicación de herramientas estadísticas formales como el análisis ANOVA, el estimado de los efectos con intervalos de confianza y los gráficos de Pareto, se cuantificó la magnitud, la dirección y la significancia estadística un nivel de confianza del 95 %, de los diferentes tratamientos, es decir, los efectos lineales, de interacción binaria y cuadráticos, para las distintas respuestas del *BBD*. Al ser herramientas complementarias entre sí, los resultados respectivos coincidieron en términos de la significancia estadística aplicando la distribución F, el valor p y la distribución *t-student*. La Tabla 4-1 muestra un condensado de los resultados estadísticos de los tratamientos considerados en el *BBD* para todas las respuestas

catalíticas estudiadas en esta tesis, a partir del cual se puede concluir sobre su importancia relativa en la *ODH-E*.

Tabla 4-1. Resumen de la relevancia estadística de los diferentes tratamientos incorporados en *BBD* sobre las diversas respuestas catalíticas investigadas en la *ODH-E* (*).

Tratamiento	Respuesta							
	X _{C₂H₆} (%)	X _{O₂} (%)	S _{C₂=} (%C)	S _{AAc} (%C)	S _{CO} (%C)	S _{CO₂} (%C)	Q _{Rx} (J/h)	STY (g _{C₂=} /kg _{cat} h)
W	^	^	v	^	^	^	v	v
R	v	^	^	v	v	v	v	v
T	^	^	v	v	^	^	^	^
P	^	^	v	^	^	^	^	^
W-W	o	o	o	o	o	^	^	o
R-R	o	o	o	o	o	o	o	o
T-T	^	^	v	v	^	^	^	o
P-P	o	^	o	v	^	^	^	o
W-R	v	o	^	o	o	o	v	o
W-T	^	^	v	o	^	^	v	v
W-P	^	^	v	o	^	^	v	v
R-T	o	o	o	o	o	v	o	o
R-P	o	o	^	o	o	v	o	o
T-P	^	^	v	o	^	^	^	^
(*)	^	Efecto significativo positivo intenso.		v	Efecto significativo negativo intenso.			
	^	Efecto significativo positivo moderado.		v	Efecto significativo negativo moderado.			
	^	Efecto significativo positivo bajo.		v	Efecto significativo negativo bajo.			
	o	Efecto no significativo.						

Evidentemente, para todas las respuestas consideradas en el *BBD*, los cuatro efectos principales fueron estadísticamente significativos exhibiendo, una importancia en el proceso que puede generalizarse en el orden siguiente: $T > P > W > R$, y una dirección que depende de la respuesta. Al aumentar la severidad de reacción en términos de los factores T, P y W, se favorece la conversión de los reactantes y la selectividad a productos de oxidación total (CO_x) en detrimento de la selectividad a etileno, que es el producto principal. Mientras que el efecto positivo de la presión sobre la selectividad a ácido acético destaca sobre el de los otros factores. Aunque moderado, el efecto cuadrático de la temperatura se observa sobre prácticamente todas las respuestas (excepto STY) con signo positivo o negativo, seguido por el de la presión y el tiempo espacial. Para las respuestas conversión de etano y selectividad a etileno, el comportamiento no lineal se asocia únicamente al efecto cuadrático de la temperatura, aunque con signos diferentes, positivo y negativo, respectivamente. El efecto cuadrático de P y T es positivo en la selectividad a CO_x (y por tanto el calor de reacción) lo que indica que las reacciones de oxidación total son particularmente sensibles a los cambios de estas variables, y contrariamente es negativo en la selectividad a ácido acético sugiriendo un comportamiento asintótico.

Las interacciones binarias que exhibieron significancia estadística tuvieron, en general, una importancia moderada prácticamente sobre todas las respuestas excluyendo la selectividad a ácido acético en donde ninguna de las 6 interacciones binarias posibles fue estadísticamente significativa. Destaca la interacción T-P, con signo positivo en la conversión de reactantes, la selectividad a CO_x , el calor de reacción y el STY, y sólo con signo negativo en la selectividad a etileno. Esto indica que el efecto positivo de la temperatura sobre el valor de las respuestas indicadas se magnifica al incrementar la presión de operación, con un comportamiento opuesto en la selectividad a etileno.

El análisis de las superficies de respuesta (SR) construidas a partir de un modelo de regresión reducido que excluye los tratamientos que no exhibieron significancia estadística permitió visualizar de manera directa las regiones operativas con valores máximos o mínimos para las diferentes respuestas en función de dos variables simultáneas y estableciendo condiciones de operación convenientes. Condicionadas por la presencia o no de términos cuadráticos en el modelo, las SR tuvieron formas planas (en general incluyen a R) y curvas (en general incluyen a T y/o P). En cuanto a su topología, se identificaron de manera dominante SR del tipo cresta

ascendente y luego de cresta estacionaria, en las primeras pudiéndose detectar una combinación de factores que maximizan (e.g., conversión de etano como función de T y P) o minimizan el valor de la respuesta (selectividad a CO_x como función de W y T).

Complementando los resultados del análisis ANOVA y estimados de efectos con intervalos de confianza, las SR claramente indican que cada una de las respuestas investigadas exhibe una sensibilidad diferente a las variables T, P, R y W y, por tanto, se requiere de condiciones de reacción particulares para ser optimizadas. Es evidente que para incrementar la cantidad de reactivos convertidos (etano y oxígeno) la operación deberá ser a la más alta severidad en T (334 °C), P (2.57 atm- abs) y W (30 g_{cat} h/mol), prácticamente independiente del nivel de R. A estas condiciones, sin embargo, se favorece la selectividad de productos de oxidación total (CO_x) mediante reacciones que son muy exotérmicas que incrementan la carga térmica, en detrimento de la selectividad a etileno que implica una reacción que libera entre 8 y 14 veces menos calor. En el supuesto de que la *ODH-E* se oriente a maximizar la selectividad a ácido acético, la recomendación es operar alta severidad en presión y tiempo espacial, y baja severidad en T y R. La productividad de manera interesante dada su importancia al ir de la mano con los beneficios económicos del proceso, el valor máximo de STY se obtiene al operar a la mayor severidad en T y P, y la menor severidad en W independientemente de R; sin embargo, a estas condiciones también el Q_{Rx} alcanza su valor más alto en la región experimental del *BBD*.

De manera adicional a los objetivos planteados en este trabajo de tesis, se observó que frente al trabajo previo mencionado al final del Capítulo 1 donde se aplicó un diseño *CCD* [1], otro *DoE* del tipo superficie de respuesta, los resultados obtenidos, utilizando un número muy cercano de experimentos (28 vs. 29), son razonablemente similares en cuanto a magnitud y signo de efectos lineales, interacciones binarias y de efecto cuadrático, comparado con los obtenidos por medio del *BBD* y en ambos casos se pueden llegar a conclusiones similares. Como observación relevante se detectó que, al implementar un *BBD* versus el *CCD*, los efectos cuadráticos tuvieron más relevancia estadística debido a que en el primero se dispone de una mayor población de experimentos conteniendo variables en su nivel central o medio.

REFERENCIAS:

- [1] R. Téllez-Sánchez. Aplicación del diseño de experimentos CCD en la Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno (Ácido Acético y Óxidos de Carbono). Tesis de maestría. Instituto Mexicano del Petróleo (2022). 226 pag.

APÉNDICE A

RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL *BBD* EN LA CONVERSIÓN DE O_2

En este apéndice se muestran los resultados correspondientes a la conversión de oxígeno (X_{O_2}) que por simplicidad no fueron mostrados en el Capítulo 3 de esta tesis. De manera particular, se incluyen los gráficos de efectos principales (Figura A-1) y de interacción binaria (Figura A-2), los modelos de regresión completo (Tabla A-1) y reducido (Tabla A-4) con sus respectivos gráficos de paridad y residuales (Figura A-3 y Figura A-5), los resultados del análisis ANOVA (Tabla A-3), los estimados de efectos lineales, cuadráticos e interacciones con sus intervalos de confianza al 95 % de confianza (Tabla A-2), el diagrama de Pareto (Figura A-4) y, finalmente, los gráficos de superficie de respuesta mostrados en la Figura A-6.

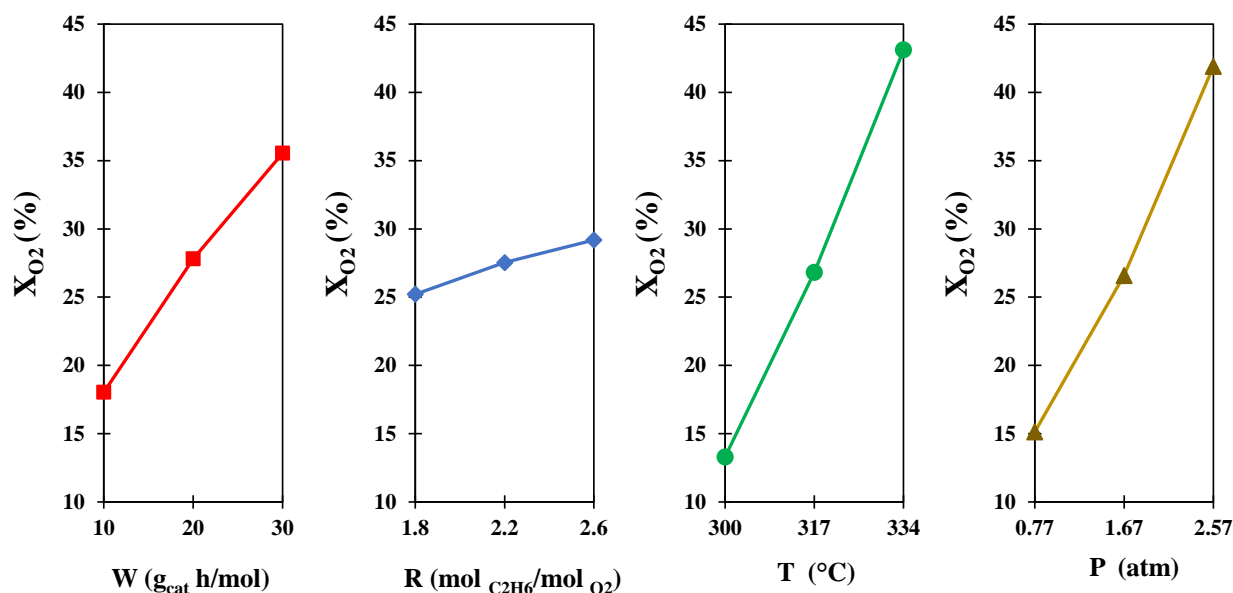


Figura A-1. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del *BBD* sobre la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de *ODH-E*.

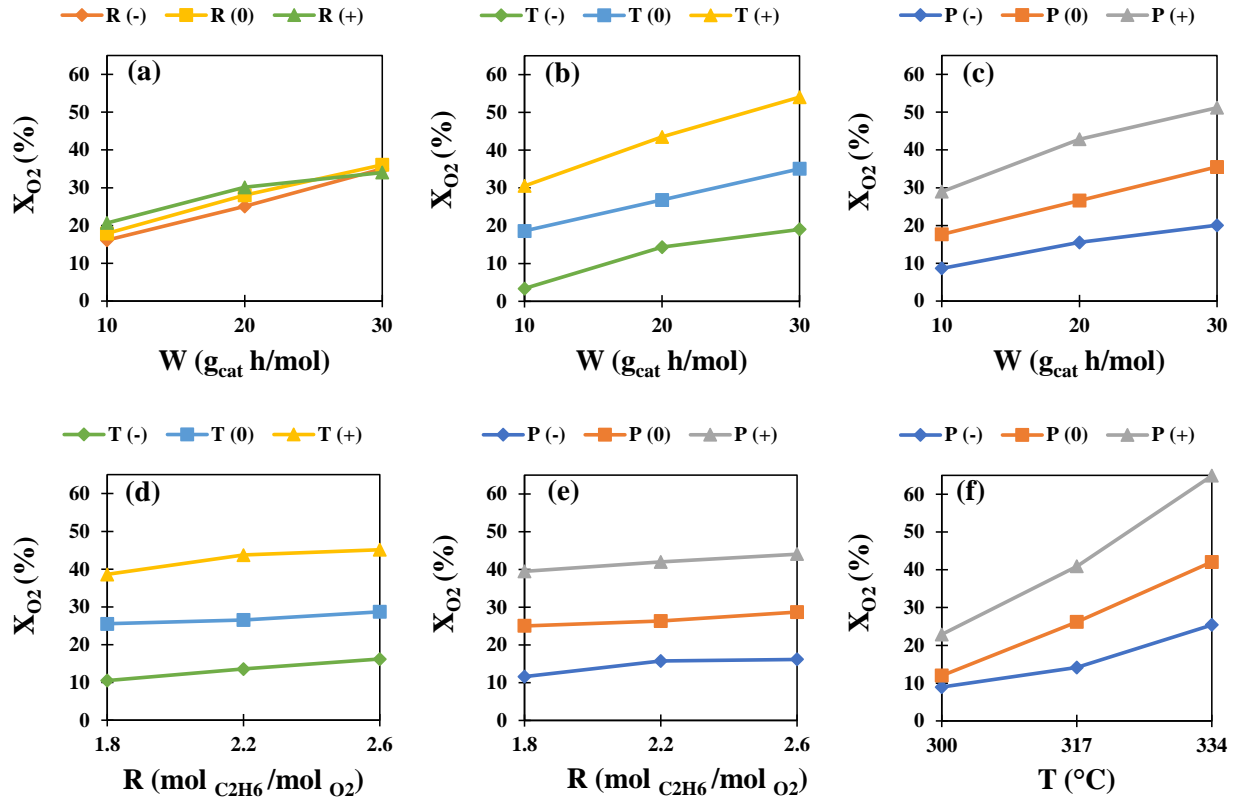


Figura A-2. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del BBD sobre la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de *ODH-E*.

Tabla A-1. Modelo de regresión completo para predecir el valor de la respuesta X_{O_2} a partir de las variables W, R, T y P del BBD en la reacción de *ODH-E*.

		Estadística
		SC_{reg} 6048
		$SC_{E,t}$ 28.22
		R^2 0.99
		$F_{C_{reg}}$ 214.29
		F_{crit} 2.48
		Valor p_{reg} 0.000
$X_{O_2}(\%) =$	$604 - 2.3 W - 14.2 R - 3.75 T - 132 P - 4.9 \times 10^{-3} W^2 + 0.68 R^2 + 5.58 \times 10^{-3} T^2 + 2.59 P^2 - 0.35 W \times R + 1.15 \times 10^{-2} W \times T + 0.3 W \times P + 7.28 \times 10^{-2} R \times T - 3.07 \times 10^{-5} R \times P + 0.42 T \times P$	

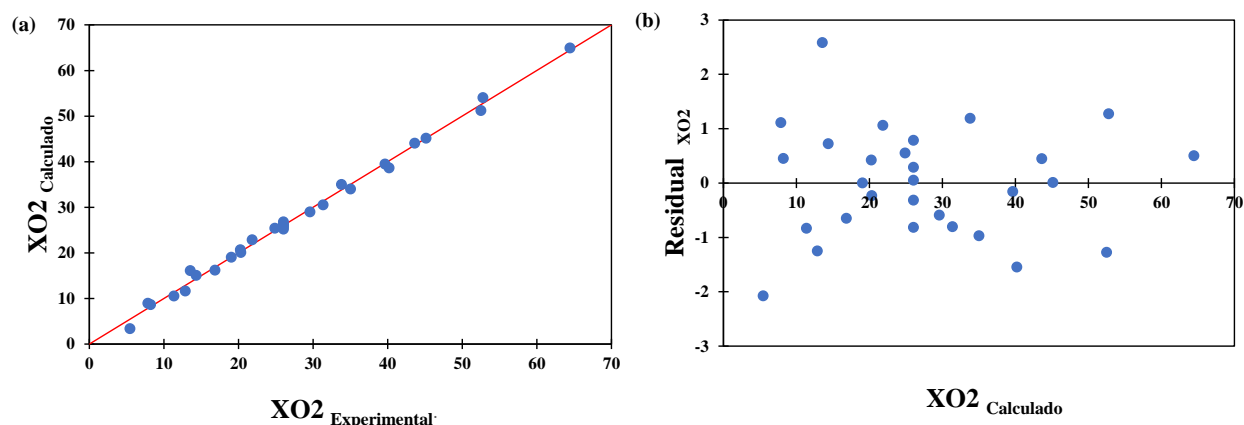


Figura A-3. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de *ODH-E*.

Tabla A-2. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el *BBD* para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la *ODH-E*.

	Tratamiento	Estimado	SE	$t_{\text{stud}} \times \text{SE}$	Intervalo de confianza	
					Lím. Inf.	Lím. Sup.
Lineal	W	17.51	0.82	1.76	15.75	19.27
	R	3.97	0.82	1.76	2.21	5.72
	T	29.82	0.82	1.76	28.06	31.57
	P	26.77	0.82	1.76	25.01	28.53
Cuadrático	W-W	-0.98	1.11	2.39	-3.37	1.41
	R-R	0.22	1.11	2.39	-2.17	2.61
	T-T	3.23	1.11	2.39	0.84	5.62
	P-P	4.20	1.11	2.39	1.81	6.59
Interacción binaria	W-R	-2.76	1.42	3.05	-5.81	0.28
	W-T	3.91	1.42	3.05	0.87	6.96
	W-P	5.41	1.42	3.05	2.36	8.45
	R-T	0.99	1.42	3.05	-2.06	4.04
	R-P	1×10^{-6}	1.42	3.05	-3.05	3.05
	T-P	12.80	1.42	3.05	9.75	15.84

$t_{\text{stud}} = 2.1448$ reportada en tablas en función de los 14 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

Tabla A-3. Resumen del análisis ANOVA del *BBD* para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de *ODH-E*.

Tratamiento	GL	SC	MC	F_c	F_{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	920	920	456	4.60	0.000
R	1	47	47	23	4.60	0.000
T	1	2667	2667	1323	4.60	0.000
P	1	2150	2150	1066	4.60	0.000
W-W	1	1.56	1.56	0.77	4.60	0.394
R-R	1	0.08	0.08	0.04	4.60	0.848
T-T	1	16.87	16.87	8.37	4.60	0.012
P-P	1	28.61	28.61	14.19	4.60	0.002
W-R	1	7.63	7.63	3.78	4.60	0.072
W-T	1	15.30	15.30	7.59	4.60	0.015
W-P	1	29.24	29.24	14.50	4.60	0.002
R-T	1	0.98	0.98	0.49	4.60	0.497
R-P	1	1×10^{-6}	1×10^{-6}	4.95×10^{-6}	4.60	1.000
T-P	1	163.76	163.76	81.23	4.60	0.000
Error	14	28.22	2.02	-	-	-
Falta de ajuste	10	26.75	2.68	7.29	5.96	0.035
Error puro	4	1.47	0.37	-	-	-
Total	28	6076.17	-	-	-	-

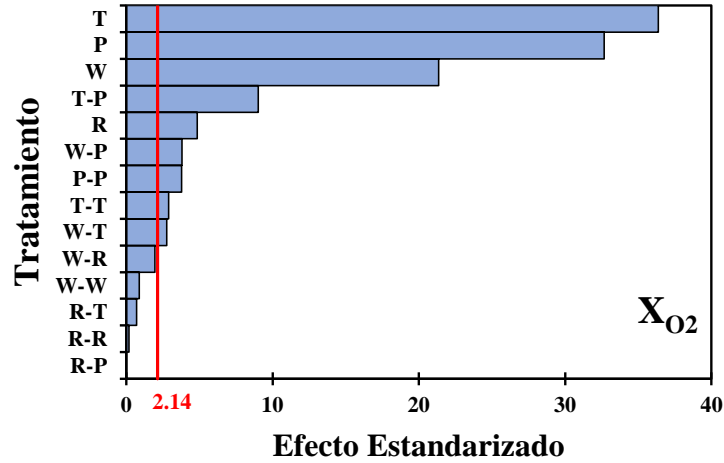


Figura A-4. Diagrama de Pareto ($\alpha=0.05$, $GL_{error}=14$) de los tratamientos del *BBD* para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de *ODH-E*.

Tabla A-4. Modelo de regresión reducido para calcular la respuesta X_{O_2} a partir de las variables W, R, T y P en la reacción de *ODH-E*.

		Estadística	
		SC_{reg}	6.04×10^3
		$SC_{E,t}$	38.66
$X_{O_2} (\%) =$	$588 - 3.27 W + 4.96 R - 3.72 T - 133 P + 5.79 \times 10^{-3} T^2 + 2.67 P^2$	R^2	0.99
	$+ 1.15 \times 10^{-2} W \times T + 0.3 W \times P + 0.42 T \times P$	FC_{reg}	329.66
		F_{crit}	2.42
		Valor p_{reg}	0.000

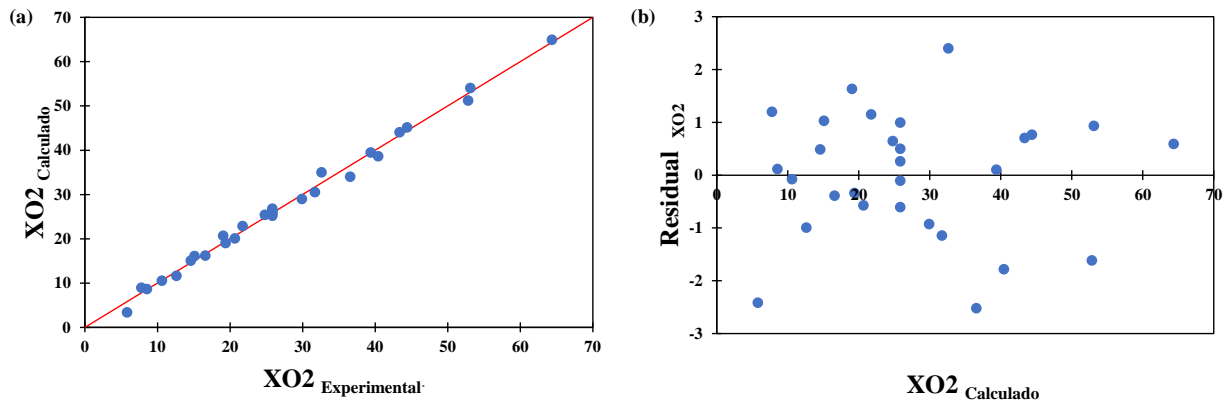


Figura A-5. a) Grafico de paridad, y b) Grafico de residual del modelo de regresión reducido para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de *ODH-E*.

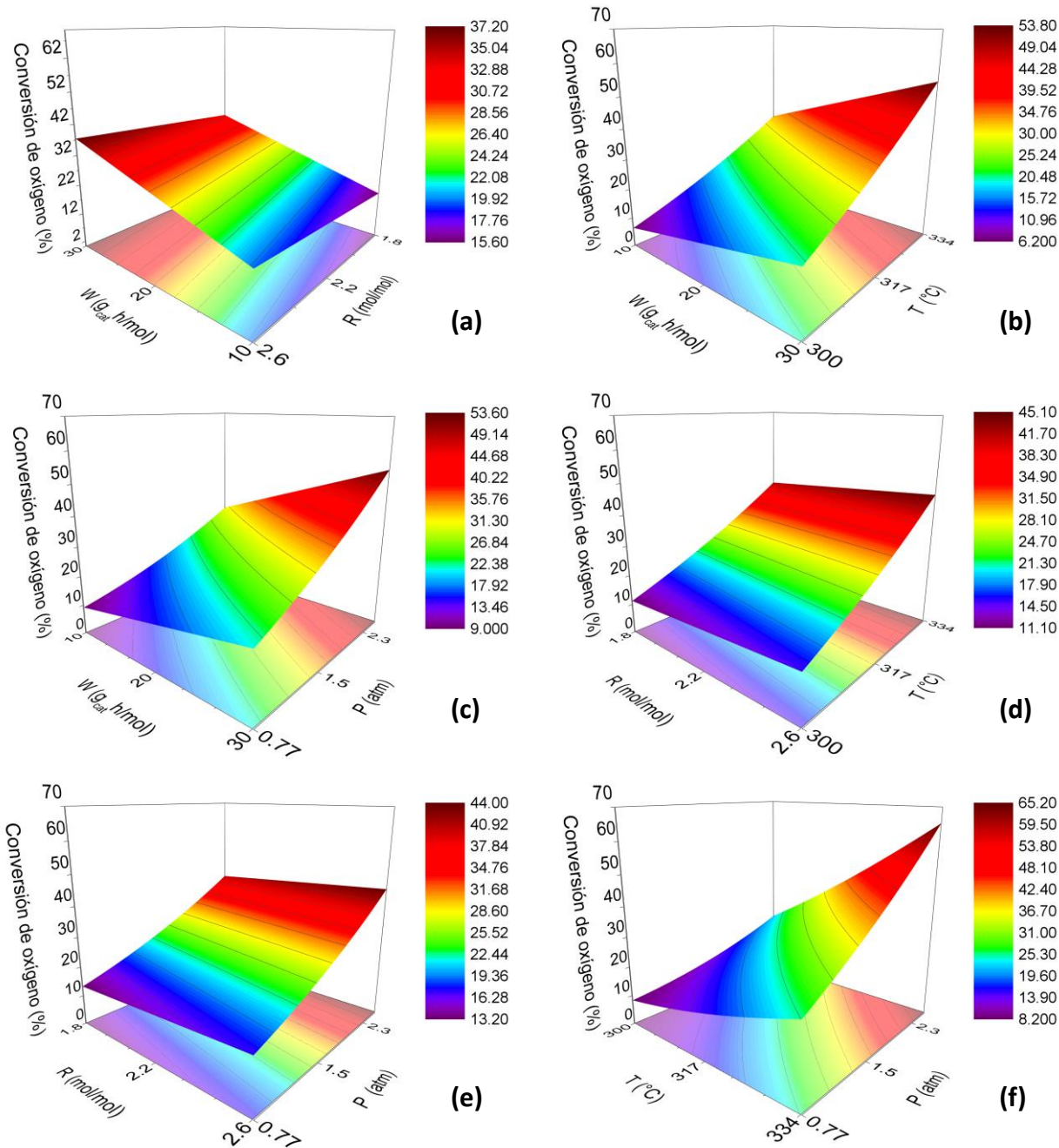


Figura A-6. SR con gráficos de contorno del BBD para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de *ODH-E*. a) W vs. R , b) W vs. T , c) W vs. P , d) R vs. T , e) R vs. P y f) T vs. P . Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W=20$ g_{cath}/mol, $R=2.2$ mol/mol, $T=317^\circ$ C, y $P=1.67$ atm-abs.

De manera similar a lo encontrado y discutido en el Capítulo 3 para la respuesta conversión de etano, se puede observar que:

Los cuatro efectos lineales fueron estadísticamente significativos para la conversión de oxígeno en base los resultados del análisis ANOVA mostrado en la Tabla A-3 apegado a los criterios de la prueba F con valores de $T (F_c=1323) > P (F_c=1066) > W (F_c=456) > R (F_c=23)$. Adicionalmente, a partir de los intervalos de confianza reportados en la Tabla A-2 se determinó que dichos efectos lineales son positivos en la conversión de oxígeno indicando que, al aumentar los niveles de T, P, W y R, en orden decreciente de importancia, se incrementa el valor de la respuesta. En el caso de las interacciones binarias, solo las interacciones T-P, W-P y W-T con valores de F_c de 81.23, 14.50 y 7.59 respectivamente (Tabla A-3) fueron estadísticamente significativos. Notar que estas tres interacciones binarias son positivas (Tabla A-2) por lo que se concluye que el efecto positivo de la temperatura y el tiempo espacial sobre la conversión de oxígeno es más evidente al incrementar la presión, además de que al incrementar la temperatura el efecto positivo de W sobre la respuesta se magnifica. Dentro de los efectos cuadráticos, sólo los asociados a P y T fueron estadísticamente significativos con valores de F_c de 14.19 y 8.37 respectivamente (Tabla A-3) y mayores a la contraparte F crítica, lo cual está en concordancia con la forma de los gráficos de efectos principales de la Figura A-1 y de las interacciones binarias mostradas en la Figura A-2.

La Figura A-6 muestra las SR con sus gráficos de contorno para la conversión de oxígeno. Notar que los gráficos que incluyen a R como variable son del tipo cresta estacionaria (R-T, R-W y R-P). La SR de la Figura A-6(a) que incluye a W-R es plana y de cresta estacionaria pues ambos factores sólo exhibieron efectos lineales positivos sobre la respuesta. Las SR de la Figura A-6(b)-(f) son ligeramente curvas con concavidad hacia arriba pues contienen a los factores T y/o P cuyos términos cuadráticos fueron retenidos en el modelo reducido y tiene signo positivo (ver Tabla A-4). En particular las SR que excluyen a R, Figura A-6(b), (c) y (f) son de tipo cresta ascendente notando que el valor de la respuesta se ve favorecido al incrementar el nivel de las variables independientes T, W y R, independientemente del nivel de R. Apegados a la Figura A-6, se observa que la mayor conversión de oxígeno (65.20 %) se obtiene operando a 334 °C y 2.57 atm-abs.

APÉNDICE B

RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL *BBD* EN LA SELECTIVIDAD A CO_2

Dentro de este apéndice se muestran los resultados correspondientes a la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) que por simplicidad no fueron mostrados en el Capítulo 3 de esta tesis. De manera particular, se incluyen los gráficos de efectos principales (Figura B-1) y de interacción binaria (Figura B-2), los modelos de regresión completo (Tabla B-1) y reducido (Tabla B-4) con sus respectivos gráficos de paridad y residuales (Figura B-3 y Figura B-5), los resultados del análisis ANOVA (Tabla B-3), los estimados de efectos lineales, cuadráticos e interacciones con sus intervalos de confianza al 95 % de confianza (Tabla B-2), el diagrama de Pareto (Figura B-4) y, finalmente, los gráficos de superficie de respuesta mostrados en la Figura B-6.

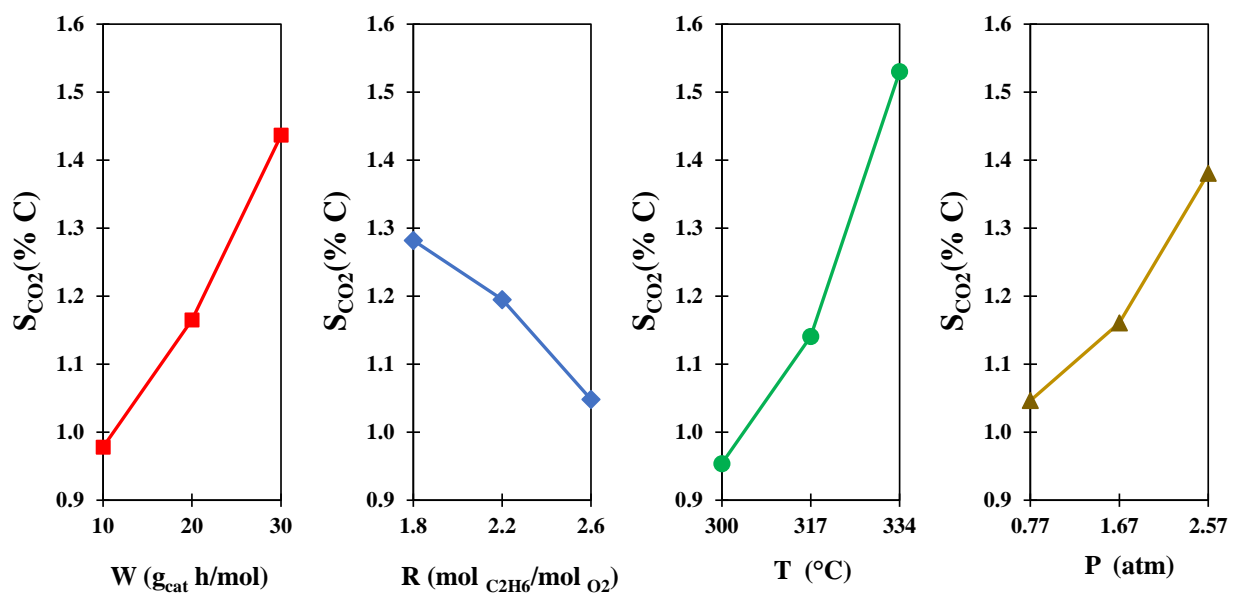


Figura B-1. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del *BBD* sobre la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de *ODH-E*.

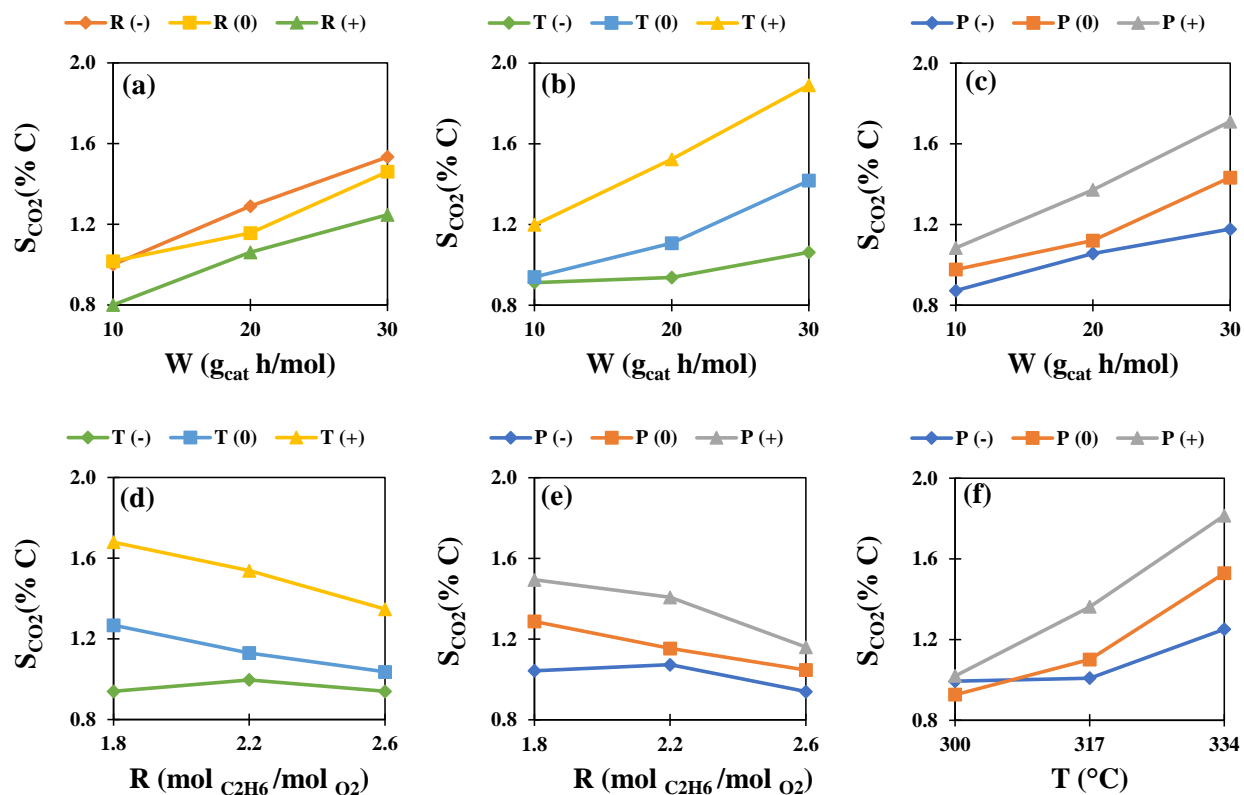


Figura B-2. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del BBD sobre la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO₂}) en la reacción de *ODH-E*.

Tabla B-1. Modelo de regresión completo para predecir el valor de la respuesta S_{CO₂} a partir de las variables W, R, T y P del BBD en la reacción de *ODH-E*.

		Estadística	
		SC _{reg}	2.46
43.61 - 0.26 W + 2.03 R - 0.27 T - 2.76 P + 7.13×10 ⁻⁴ W ² +		SC _{E,t}	0.02
4.98×10 ⁻² R ² + 4.26×10 ⁻⁴ T ² + 9.96×10 ⁻² P ² - 5.43×10 ⁻³ W×R +		R ²	0.99
S _{CO₂} (% C) = 7.98×10 ⁻⁴ W×T + 8.95×10 ⁻³ W×P - 6.84×10 ⁻³ R×T - 0.16 R×P +		FC _{reg}	123
8.77×10 ⁻³ T×P		F _{crit}	2.48
		Valor p _{reg}	0.000

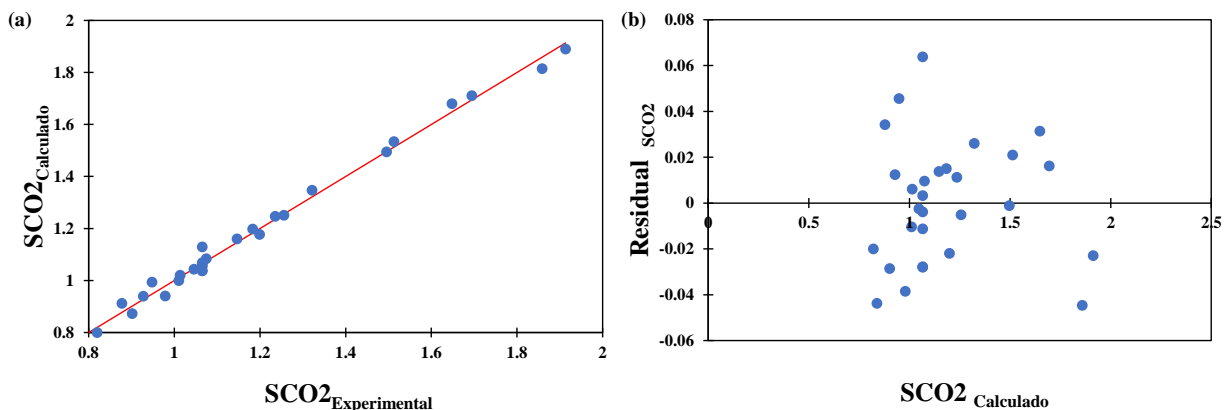


Figura B-3. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para la selectividad a dióxido de carbono (SCO_2) en la reacción de *ODH-E*.

Tabla B-2. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el *BBD* para la selectividad a dióxido de carbono (SCO_2) en la *ODH-E*.

	Tratamiento	Estimado	SE	$t_{\text{stud}} \times SE$	Intervalo de confianza	
					Lím. Inf.	Lím. Sup.
Lineal	W	0.46	0.02	0.05	0.41	0.51
	R	-0.23	0.02	0.05	-0.28	-0.19
	T	0.58	0.02	0.05	0.53	0.62
	P	0.33	0.02	0.05	0.29	0.38
Cuadrático	W-W	0.14	0.03	0.06	0.08	0.21
	R-R	0.02	0.03	0.06	-0.05	0.08
	T-T	0.25	0.03	0.06	0.18	0.31
	P-P	0.16	0.03	0.06	0.10	0.22
Interacción binaria	W-R	-0.04	0.04	0.08	-0.12	0.04
	W-T	0.27	0.04	0.08	0.19	0.35
	W-P	0.16	0.04	0.08	0.08	0.24
	R-T	-0.09	0.04	0.08	-0.17	-0.01
	R-P	-0.12	0.04	0.08	-0.20	-0.03
	T-P	0.27	0.04	0.08	0.19	0.35

$t_{\text{stud}} = 2.1448$ reportada en tablas en función de los 14 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

Tabla B-3. Resumen del análisis ANOVA del *BBD* para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de *ODH-E*.

Tratamiento	GL	SC	MC	F_c	F_{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	0.632	0.632	443	4.60	0.000
R	1	0.164	0.164	115	4.60	0.000
T	1	0.997	0.997	699	4.60	0.000
P	1	0.335	0.335	235	4.60	0.000
W-W	1	0.033	0.033	23.13	4.60	0.000
R-R	1	4.10×10^{-4}	4.11×10^{-4}	0.29	4.60	0.600
T-T	1	0.098	0.098	69.05	4.60	0.000
P-P	1	0.042	0.042	29.61	4.60	0.000
W-R	1	1.89×10^{-3}	1.89×10^{-3}	1.32	4.60	0.269
W-T	1	0.074	0.074	51.64	4.60	0.000
W-P	1	0.026	0.026	18.19	4.60	0.001
R-T	1	8.65×10^{-3}	8.65×10^{-3}	6.06	4.60	0.027
R-P	1	0.013	0.013	9.31	4.60	0.009
T-P	1	0.072	0.072	50.56	4.60	0.000
Error	14	0.020	1.43×10^{-3}	-	-	-
Falta de ajuste	10	0.014	1.42×10^{-3}	0.99	5.96	0.555
Error puro	4	5.76×10^{-3}	1.44×10^{-3}	-	-	-
Total	28	2.480	-	-	-	-

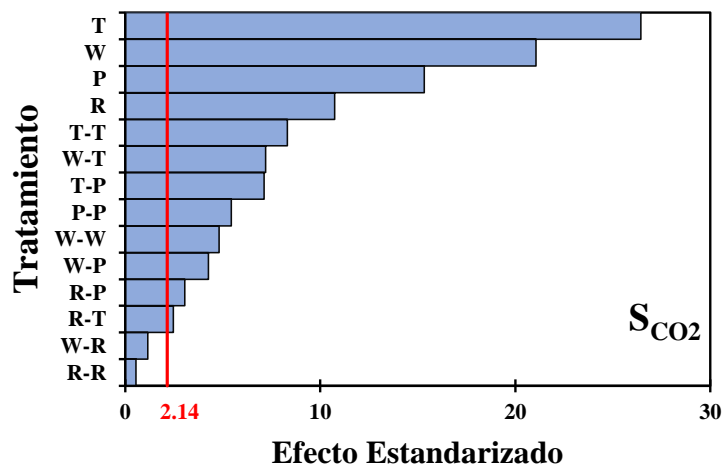


Figura B- 4. Diagrama de Pareto ($\alpha=0.05$, $GL_{error}=14$) de los tratamientos del *BBD* para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de *ODH-E*.

Tabla B-4. Modelo de regresión reducido para calcular la respuesta S_{CO_2} a partir de las variables W, R, Ty P en la reacción de *ODH-E*.

		Estadística
		SC_{reg} 2.46
		$SC_{E,t}$ 0.02
$S_{CO_2}(\%C) = 43.08 - 0.27 W + 2.14 R - 0.27 T - 2.75 P + 6.98 \times 10^{-4} W^2 + 4.21 \times 10^{-4} T^2 + 9.77 \times 10^{-2} P^2 + 7.98 \times 10^{-4} W \times T + 8.95 \times 10^{-3} W \times P - 6.84 \times 10^{-3} R \times T - 0.16 R \times P + 8.77 \times 10^{-3} T \times P$		R^2 0.99
		$F_{C,reg}$ 147
		F_{crit} 2.48
		Valor p_{reg} 0.000

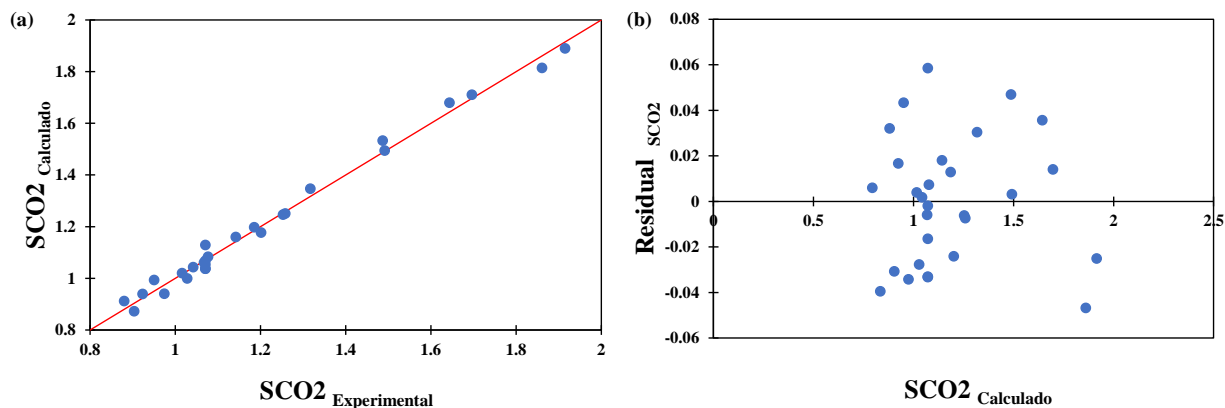


Figura B-5. a) Grafico de paridad, y b) Grafico de residual del modelo de regresión reducido para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de *ODH-E*.

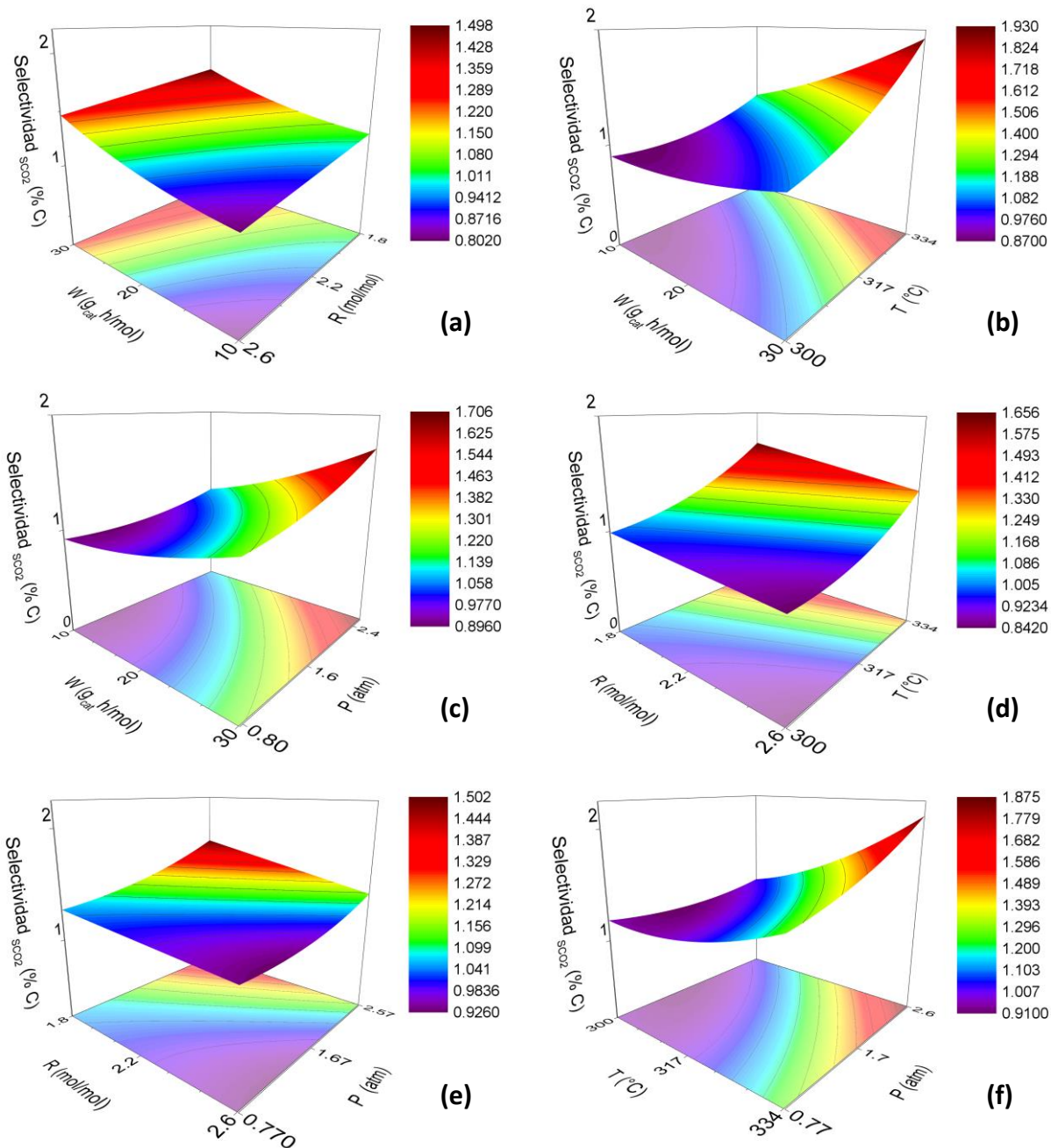


Figura B-6. SR con gráficos de contorno del *BBD* para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO_2}) en la reacción de *ODH-E*. a) W vs. R , b) W vs. T , c) W vs. P , d) R vs. T , e) R vs. P y f) T vs. P . Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a $W= 20$ g_{cath}/h/mol, $R= 2.2$ mol/mol, $T= 317^\circ$ C, y $P= 1.67$ atm-abs.

De manera muy similar a lo encontrado y discutido en el Capítulo 3 para la respuesta selectividad a monóxido de carbono, se puede observar que:

Los 4 efectos lineales resultaron estadísticamente significativos para la selectividad a dióxido de carbono dado que, dentro del resumen del análisis ANOVA mostrado en la Tabla B-3, los valores de F_c para T, W, P y R fueron de 699, 443, 235 y 115 respectivamente, cumpliendo con los criterios de la prueba F y p al 95 % de probabilidad. Adicionalmente, a partir del signo de los estimados de los efectos reportados en la Tabla B-2, se determinó que, con excepción de la relación etano-oxígeno, los efectos lineales son positivos por lo que, al aumentar el nivel de T, W y R en orden decreciente, y disminuir el nivel de R, se promueve la selectividad a CO₂. Para el caso de las interacciones binarias, a excepción de la interacción W-R, todas fueron estadísticamente significativas y, en base al valor F_c incluido en la Tabla B-3 exhibieron el siguiente orden decreciente en importancia: W-T (51.64) > T-P (50.56) > W-P (18.19) > R-P (9.31) > R-T (6.06). A partir de la información en la Tabla B-2 se observa que las interacciones que involucran a R como factor son negativas, es decir, que el efecto positivo de las variables T, P y W sobre la selectividad a CO₂ es menos evidente al incrementar el nivel de R. Dentro de los efectos cuadráticos únicamente el asociado a R fue estadísticamente no significativo, es decir, que las curvaturas observadas en los gráficos de las Figuras B-1 y B-2 son positivas para temperatura, la presión y el tiempo espacial, en orden decreciente de importancia, basado en los valores reportados de F_c de 69.05, 29.61, 23.13, respectivamente de la Tabla B-3, y en el valor de los estimados de los efectos cuadráticos desplegados en la Tabla B-2.

Las seis SR para la selectividad de CO₂ se muestran en la Figura B-6 notando que todas son curvas con una concavidad hacia arriba debido a que al menos una de las variables independientes en el gráfico tiene un efecto cuadrático estadísticamente significativo y positivo, por tanto, ha sido conservado en el modelo reducido, particularmente, T^2 , W^2 y P^2 como se observa en los valores de la Tabla B-4. De hecho, todas las SR parecen exhibir la morfología de cresta estacionaria, aunque con un crecimiento muy discreto en los valores de la respuesta con respecto al aumento en el nivel de los cuatro factores del *BBD*, más particularmente, al incrementar el nivel de R. Apegados a las SR de la Figura B-6, el mayor valor de selectividad a CO₂ se ubica en el gráfico de la Figura B-6 y es igual a 1.93 % C a los niveles altos de temperatura (334 °C) y tiempo espacial (30 g_{cat}h/mol).

APÉNDICE C

RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL *BBD* EN EL CALOR DE REACCIÓN

En este apéndice se muestran los resultados correspondientes al calor de reacción (Q_{Rx}) que por simplicidad no fueron mostrados en el Capítulo 3 de esta tesis. De manera particular, se incluyen los gráficos de efectos principales (Figura C-1) y de interacción binaria (Figura C-2), los modelos de regresión completo (Tabla C-1) y reducido (Tabla C-4) con sus respectivos gráficos de paridad y residuales (Figura C-3 y Figura C-5), los resultados del análisis ANOVA (Tabla C-3), los estimados de efectos lineales, cuadráticos e interacciones con sus intervalos de confianza al 95 % de confianza (Tabla C-2), el diagrama de Pareto (Figura C-4) y, finalmente, los gráficos de superficie de respuesta mostrados en la Figura C-6.

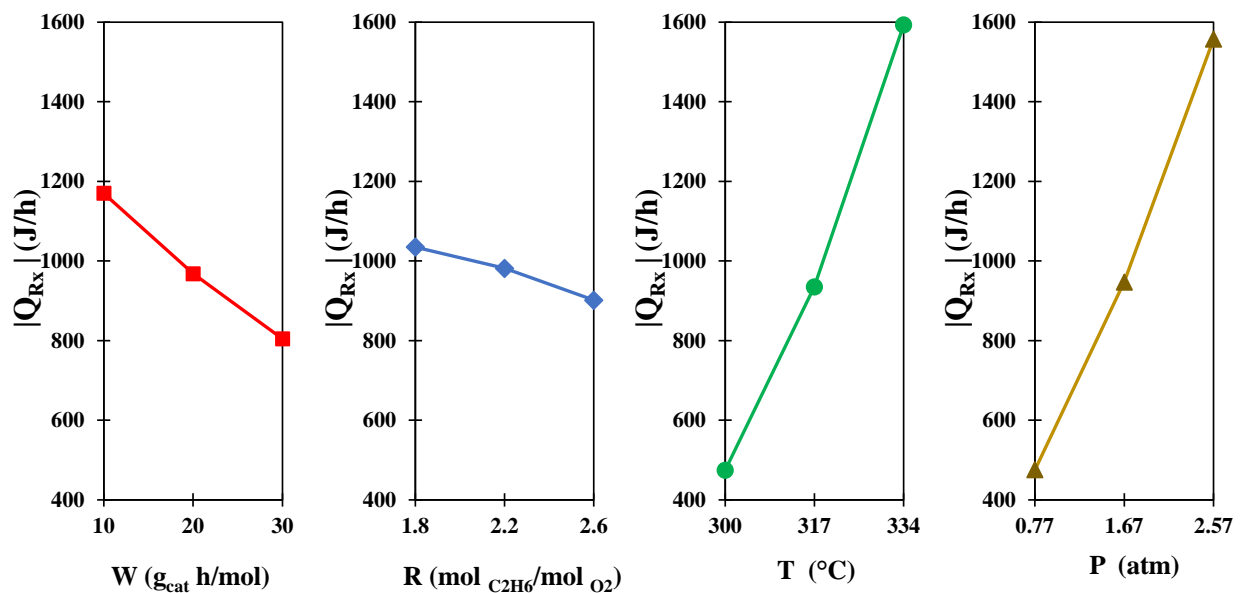


Figura C-1. Gráficos de efectos principales de los factores W, R, T y P del *BBD* sobre el calor de reacción ($|Q_{Rx}|$) en la reacción de *ODH-E*.

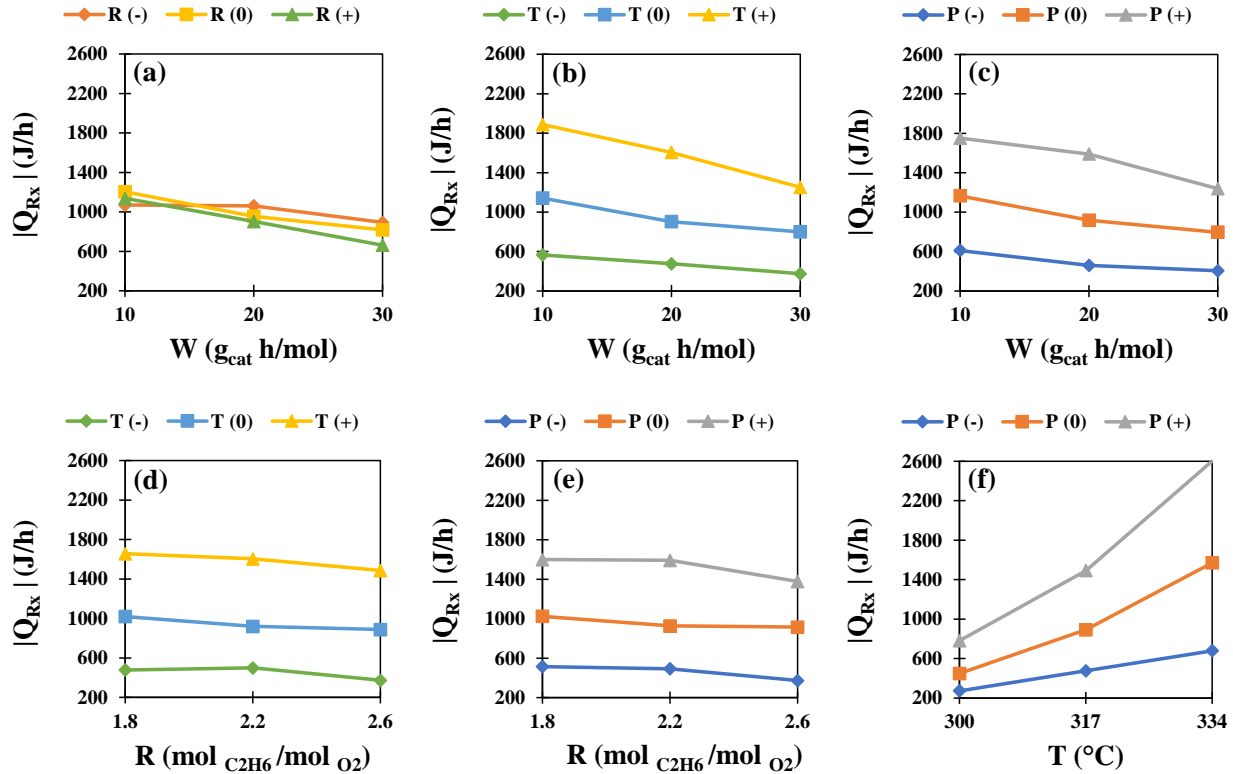


Figura C-2. Gráficos de interacciones binarias W-R, W-T, W-P, R-T, R-P y T-P del BBD sobre el calor de reacción ($|Q_{Rx}|$) en la reacción de *ODH-E*.

Tabla C-1. Modelo de regresión completo para predecir el valor de la respuesta $|Q_{Rx}|$ a partir de las variables W, R, T y P del BBD en la reacción de *ODH-E*.

		Información estadística
$ Q_{Rx} $ (J/h) = $3.91 \times 10^4 + 223 W + 410 R - 255.93 T - 6.83 \times 10^3 P + 0.53 W^2 + 150 R^2 + 0.42 T^2 + 119.6 P^2 - 18.54 W \times R - 0.65 W \times T - 8.5 W \times P - 2.44 R \times T - 55.3 R \times P + 23.1 T \times P$		SC _{reg} 8.46×10^6
		SC _{E,t} 4.14×10^4
		R ² 0.99
		FC _{reg} 204
		F _{crit} 2.48
		Valor p _{reg} 0.000

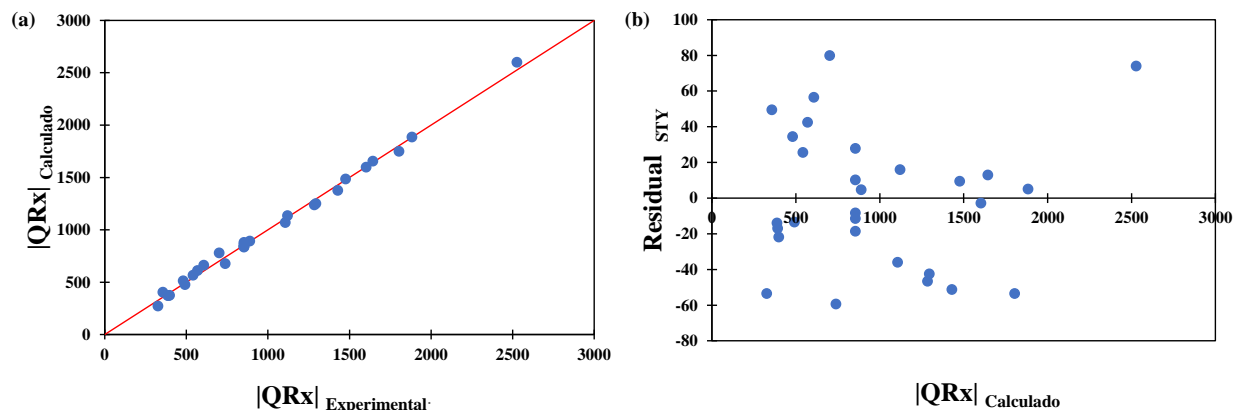


Figura C-3. a) Gráfico de paridad, y b) Gráfico de residuales del modelo de regresión completo para el calor de reacción ($|QR_x|$) en la reacción de *ODH-E*.

Tabla C- 2. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad en el *BBD* para el calor de reacción ($|QR_x|$) en la reacción de *ODH-E*.

	Tratamiento	Estimado	SE	$t_{\text{stud}} \times \text{SE}$	Intervalo de confianza	
					Lím. Inf.	Lím. Sup.
Lineal	W	-366	31.4	67.35	-433.15	-298.45
	R	-134	31.4	67.35	-200.95	-66.25
	T	1119	31.4	67.35	1051.45	1186.15
	P	1082	31.4	67.35	1014.45	1149.15
Cuadrático	W-W	105	42.8	91.80	13.40	197.00
	R-R	48	42.8	91.80	-43.80	139.80
	T-T	245	42.8	91.80	153.20	336.80
	P-P	194	42.8	91.80	102.00	285.60
Interacción binaria	W-R	-148	54.4	116.68	-265.08	-31.72
	W-T	-222	54.4	116.68	-339.08	-105.72
	W-P	-153	54.4	116.68	-269.68	-36.32
	R-T	-33	54.4	116.68	-149.88	83.48
	R-P	-40	54.4	116.68	-156.48	76.88
	T-P	707	54.4	116.68	590.32	823.68

• $t_{\text{stud}}=2.1448$ reportada en tablas en función de los 14 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

Tabla C-3. Resumen del análisis ANOVA del diseño *BBD* para el calor de reacción ($|Q_{R_x}|$) en la reacción de *ODH-E*.

Tratamiento	GL	SC	MC	F_c	F_{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	4.01×10^5	4.01×10^5	136	4.60	0.000
R	1	5.34×10^4	5.34×10^4	18	4.60	0.001
T	1	3.75×10^6	3.75×10^6	1270	4.60	0.000
P	1	3.51×10^6	3.51×10^6	1187	4.60	0.000
W-W	1	1.79×10^4	1.79×10^4	6.08	4.60	0.027
R-R	1	3.74×10^3	3.74×10^3	1.26	4.60	0.280
T-T	1	9.73×10^4	9.73×10^4	32.91	4.60	0.000
P-P	1	6.08×10^4	6.08×10^4	20.57	4.60	0.000
W-R	1	2.20×10^4	2.20×10^4	7.44	4.60	0.016
W-T	1	4.94×10^4	4.94×10^4	16.74	4.60	0.001
W-P	1	2.34×10^4	2.34×10^4	7.92	4.60	0.014
R-T	1	1.10×10^3	1.10×10^3	0.37	4.60	0.551
R-P	1	1.58×10^3	1.58×10^3	0.54	4.60	0.476
T-P	1	4.99×10^5	4.99×10^5	169	4.60	0.000
Error	14	4.14×10^4	2.95×10^3	-	-	-
Falta de ajuste	10	3.99×10^4	3.99×10^3	11.20	5.96	0.016
Error puro	4	1.42×10^3	357	-	-	-
Total	28	8.49×10^6	-	-	-	-

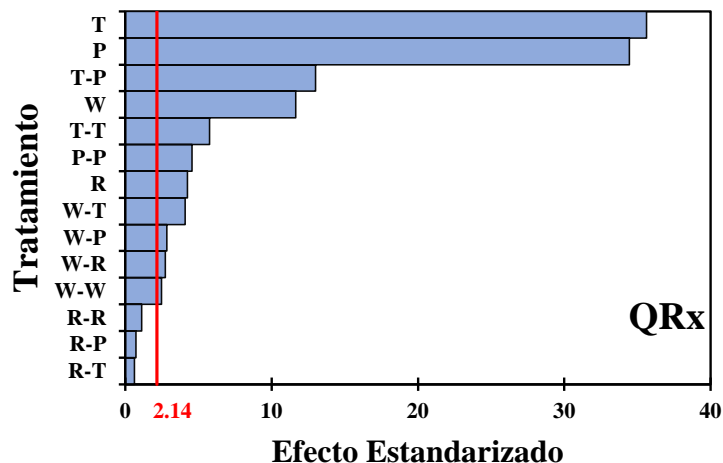


Figura C-4. Diagrama de Pareto ($\alpha=0.05$, $GL_{\text{error}}=14$) de los tratamientos del *BBD* para el calor de reacción ($|Q_{R_x}|$) en la reacción de *ODH-E*.

Tabla C-4. Modelo de regresión reducido para calcular la respuesta $|Q_{R_x}|$ a partir de las variables W, R, Ty P en la reacción de *ODH-E*.

		Estadística	
		SC_{reg}	8.45×10^6
		$SC_{E,t}$	4.78×10^4
$ Q_{R_x} \text{ (J/h)} =$ $3.87 \times 10^4 + 224.9 W + 204 R - 251.3 T - 6.93 \times 10^3 P + 0.48$ $W^2 + 0.41T^2 + 114 P^2 - 18.54 W \times R - 0.65 W \times T - 8.5 W \times P +$ $23.1 T \times P$	R^2	0.99	
		F_{reg}	273
		F_{crit}	2.41
		Valor p_{reg}	0.000

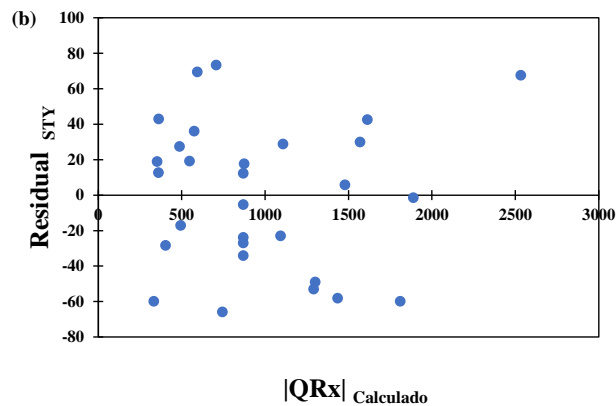
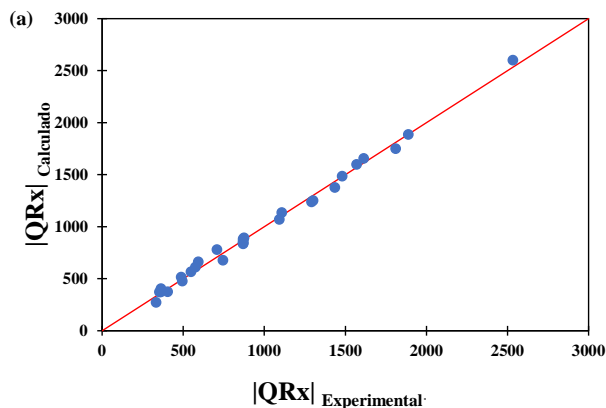


Figura C- 5. a) Gráfico de paridad, y b) Grafico de residual del modelo de regresión reducido para el calor de reacción ($|Q_{R_x}|$) en la reacción de *ODH-E*.

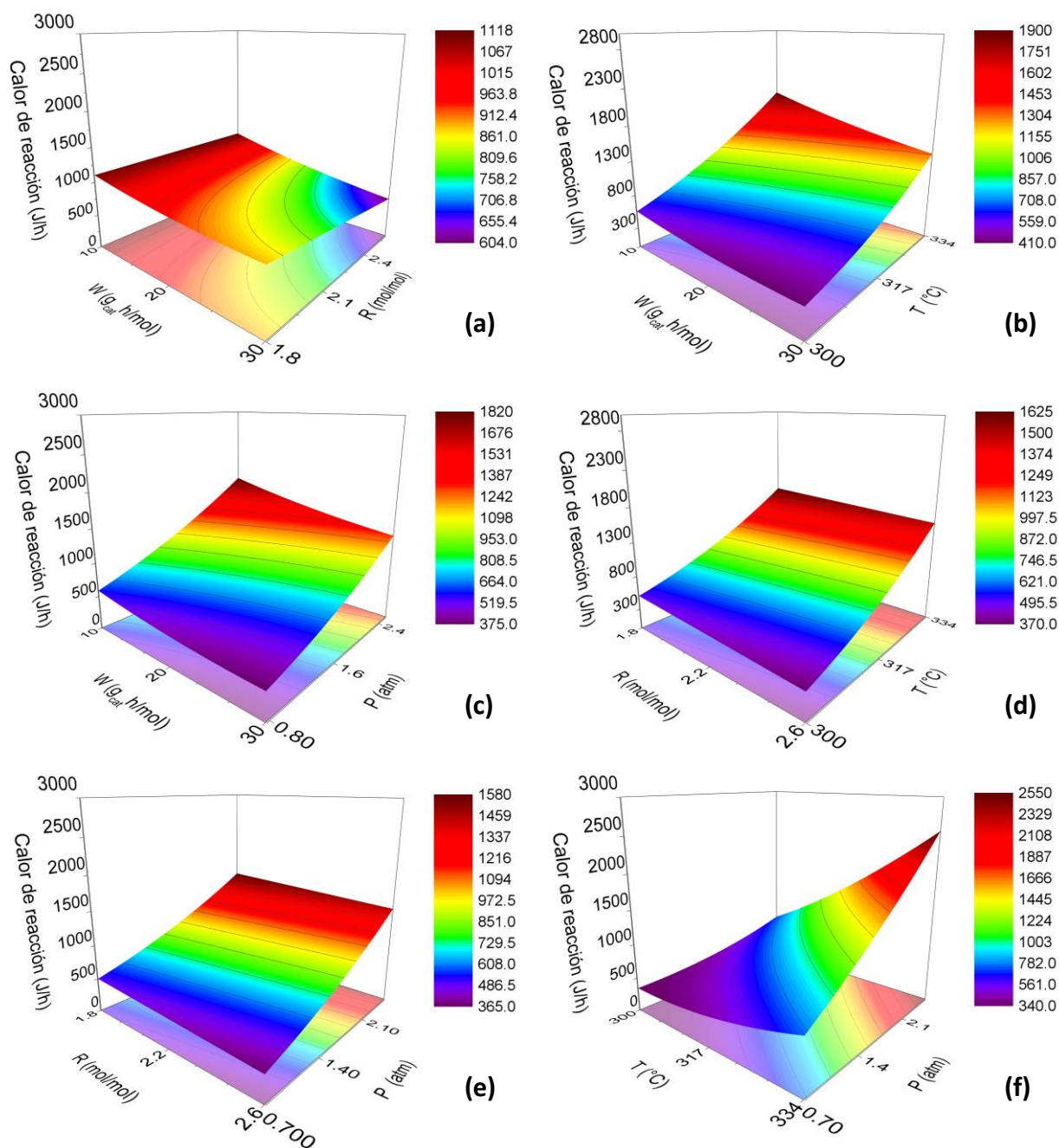


Figura C-6. SR con gráficos de contorno del BBD para el calor de reacción (Q_{Rx}) en la reacción de ODH-E. a) W vs. R, b) W vs. T, c) W vs. P, d) R vs. T, e) R vs. P y f) T vs. P. Para los factores no incluidos en las SR, su valor fue asignado a W= 20 g_{cath}/mol, R= 2.2 mol/mol, T= 317° C, y P= 1.67 atm-abs.

De manera similar a lo encontrado y discutido en el Capítulo 3 para la respuesta productividad, se puede observar que:

Los tratamientos lineales T, P, W y R resultaron ser estadísticamente significativos para el calor de reacción con valores de F_c de 1270, 1187, 136 y 18 respectivamente, dentro del resumen ANOVA en la Tabla C-3, cumpliendo con los criterios de la prueba F y p en ese orden de relevancia estadística. Adicionalmente, a partir del signo de los efectos lineales reportados en la Tabla C-2, se observa que tanto la temperatura como la presión influyen de manera positiva sobre la respuesta, y por el contrario el tiempo espacial y la relación etano-oxígeno lo hacen de forma negativa, es decir que, al aumentar los niveles de T y P, y disminuir el nivel de W y R, se incrementa el calor generado por la reacción. Para el caso de las interacciones binarias, las interacciones R-T y R-P no fueron estadísticamente significativas en base al valor F_c (Tabla C-3). Las que exhibieron significancia estadística varían en importancia en el orden: T-P (169) > W-T (16.74) > W-P (7.92) > W-R (7.44) notando que, de la información en la Tabla C-2, sólo la interacción T-P es positiva lo que implica que el efecto positivo de la presión sobre el calor de reacción se intensifica al incrementar la temperatura. Dentro de los efectos cuadráticos, sólo el asociado a R no exhibió significancia estadística por lo que las curvaturas observadas en los gráficos de las Figuras C-1 y C-2 están asociadas a los factores temperatura, la presión y el tiempo espacial con valores reportados de F_c de 32.91, 20.57, 5.08 respectivamente como se puede ver en la Tabla C-3, y en los estimados de estos efectos reportados en la Tabla C-2.

La Figura C-6 muestra las SR para el calor de reacción observando que las seis tienen formas ligeramente curvas debido a que el modelo reducido conservó los términos cuadráticos asociados a T, W y P; además, como los valores de los coeficientes del modelo (ver Tabla B-2) son positivos la concavidad es hacia arriba. Con respecto a la topología de las superficies, aquellas que incluyen a W y/o R como variables, ver Figura C-6(b),(c), (d) y (e) son del tipo de cresta estacionaria, siendo los contornos líneas rectas que indican la nula o poca interacción de W y R con las demás variables, mientras que el resto de las SR son del tipo cresta ascendente (W-R) y (T-P). Dentro de las seis SR incluidas en la Figura C-6, en el gráfico T-P se puede identificar el valor mayor del calor liberado en la reacción que es de 2,550 J/h cuando se opera al nivel altos de temperatura y presión, es decir, 334 °C y 2.57 atm-abs.

APÉNDICE D

ANOVA E IC CON MODELO DE REGRESIÓN REDUCIDO EN EL BBD

Este último apéndice, muestra los resultados del análisis de varianza o ANOVA, y el cálculo de los efectos estimados con intervalos de confianza a un nivel de probabilidad del 95%, para todas las respuestas (excluyendo el STY que fue incluido en el Capítulo 3) implementando el modelo de regresión reducido.

Tabla D-1. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del BBD para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la reacción de *ODH-E*.

Tratamiento	GL	SC	MC	Fc	F _{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	413	413	763	4.38	0.000
R	1	29	29	54	4.38	0.000
T	1	979	979	1809	4.38	0.000
P	1	764	764	1412	4.38	0.000
T-T	1	13.48	13.48	24.9	4.38	0.000
W-R	1	3.04	3.04	5.61	4.38	0.029
W-T	1	21.41	21.41	39.56	4.38	0.000
W-P	1	3.78	3.78	6.99	4.38	0.016
T-P	1	40.45	40.45	74.72	4.38	0.000
Error	19	10.29	0.54	-	-	-
Falta de ajuste	15	8.92	0.60	1.74	5.85	0.32
Error puro	4	1.37	0.34	-	-	-
Total	28	2278	-	-	-	-

Tabla D- 2. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del *BBD* para la conversión de etano ($X_{C_2H_6}$) en la *ODH-E*.

	Tratamiento	Estimado	SE	$t_{stud} \times SE$	Intervalo de confianza	
					Lím. Inf.	Lím. Sup.
Lineal	W	11.73	0.42	0.89	10.85	12.62
	R	-3.11	0.42	0.89	-4.00	-2.23
	T	18.07	0.42	0.89	17.18	18.95
	P	15.96	0.42	0.89	15.07	16.85
Cuadrático	T-T	2.77	0.55	1.16	1.61	3.93
Interacción binaria	W-R	-1.74	0.74	1.54	-3.28	-0.20
	W-T	4.63	0.74	1.54	3.09	6.17
	W-P	1.95	0.74	1.54	0.41	3.49
	T-P	6.36	0.74	1.54	4.82	7.90

$t_{stud} = 2.093$ reportada en tablas en función de los 19 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

Tabla D-3. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del *BBD* para la conversión de oxígeno (X_{O_2}) en la reacción de *ODH-E*.

Tratamiento	GL	SC	MC	F_c	F_{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	920	920	452	4.38	0.000
R	1	47	47	23	4.38	0.000
T	1	2667	2667	1311	4.38	0.000
P	1	2150	2150	1056	4.38	0.000
T-T	1	19.3	19.3	9.5	4.38	0.006
P-P	1	32.2	32.2	15.8	4.38	0.001
W-T	1	15.30	15.30	7.52	4.38	0.013
W-P	1	29.24	29.24	14.37	4.38	0.001
T-P	1	163.76	163.76	80.48	4.38	0.000
Error	19	38.66	2.03	-	-	-
Falta de ajuste	15	37.19	2.48	6.75	5.85	0.039
Error puro	4	1.47	0.37	-	-	-
Total	28	6076.17	-	-	-	-

Tabla D-4. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del BBD para la conversión de oxígeno (X_{O2}) en la reacción de ODH-E.

	Tratamiento	Estimado	SE	t _{stud} × SE	Intervalo de confianza	
					Lím. Inf.	Lím. Sup.
Lineal	W	17.51	0.82	1.72	15.78	19.23
	R	3.97	0.82	1.72	2.24	5.69
	T	29.82	0.82	1.72	28.09	31.54
	P	26.77	0.82	1.72	25.05	28.49
Cuadrático	T-T	3.35	1.09	2.27	1.08	5.62
	P-P	4.32	1.09	2.27	2.05	6.59
Interacción binaria	W-T	3.91	1.43	2.98	0.93	6.90
	W-P	5.41	1.43	2.98	2.42	8.39
	T-P	12.80	1.43	2.98	9.81	15.78

- t_{stud} = 2.093 reportada en tablas en función de los 19 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

Tabla D- 5. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del BBD para la selectividad a etileno (S_{C2=}) en la reacción de ODH-E.

Tratamiento	GL	SC	MC	F _c	F _{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	23.26	23.26	1537	4.41	0.000
R	1	2.16	2.16	143	4.41	0.000
T	1	14.38	14.38	950	4.41	0.000
P	1	33.57	33.57	2218	4.41	0.000
T-T	1	0.52	0.52	34.17	4.41	0.000
W-R	1	0.06	0.06	3.87	4.41	0.065
W-T	1	0.37	0.37	24.69	4.41	0.000
W-P	1	0.30	0.30	20.10	4.41	0.000
R-P	1	0.11	0.11	6.97	4.41	0.017
T-P	1	0.94	0.94	62.04	4.41	0.000
Error	18	0.273	0.0151	-	-	-
Falta de ajuste	14	0.250	0.0179	3.21	5.87	0.134
Error puro	4	0.022	0.0056	-	-	-
Total	28	75.95	-	-	-	-

Tabla D-6. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del *BBD* para la selectividad a etileno ($S_{C2=}$) en la *ODH-E*.

	Tratamiento	Estimado	SE	$t_{stud} \times SE$	Intervalo de confianza	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Lineal	W	-2.78	0.07	0.15	-2.93	-2.64
	R	0.85	0.07	0.15	0.70	1.00
	T	-2.19	0.07	0.15	-2.34	-2.04
	P	-3.35	0.07	0.15	-3.49	-3.20
Cuadrático	T-T	-0.54	0.09	0.19	-0.74	-0.35
Interacción binaria	W-R	0.24	0.12	0.26	-0.02	0.50
	W-T	-0.61	0.12	0.26	-0.87	-0.35
	W-P	-0.55	0.12	0.26	-0.81	-0.29
	R-P	0.33	0.12	0.26	0.07	0.58
	T-P	-0.97	0.12	0.26	-1.23	-0.71

• $t_{stud}=2.101$ reportada en tablas en función de los 18 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

Tabla D-7. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del *BBD* para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la reacción de *ODH-E*.

Tratamiento	GL	SC	MC	Fc	F_{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	4.94	4.94	985	4.30	0.000
R	1	0.034	0.034	6.83	4.30	0.016
T	1	0.063	0.063	12.60	4.30	0.002
P	1	11.27	11.27	2246	4.30	0.000
T-T	1	0.028	0.028	5.57	4.30	0.028
P-P	1	0.154	0.154	30.62	4.30	0.000
Error	22	0.110	0.005	-	-	-
Falta de ajuste	18	0.081	4.50×10^{-3}	0.61	5.82	0.790
Error puro	4	0.029	7.30×10^{-3}	-	-	-
Total	28	16.59	-	-	-	-

Tabla D-8. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del BBD para la selectividad a ácido acético (S_{AAc}) en la ODH-E.

	Tratamiento	Estimado	SE	t _{stud} × SE	Intervalo de confianza	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Lineal	W	1.28	0.04	0.09	1.20	1.37
	R	-0.11	0.04	0.09	-0.19	-0.02
	T	-0.15	0.04	0.09	-0.23	-0.06
	P	1.94	0.04	0.09	1.85	2.02
Cuadrático	T-T	-0.13	0.05	0.11	-0.24	-0.02
	P-P	-0.30	0.05	0.11	-0.41	-0.19

t_{stud} = 2.074 reportada en tablas en función de los 22 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

Tabla D-9. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del BBD para la selectividad a monóxido de carbono (S_{Co}) en la reacción de ODH-E.

Tratamiento	GL	SC	MC	F _c	F _{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	3.26	3.26	227	4.38	0.000
R	1	0.77	0.77	54	4.38	0.000
T	1	9.27	9.27	646	4.38	0.000
P	1	3.45	3.45	240	4.38	0.000
T-T	1	0.377	0.377	26.23	4.38	0.000
P-P	1	0.155	0.155	10.79	4.38	0.004
W-T	1	0.189	0.189	13.15	4.38	0.002
W-P	1	0.142	0.142	9.89	4.38	0.005
T-P	1	0.668	0.668	46.49	4.38	0.000
Error	19	0.273	0.014			
Falta de ajuste	15	0.268	0.018	13.4	5.85	0.011
Error puro	4	5.30 × 10 ⁻³	1.33 × 10 ⁻³			
Total	28	18.50				

Tabla D-10. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del *BBD* para la selectividad a CO (S_{CO}) en la *ODH-E*.

	Tratamiento	Estimado	SE	t _{stud} × SE	Intervalo de confianza	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Lineal	W	1.04	0.07	0.14	0.90	1.19
	R	-0.51	0.07	0.14	-0.65	-0.36
	T	1.76	0.07	0.14	1.61	1.90
	P	1.07	0.07	0.14	0.93	1.22
Cuadrático	T-T	0.47	0.09	0.19	0.28	0.66
	P-P	0.30	0.09	0.19	0.11	0.49
Interacción binaria	W-T	0.43	0.12	0.25	0.18	0.69
	W-P	0.38	0.12	0.25	0.13	0.63
	T-P	0.82	0.12	0.25	0.57	1.07

t_{stud} = 2.093 reportada en tablas en función de los 19 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

Tabla D-11. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del *BBD* para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO2}) en la reacción de *ODH-E*.

	Tratamiento	Estimado	SE	t _{stud} × SE	Intervalo de confianza	
					Lím. Inf.	Lím. Sup.
Lineal	W	0.46	0.02	0.05	0.41	0.50
	R	-0.23	0.02	0.05	-0.28	-0.19
	T	0.58	0.02	0.05	0.53	0.62
	P	0.33	0.02	0.05	0.29	0.38
Cuadrático	W-W	0.14	0.03	0.06	0.08	0.20
	T-T	0.24	0.03	0.06	0.18	0.30
	P-P	0.16	0.03	0.06	0.10	0.22
Interacción binaria	W-T	0.27	0.04	0.08	0.19	0.35
	W-P	0.16	0.04	0.08	0.08	0.24
	R-T	-0.09	0.04	0.08	-0.17	-0.01
	R-P	-0.12	0.04	0.08	-0.19	-0.04
	T-P	0.27	0.04	0.08	0.19	0.35

• t_{stud} = 2.120 reportada en tablas en función de los 16 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.

Tabla D-12. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del BBD para la selectividad a dióxido de carbono (S_{CO2}) en la reacción de ODH-E.

Tratamiento	GL	SC	MC	F _c	F _{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	0.632	0.632	454.02	4.49	0.000
R	1	0.164	0.164	117.95	4.49	0.000
T	1	0.997	0.997	716.66	4.49	0.000
P	1	0.335	0.335	240.97	4.49	0.000
W-W	1	0.033	0.033	23.56	4.49	0.000
T-T	1	0.100	0.100	71.61	4.49	0.000
P-P	1	0.042	0.042	30.31	4.49	0.000
W-T	1	0.074	0.074	52.92	4.49	0.000
W-P	1	0.026	0.026	18.64	4.49	0.001
R-T	1	8.65×10 ⁻³	8.65×10 ⁻³	6.22	4.49	0.024
R-P	1	0.013	0.013	9.54	4.49	0.007
T-P	1	0.072	0.072	51.82	4.49	0.000
Error	16	0.022	1.39×10 ⁻³	-	-	-
Falta de ajuste	12	0.016	1.38×10 ⁻³	0.95	5.91	0.577
Error puro	4	5.76×10 ⁻³	1.44×10 ⁻³	-	-	-
Total	28	2.480	-	-	-	-

Tabla D-13. Resumen del análisis ANOVA basado en el modelo de regresión reducido del BBD para el calor de reacción (Q_{Rx}) en la reacción de *ODH-E*.

Tratamiento	GL	SC	MC	F_c	F_{crit} a 95 % prob	p-val. 95 % prob
W	1	4.02×10^5	4.02×10^5	143	4.45	0.000
R	1	5.35×10^4	5.35×10^4	19	4.45	0.000
T	1	3.76×10^6	3.76×10^6	1335	4.45	0.000
P	1	3.51×10^6	3.51×10^6	1248	4.45	0.000
W-W	1	1.56×10^4	1.56×10^4	5.53	4.45	0.031
T-T	1	9.36×10^4	9.36×10^4	33.26	4.45	0.000
P-P	1	5.73×10^4	5.73×10^4	20.37	4.45	0.000
W-R	1	2.20×10^4	2.20×10^4	7.82	4.45	0.012
W-T	1	4.95×10^4	4.95×10^4	17.59	4.45	0.001
W-P	1	2.34×10^4	2.34×10^4	8.33	4.45	0.010
T-P	1	5.00×10^5	5.00×10^5	178	4.45	0.000
Error	17	4.78×10^4	2.8×10^3	-	-	-
Falta de ajuste	13	4.64×10^4	3.57×10^3	10	5.89	0.019
Error puro	4	1.43×10^3	357	-	-	-
Total	28	8.50×10^6	-	-	-	-

Tabla D-14. Estimados de efectos lineales, de interacción y cuadráticos con IC al 95% de probabilidad basado en el modelo de regresión reducido del *BBD* para el calor de reacción (Q_{Rx}) en la reacción de *ODH-E*.

	Tratamiento	Estimado	SE	$t_{\text{stud}} \times \text{SE}$	Intervalo de confianza	
					Lím. Inf.	Lím. Sup.
Lineal	W	-366	30.6	64.57	-430.37	-301.23
	R	-134	30.6	64.57	-198.17	-69.03
	T	1119	30.6	64.57	1054.23	1183.37
	P	1082	30.6	64.57	1017.23	1146.37
Cuadrático	W-W	96	41.0	86.51	9.69	182.71
	T-T	236	41.0	86.51	149.29	322.31
	P-P	185	41.0	86.51	98.09	271.11
Interacción binaria	W-R	-148	53.0	111.83	-260.23	-36.57
	W-T	-222	53.0	111.83	-334.23	-110.57
	W-P	-153	53.0	111.83	-264.83	-41.17
	T-P	707	53.0	111.83	595.17	818.83

- $t_{\text{stud}} = 2.110$ reportada en tablas en función de los 17 grados de libertad del error total y $\alpha = 0.05$.