

14/02/2011

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
Facultad de Química

**TECNICAS DE ESTIMACION DE PARAMETROS Y  
DISCRIMINACION DE MODELOS APLICADAS A  
CATALISIS HETEROGENEA**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de  
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA  
p r e s e n t a  
CARITINO MORENO PADILLA

México, D. F.

1976



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE :**

**PRESIDENTE :** DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS.  
**1er.VOCAL :** DR. ALEJANDRO VELASCO LEVY  
**SECRETARIO :** M.en C. ALEJANDRO LOZADA CAÑIBE  
**SUPLENTE :** DR. ALEJANDRO RAMIREZ

**TESIS DESARROLLADA EN LA FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.**

*Aseor:*

*Alejandro Lozada Cañibe*

**CONTENIDO**

**CAPITULO I (pág. 3-4)**

**Introducción**

**CAPITULO II (pág. 5-8)**

**Modelos Catalíticos no Homogéneos**

**CAPITULO III (pág. 9-16)**

**Estimación de Parámetros**

**CAPITULO IV (pág.17-38)**

**4.1 Principios de Mínimos Cuadrados**

**4.2 Descripción de las Técnicas de Optimización empleadas.**

**CAPITULO V (pág. 39-66)**

**Selección de la Técnica apropiada para la estimación de Parámetros en modelos Catalíticos no homogéneos.**

**CAPITULO VI (pág. 67-74)**

**6.1 Bondad de Ajuste**

**6.2 Intervalo de Confianza**

**CAPITULO VII (pág. 75-81 )**

**Discriminación de Modelos**

**CAPITULO VIII (pág. 85-99)**

**Ejemplo**

**8.1 Determinación de la Bondad de Ajuste**

- 8.2 Cálculo del Intervalo de Confianza
- 8.3 Discriminación de Modelos

**CAPITULO IX (pág. 100-108)**

**Determinación de Factores de Frecuencia y Energías de Activación en el modelo de Arrhenius.**

- 9.1 Tratamiento Isotérmico
- 9.2 Tratamiento no Isotérmico
- 9.3 Comparación de los procedimientos Isotérmico y no Isotérmico

**CAPITULO X (pág. 109-111)**

**Conclusiones**

**Bibliografía (pág. 112-115)**

## CAPITULO I

## Introducción:

El desarrollo de la catálisis heterogénea, ha creado la necesidad de resolver en forma precisa dos problemas anexos como son: La estimación de parámetros y la discriminación de modelos; problemas que han sido analizados en diversas formas pero en la mayoría de los casos no se ha establecido un procedimiento general que conduzca a la solución de los mismos en forma esencial, es decir, todos los análisis se hacen dándole poca importan-cia a estos aspectos y una gran preponderancia al aspecto experimental, cuando estos problemas específicos juegan un papel tan importante como una buena experimentación; la falta de atención a cualesquiera de éstos, dará como resultado una conclusión errónea acerca del modelo mecanístico del sistema reaccionante, esto último fué la motivación para la realización de este trabajo, en el cual se pretende dejar asentadas las bases para una ade-cuada estimación de parámetros y discriminación de modelos, por comparación de diferentes técnicas que se aplican frecuentemente.

Los problemas de estimación de parámetros y seleción entre dos modelos matemáticos rivales que describen un sistema reaccionante catalítico no homogéneo, son analizados usando bases estadísticas y principios de optimización.

Al estudiar un sistema catalítico no homogéneo para desarrollar una expresión de velocidad de reacción global, varios modelos teóricos serán propuestos, si alguno de éstos puede ser seleccionado como el mejor en cierto sentido, entonces, puede obtenerse mucha información acerca del mecanismo de la reacción. En estos casos la serie de modelos matemáticos formulados, tienen forma no lineal, la cual, introduce un grado de dificultad en la estimación de parámetros y en la discriminación entre dichos modelos.

Experiencias desarrolladas en los problemas de estimación de parámetros, han demostrado que las técnicas de optimización más adecuadas para la solución de éstos, están determinadas por el tipo de estructuras encontradas en el modelo, siendo meritorio probar diferentes técnicas para ver su comportamiento ante un modelo matemático de forma ya definida, tal como lo es el modelo de reacciones catalíticas no homogéneas, el cual será desarrollado en la siguiente sección.

## CAPITULO II

### MODELOS CATALITICOS NO HOMOGENEOS :

La formulación de estos modelos, se basa en la consideración que diversos pasos se llevan a cabo en serie durante el proceso de transformación de reactivos a productos. Teniendo cada paso su respectiva velocidad, lo cual, conduce a la teoría de pasos controlantes (ref. 1,2,3,4).

Si se analiza un sistema catalítico heterogéneo, presentará la característica de tener más de una fase presente lo cual introduce resistencias difusionales en el proceso. Así por ejemplo si se tiene un catalizador sólido y los reactivos y productos en fase fluida, habrá dos fases presentes (Sólido-Fluido), para que los reactivos se transformen a productos se verificarán los siguientes pasos:

Paso 1 .- Difusión de reactivos de la fase fluida a la superficie exterior del catalizador.

Paso 2.- Si el catalizador es poroso, habrá una difusión de reactivos a través de los poros de el catalizador.

Paso 3.- Fenómenos de Superficie (interacción con los centros activos del catalizador):



a).- Adsorción de Reactivos

b).- Reacción Química

c).- Desorción de Productos

Paso 4.- (para catalizadores porosos) Difusión de Productos hacia la superficie externa del catalizador.

Paso 5.- Difusión de Productos de la superficie externa del catalizador hacia la fase fluida.

Si el catalizador no es poroso únicamente se efectuarán los pasos 1,3,5.

Todos éstos, se llevarán a cabo en serie con sus respectivas velocidades, el paso más lento controlará dicho proceso.

Si se establece una velocidad de reacción global para todo el proceso, para poder medirla experimentalmente es necesario formularla en función de las concentraciones de reactivos y productos en la fase fluida, esto se hace por manipulación algebraica de las expresiones de velocidad para cada paso.

Aplicando la teoría de pasos en series y paso controlante, se presentarán muchas alternativas de formulación de modelos dependiendo de cual se considere que controla el proceso (tomando-

se los restantes como pasos que se encuentran en equilibrio), incluyéndose el caso de velocidades iguales para todos los pasos.

La aplicación de los conceptos anteriores conduce a la formulación de modelos que tienen la forma siguiente :

$$r = \frac{k_1 C_1^{j_1} C_2^{j_2} \dots C_n^{j_n} - k_2 C_1^{i_1} C_2^{i_2} \dots C_m^{i_m}}{(1 + k_3 C_1^{L_1} + \dots + k_{n+2} C_n^{L_n} + k_{n+3} C_1^{N_1} + \dots + k_{n+m+2} C_m^{N_m})^q} \quad \dots(2.1)$$

en donde:

$r$  es la velocidad de reacción

$j_1, j_2, \dots, j_n; i_1, i_2, \dots, i_m; L_1, L_2, \dots, L_n; N_1, N_2, \dots, N_m;$

$q$ : Son exponentes generados en el modelo.

$C_1, C_2, \dots, C_n; C_1', \dots, C_m'$  : Son concentraciones de reactivos y productos respectivamente; en este caso se tienen  $n$  reactivos y  $m$  productos.

$k_1, k_2, \dots, k_{n+m+2}$  : Son los parámetros indeterminados en el modelo, los cuales deben estimarse a partir de datos experimentales de la velocidad de reacción para diferentes valores de las concentraciones de los reactivos.

O bien, puede obtenerse un modelo similar pero con

interacción de dos o más concentraciones en cada término del denominador.

Los términos en el denominador de la expresión (2.1), son generados como consecuencia de la adsorción de reactivos, productos e inertes (si los hay) en los centros activos del catalizador; representando estos términos a la concentración de los centros activos no ocupados, la cual se determina en función de la concentración total de los mis mos (característica del catalizador) y de la concentración en la fase fluida de cada compone nte adsorbido.

Los diferentes modelos matemáticos que se obten gan del análisis mecanístico, serán siempre de la forma de la ecuación (2.1), la cual es un modelo no lineal, tanto en los parámetros como en las variables independientes.

El concepto de velocidad de reacción permite ob tener criterios para la discriminación de mode los, siendo fundamental el hecho de que la velocidad de reacción tal como se plantea, debe de ser siempre una cantidad positiva, lo que impone restricciones al proceso de estimación de pa rámetros, de manera que éstos, sean también mayo res de cero.

## CAPITULO III

### ESTIMACION DE PARAMETROS

#### 3.1.- Introducciones

En el proceso de estimación de parámetros, el objetivo es determinar los valores de éstos, tales que, para estos valores el modelo se ajuste mejor a la serie de datos experimentales, que para este fin son generados para las variables que se están representando con dicho modelo, es decir se seleccionan estimados de los parámetros que implican un menor error de ajuste; para este, se han utilizado técnicas lineales y técnicas no lineales de estimación paramétrica, las cuales se discuten a continuación.

#### 3.2.- Técnicas Lineales de Estimación de Parámetros :

El modelo formulado en la sección anterior, presenta la característica de ser fácilmente linealizable por transformaciones algebraicas y los parámetros pueden estimarse por alguna técnica lineal, este procedimiento presenta la desventaja de cambiar el sentido de minimización del error de ajuste por las interacciones de las variables independientes con la variable dependiente, como puede ser observado a continuación:

Rearreglando la expresión (2.1), se obtiene:

$$(1+k'_3 C_1^{I1} + \dots + k'_{n+2} C_n^{In} + k'_{n+3} C_1^{N1} + \dots + k'_{n+m+2} C_m^{Nm}) = f(I) \quad \dots(3.1)$$

$$f(I) = ((C_1^{j1} C_2^{j2} \dots C_n^{jn} - (1/K)(C_1^{I1} C_2^{I2} \dots C_m^{Im})) / r)^{1/q} \quad \dots(3.2)$$

en donde:

$$k'_j = k_j / (k_1)^{1/q} \quad j=3, \dots, n+m+2$$

$K = k_1 / k_2$ , es la constante de equilibrio global la cual puede evaluarse independientemente ya sea en forma experimental o por la aplicación de leyes termodinámicas y datos existentes en bibliografía.

El lado derecho de la ecuación (3.1) puede calcularse con los datos experimentales, por lo que se transforma el modelo a un modelo más simple representado por el lado izquierdo de la misma. La estimación de parámetros, se realiza mediante la aplicación de técnicas convencionales para modelos de parámetros lineales.

Si los exponentes de las concentraciones son todos iguales a uno, el modelo será lineal tanto en sus parámetros como en sus variables independientes, tal como se presenta en la siguiente ecuación:

$$(1+k'_3 C_1 + \dots + k'_{n+2} C_n + k'_{n+3} C'_1 + \dots + k'_{n+m+2} C'_m) = f(I) \quad \dots(3.3)$$

$f(I)$  será de la misma forma que en la expresión (3.1); un análisis de regresión lineal permitirá la estimación de los parámetros.

Si  $Y(I)$  es el valor experimental de  $Y$ ,  $\eta(I)$  el valor calculado para la misma  $Y$  y  $X(I)$  los valores de las variables independientes para cada  $I$  ( $I=1, \dots, n$ ) en las  $n$  corridas experimentales, entonces :

$\eta(I)$  será función de  $X(I)$  y de los parámetros; para cada valor  $B = (k_1, k_2, \dots)$  de estos últimos, se obtendrá una función  $\eta(I) = \eta(X(I), B)$  la cual proporciona un valor calculado de  $Y(I)$ , para  $I = 1, \dots, n$ .

Si se desarrolla todo el conjunto de funciones  $\eta(I)$  por variar los valores de los parámetros en cada  $I$ , se generará un Subespacio Vectorial, que contendrá a la función  $\eta(X(I), B)$  que mejor represente a los valores de  $Y(I)$ .

Defínase a  $d(I)$  como el vector que representa al error de ajuste puntual del modelo. El concepto de mínimos cuadrados, minimiza la distancia  $d(I) = Y(I) - \eta(X(I), B)$  del vector  $Y(I)$  al Subespacio Vectorial  $\eta(I)$ .

Esquemáticamente se puede representar como :

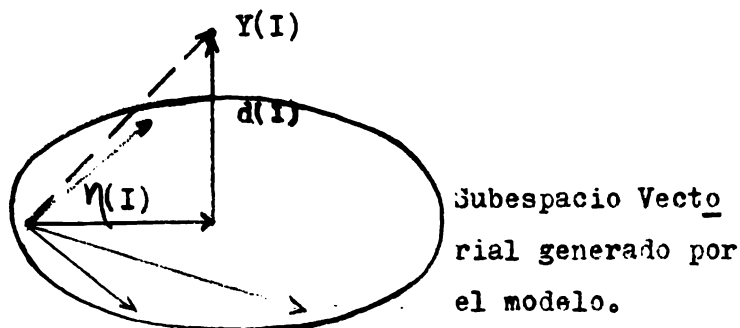


Fig. 3.1

Si los puntos  $Y(I)$  son modificados por interacción de las variables independientes, se estarán modificando totalmente tanto los puntos externos como el Subespacio generado por los vectores  $\eta(I)$  los cuales son modificados de su forma original, esto implica que los valores de los parámetros que minimicen la distancia para este caso, no necesariamente tienen que ser iguales a los del modelo original.

Considérese el siguiente ejemplo:

Sea el modelo de velocidad de reacción:

$$r = k_1 C_1 / (1 + k_2 C_1 + k_3 C_2) \quad \dots (\text{modelo original cuya variable dependiente es } r)$$

Si se reorganiza esta expresión, se obtiene un modelo linealizado (ver ecs. 3.1 y 3.2) :

$$C_1 / r = (1 + k'_2 C_1 + k'_3 C_2)$$

La nueva variable dependiente es  $C_1 / r$   
 En las siguientes figuras se presentan estos  
 modelos en forma similar a la figura (3.1) :

Primer Caso .- Modelo original

$$\eta_1(I) = k_1 C_1(I) / (1 + k_2 C_1(I) + k_3 C_2(I))$$

$$I = 1, \dots, n$$

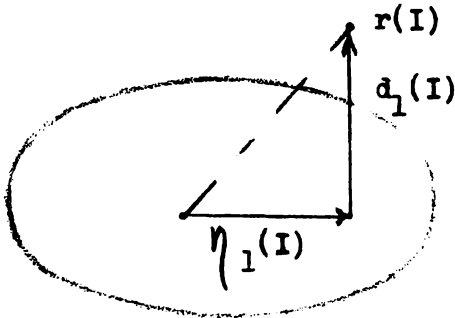


Fig. 3.2

Segundo caso .- Modelo linealizado

$$\eta_2(I) = (1 + k'_2 C_1(I) + k'_3 C_2(I))$$

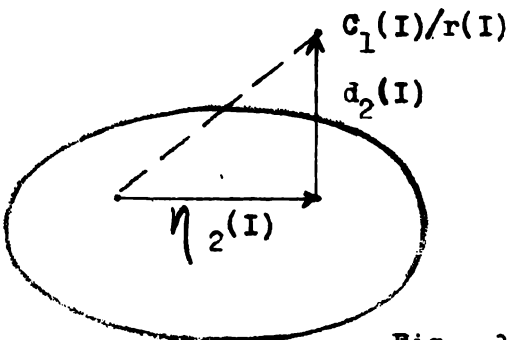


Fig. 3.3



Es evidente que el subespacio  $\eta_1(I)$ , está formado por funciones lineales y por funciones no lineales, en tanto que  $\eta_2(I)$  es ta generado exclusivamente por funciones lineales que no pertenecen a  $\eta_1(I)$ , siendo ambos subespacios diferentes y sin ninguna relación aparente. Esto impide concluir que la estimación de parámetros en ambos casos sea la misma.

Se ha demostrado en estudios realizados al respecto (ref.16), que la estimación de parámetros por técnicas lineales conduce a un resultado incorrecto por esa interacción de la variable dependiente con las variables independientes y el formalismo del análisis lineal no predice nada.

Lo anterior ha originado que los métodos de estimación de parámetros propuestos para estos sistemas, se basen en técnicas no lineales de ajustes de modelos, ya que éstas, no presentan el defecto de interacción de variables y analizan al modelo en su forma original.

A continuación se exponen las técnicas no lineales que se aplican comúnmente.

### 3.3.- Técnicas no lineales de estimación de parámetros :

Existen diversas técnicas no lineales (ref. 7, 15,16,17,20,29,33,34) que se aplican a modelos catalíticos, las cuales pueden clasificarse en las siguientes:

a).- Estimación de Parámetros por aplicación de mínimos cuadrados.

b).- Estimación de Parámetros por técnicas probabilísticas, esto básicamente se fundamenta en la aplicación de la Distribución de Probabilidad del error de ajuste y en el teorema de Bayes, las dos técnicas representativas son la del Máximo de Semejanza (MAXIMUM LIKELIHOOD) y la técnica BAYESIANA.

Las técnicas probabilísticas tienen la característica de requerir información a priori acerca del valor de los parámetros y de la distribución del error, por lo que fallan cuando hay mucho error experimental y cuando no se tiene ningún conocimiento acerca de los parámetros. Además, para modelos con parámetros no lineales, emplean un gran tiempo de procesamiento de datos, tal como ha sido demostrado en determinados trabajos realizados (ref. 7, 29) ; siendo más e-

ficaces las técnicas de Mínimos Cuadrados.

La aplicación de técnicas de mínimos cuadrados transforma el problema de estimación de parámetros en un problema de optimización, en el cual la función objetivo queda definida por la variancia de los resultados experimentales y calculados. Esto origina que la función objetivo se comporte como una función cuadrática cerca de la solución.

## CAPITULO IV

Descripción de las técnicas de optimización empleadas.

## 4.1.- Principio de Mínimos Cuadrados :

Sean :

$Y(I), I=1, \dots, n$  los  $n$  valores observados de la variable  $Y$ .

$X(I) = (x_{1I}, x_{2I}, \dots, x_{LI})$ ,  $I=1, \dots, n$ , los  $n$  valores de las  $L$  variables independientes del modelo.

$\eta(X(I), B)$  el modelo matemático, el cual hay que ajustar a los datos, con  $B=(B_1, B_2, \dots, B_m)$  para  $m$  parámetros indeterminados. Habrá un valor  $B=b$  para el vector de los parámetros tal que cumpla con la condición :

$$\text{Min } \phi = \sum_{I=1}^n (Y(I) - \eta(X(I), b))^2 \quad \dots(4.1)$$

donde  $Y(I) = \eta(X(I), b) + E(I)$

siendo  $E(I)$  el error puntual de ajuste.

La expresión (4.1) genera un problema de optimización, cuya función objetivo es la función  $\phi$ .

Este problema ha sido muy tratado en la literatura, algunas de las técnicas que han resultado eficientes (ref. 7) se exponen a continuación :

**I.- TECNICAS QUE NO EMPLEAN DERIVADAS :**

- 1.a.- Método de HOOKE Y JEEVES (Método de Búsqueda Directa)
- 1.b.- Método Simplex

**II.- TECNICAS QUE EMPLEAN DERIVADAS :**

- 2.a.- Linearización del modelo por expansión en series de Taylor: Método de Gauss-Seidel.
- 2.b.- Linearización de la función objetivo por expansión en series de Taylor :
  - 2.b.1.- Método del Gradiente
  - 2.b.2.- Método del Gradiente Conjugado

**III.- TECNICAS QUE COMBINAN LOS PROCEDIMIENTOS**

2.a Y 2.b :

- 3.a.- Método de Marquardt
- 3.b.- Método de la Espiral

**IV.- LINEARIZACION DE LA DERIVADA DE LA FUNCION**

**OBJETIVO : Método de Powell (1972)**

Todos estos métodos son iterativos y exigen la selección adecuada de un conjunto de valores iniciales para los parámetros, a partir de los cuales se inicia el proceso de cálculo. Una mala elección de estos valores puede conducir a una divergencia del método, de

igual manera que puede orientarse hacia un mínimo local menos adecuado, por lo cual será necesario probar diferentes valores iniciales para obtener una estimación final de los parámetros. Este nuevo problema de selección de puntos de arranques, será analizado conjuntamente con la eficiencia de cada técnica desarrollada.

#### 4.2.- DESCRIPCION DE LAS TECNICAS DE OPTIMIZACION EMPLEADAS :

##### 4.2.1.- Técnicas que no emplean derivadas :

##### a).- Método de Hooke y Jeeves (ref. 21)

Consta de dos movimientos básicos:

lo.- Un movimiento exploratorio a partir de un punto base, el cual consiste en modificar independientemente el valor inicial de cada parámetro  $b_j$ , por un incremento  $\Delta b_j$ ; este movimiento es individual para cada uno de ellos, manteniendo fijos a los otros en sus valores del punto base; si en este proceso, se obtiene un menor valor para la función objetivo, comparado con el valor en el punto base, la modificación para el parámetro analizado procede, creándose un nuevo punto base para reiniciar el movimiento con cada uno de los parámetros restantes; si el valor de la función objetivo es mayor con respecto a

su valor en el punto base, el cambio no procede continuando inmodificable el valor inicial del parámetro  $b_j$ , por lo que, se explora en la dirección contraria decrementando el valor de dicho parámetro por  $-\Delta b_j$ , se compara nuevamente el valor de la función objetivo, si es menor al del punto base, el cambio procede y se inicia el movimiento con los otros parámetros; de otra manera, se regresa al punto inicial y se analizan los parámetros restantes. El movimiento exploratorio terminará cuando todos los parámetros hayan sido investigados, al final de este movimiento se habrá encontrado una dirección de búsqueda.

#### 2o.- Movimiento Patrón:

Cuando una dirección de búsqueda ha sido determinada, se inicia un movimiento direccional acelerante, el cual consiste en un movimiento en la dirección ya determinada en el paso anterior modificando el tamaño de paso el cual puede calcularse por una búsqueda en la línea a partir de la expresión:

$$B(h) = B_0 + h \Delta B$$

en donde  $B_0$  es el conjunto de valores iniciales de los parámetros,  $h$  el tamaño de paso,  $B(h)$  será el nuevo punto encontrado de-

pendiendo de  $h$ ,  $\Delta B$  representa a los incrementos evaluados en el movimiento exploratorio.

Cuando un incremento seleccionado en el movimiento exploratorio ya no conduce a una modificación del punto base, el tamaño del incremento es disminuído y reiniciado el movimiento exploratorio. Este proceso terminará cuando en los parámetros ya no se verifique un cambio apreciable.

Desventajas del método:

1o.- Requiere la selección del tamaño de paso (incrementos) en la fase exploratoria.

2o.- No garantiza la convergencia.

b).- Método Simplex (ref. 6,7)

Operando en el espacio vectorial de los parámetros, se crea un simplex el cual es una figura geométrica con  $n+1$  vértices, en donde  $n$  es el número de parámetros a estimar. En cada vértice del simplex, se evalúa la función objetivo y se procede a alejarse del vértice que represente un mayor valor para la misma. El alejamiento se lleva a cabo mediante una etapa de reflexión a través del centroide del simplex, generándose un vértice en el punto reflejado, si la función objetivo en este punto es menor que en el vértice anterior, se procede a efectuar una expansión del punto en la dirección de reflexión para alejarse más del vértice original; se evalúa nuevamen-



te a la función en este segundo vértice obtenido de la expansión, si es menor que en el vértice de reflexión, se procede a sustituir el vértice original por este segundo vértice, de otra manera, se sustituye el vértice original por el de reflexión. Si el paso de reflexión no es exitoso, entonces se procede a hacer una contracción del punto reflejado hacia el vértice original, se evalúa a la función objetivo en este punto y se compara, si es menor a la del original, se sustituirá el vértice original por el de contracción, de otro modo se procederá a modificar el simplex inicial considerando al vértice que represente un menor valor para la función objetivo.

El simplex se genera inicialmente con distancias iguales entre los vértices, es decir se forma un cuerpo geométrico regular a partir de el vector base.

Desventajas del método:

- a).- requiere la selección de la distancia entre los vértices, para el simplex inicial.
- b).- Selección del tamaño de paso en cada etapa respectiva: Reflexión, Expansión, Contracción.

Esquemáticamente puede representarse de la siguiente manera:

Considérese nuevamente un espacio de dos dimensiones, habrán tres vértices, supóngase que el vér

que uno represente un mayor valor de la función objetivo con respecto a los otros dos :

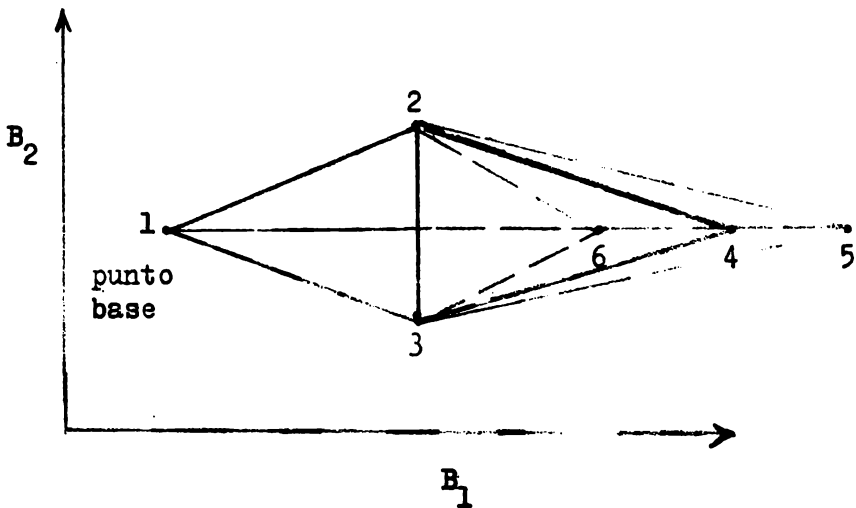


Fig. 4.2

Vértices generados:

vértice 4 ..... en la etapa de reflexión

vértice 5 .....después de la reflexión una exp  
an  
sión( si la reflexión es exitosa).

vértice 6 .....después de la reflexión una con  
trac  
ción( si falla la reflexión).

#### 4.2.2.- METODOS QUE EMPLEAN DERIVADAS

Los dos métodos anteriores son de aplicación general y no requieren información acerca de la forma de la función objetivo, esa es la diferencia fundamental con respecto a los métodos que emplean derivadas en los cuales, el proceso de búsqueda del mínimo ya es orientado por la forma de la función objetivo mediante el empleo de sus derivadas.

Algunos de los métodos que se expondrán, de hecho, han surgido como una consecuencia de la aplicación de mínimos cuadrados en estimación de parámetros.

Para todo el desarrollo siguiente, defínase a la función objetivo como: La suma residual de cuadrados entre los valores experimentales y los valores calculados de  $Y$  :

$$FI = \sum_{I=1}^n (Y(I) - \eta(X(I), B))^2 \quad \dots(4.2.2.1)$$

La condición necesaria para un valor mínimo, establece que: La derivada de la función objetivo con respecto a cada parámetro debe ser igual a cero :

$$\partial FI / \partial B_j = 0 \quad \dots(4.2.2.2)$$

A esta condición se hará referencia durante la exposición de cada método descrito.

## 4.2.2.a

## LINEARIZACION DEL MODELO POR EXPANSION EN SERIES

DE TAYLOR :

Método de Gauss-Seidel (ref. 7)

El modelo linearizado es :

$$\eta(X(I), B) = \eta(X(I), B_0) + \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial \eta(X(I), B)}{\partial B_j} \right)_{B_j=B_{j0}} dB_j$$

....(4.2.2.3)

Sustituyendo el modelo linearizado en la función objetivo y aplicando la condición del mínimo, se obtiene :

$$\sum_{I=1}^m \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial \eta(X(I), B)}{\partial B_j} \right)_{B_j=B_{j0}} \left( \frac{\partial \eta(X(I), B)}{\partial B_k} \right)_{B_k=B_{k0}} dB_j = E_0$$

.....(4.2.2.4)

$$\text{con } E_0 = \sum_{I=1}^m (Y(I) - \eta(X(I), B)) \left( \frac{\partial \eta(X(I), B)}{\partial B_k} \right)_{B_k=B_{k0}}$$

para  $k = 1, \dots, m$  (  $m$  parámetros)

Este sistema puede ser expresado en forma matricial, en donde cada elemento de la matriz del miembro izquierdo, será :

$$\left( \frac{\partial \eta(X(I), B)}{\partial B_j} \right)_{B_j=B_{j0}} \left( \frac{\partial \eta(X(I), B)}{\partial B_k} \right)_{B_k=B_{k0}} dB_j \quad \dots(4.2.2.5)$$

Estos elementos pueden ser identificados como los elementos de la siguiente matriz:

$$A \, dB = J \, J^T \, dB \quad \dots (4.2.2.6)$$

en donde  $J$  es la matriz asociada al jacobiano de  $\eta(X(I), B)$  y  $dB$  es la matriz  $(dB_1, dB_2, \dots, dB_m)^T$ ,

en forma de incrementos será  $\Delta B = (\Delta B_1, \Delta B_2, \dots, \Delta B_m)^T$ ; si se define a  $Z(k)$  como :

$$Z(k) = \sum_{I=1}^n (Y(I) - \eta(X(I), B)) \left( \frac{\partial \eta(X(I), B)}{\partial B_k} \right)_{B_k = B_{k0}}$$

y a la matriz  $Z = (Z(1), Z(2), \dots, Z(m))^T$ , entonces al sistema de ecuaciones (4.2.2.4) se puede representar por la ecuación matricial:

$$A \, \Delta B = Z \quad \dots (4.2.2.7)$$

en donde:

$$\Delta B = A^{-1} Z \quad \dots (4.2.2.8)$$

La expresión (4.2.2.8) dá los incrementos para el vector  $B$  en dirección supuesta hacia el mínimo. El algoritmo está representado por dicha expresión, iniciándose en un punto  $B_0$  la secuencia de cálculo, se determina el valor del incremento  $\Delta B$  en un proceso iterativo hasta cumplir con un criterio de convergencia.

La matriz  $A$  es una matriz simétrica lo que le dá característica de convergencia cuadrática.

Si los valores obtenidos para los parámetros quedan dentro de la región de linearización del modelo, se obtendrá un cambio favorable para estos, de otra manera el movimiento no será exitoso.

Lo importante de este método es que genera una dirección de búsqueda para el mínimo; el tamaño de paso puede ser elegido mediante alguna estrategia para lograr un menor valor de la función objetivo que en el punto de arranque, en este trabajo la estrategia de selección del tamaño de paso, consistirá en una búsqueda en la línea combinada en caso necesario con una interpolación cuadrática.

La limitación principal de este método es que converge lentamente para un punto situado lejos de un mínimo, o bien, puede divergir; siendo de convergencia rápida en puntos cercanos al mismo.

## 4.2.2.b LINEARIZACION DE LA FUNCION OBJETIVO

- (ref. 6,22) -

Estos métodos están representados por la familia de métodos que emplean el gradiente de la función (pasos descendentes).

## 4.2.2.b.1

## METODO DEL GRADIENTE

Linearizando a FI por expansión en series de Taylor con respecto a B :

$$FI = \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial FI}{\partial B_j} \right)_{B_{j0}} \Delta B_j + FI_0 \dots\dots(4.2.2.9)$$

$$FI_0 = \sum_{I=1}^n (Y(I) - \eta(X(I), B_0))^2 \dots\dots(4.2.2.10)$$

Derivando a la ecuación (4.2.2.9) con respecto a  $B_k$ ,  $k=1, \dots, m$ :

$$\partial FI / \partial B_k = (\partial FI / \partial B_k)_{B_{k0}} \dots\dots(4.2.2.11)$$

esta expresión representa a un escalar.

Si se define al conjunto de vectores unitarios  $\delta_k$  como:

$$\delta_k = \Delta B_k / \|\Delta B_k\| \dots\dots(4.2.2.12)$$

haciendo el producto escalar entre (4.2.2.11) y (4.2.2.12) y sumando para todos los valores de k:

$$\sum_{k=1}^m \delta_k (\partial FI / \partial B_k) = \sum_{k=1}^m (\partial FI / \partial B_k)_{B_{k0}} \Delta B_k / \|\Delta B_k\| \dots\dots(4.2.2.13)$$

La ecuación (4.2.2.13) puede identificarse como el gradiente de la función  $PI: \nabla PI$ ; el gradiente será un vector perpendicular a la superficie de  $PI$  en el espacio generado por los parámetros, en dirección al máximo incremento de dicha función  $PI$ ; la dirección contraria al gradiente será un vector en dirección de pasos descendentes (dirección hacia un valor extremo de la función). Siendo posible de esta manera, encontrar una dirección de búsqueda; el tamaño de paso se determina como en el caso anterior.

Aplicando la condición del mínimo a la función  $PI$  linearizada se obtendrá:

$$\left( \frac{\partial PI}{\partial R_k} \right)_{R_{k0}} = 0 \quad \dots \quad (4.2.2.14)$$

esta expresión implica que las componentes del gradiente en la vecindad del mínimo, tienden a cero. Esto le da propiedades contrarias al método de Gauss: Convergirá rápidamente de puntos alejados de un mínimo, pero pierde esa propiedad conforme se acerca a él, e incluso puede quedar oscilando.

Si se combina el método del gradiente con el de Gauss para aprovechar únicamente sus buenas propiedades, se obtendrá uno que poseerá propiedades de convergencia para puntos cercanos y lejanos a la solución ( ver sección 4.2.3)

4.2.2.b.2

METODO DEL GRADIENTE CONJUGADO



Este método también emplea el gradiente de la función, por eso se incluye en esta clasificación.

Si se expande a FI en series de Taylor en torno a un punto h, el cual representa a un mínimo de esta función, se obtiene:

$$FI = FI_h + \nabla FI \Delta B + \frac{1}{2} \Delta B^T A \Delta B + \epsilon(0) \dots (4.2.2.15)$$

$$FI_h = \sum_{I=1}^n (Y(I) - \eta(X(I), h))^2$$

$\nabla FI$  es el gradiente de la función

$\Delta B = B - h$ , la matriz de incrementos de B.

A es la matriz de segundas derivadas parciales de FI con respecto a B.

$\epsilon(0)$  son los términos de mayor orden en la expansión en series de Taylor, los cuales tienden a cero.

El gradiente de la función, cerca de un mínimo, se aproxima a cero y la expresión (4.2.2.15) se simplifica a :

$$FI = FI_h + \frac{1}{2} \Delta B^T A \Delta B \dots (4.2.2.16)$$

siendo la matriz A, la que genera la dirección de búsqueda.

Cerca del mínimo, el gradiente puede tomarse como:  $A \Delta B$ , lejos de éste, se usará el gradiente verdadero.

Este proceso combinado evitará que el método oscile cerca de la solución.

Este método se caracteriza también porque emplea direcciones conjugadas.

Si  $k_1$  y  $k_2$  identifican los ciclos iterativos,  $B_{k_1}$  será la dirección obtenida en la iteración  $k_1$  y  $B_{k_2}$  la dirección obtenida en la iteración  $k_2$ .

Si  $B_{k_1}^T A B_{k_2} = 0$  para  $k_1 \neq k_2$ , se dice que las direcciones  $B_{k_1}$  y  $B_{k_2}$  son  $A$ -conjugadas. Se ha demostrado (ref.22) que usando estas direcciones para una función cuadrática, siempre se obtendrá un mínimo en  $m$  iteraciones (donde  $m$  es el número de parámetros a estimar); para una función no cuadrática será un método iterativo.

Algoritmo

- 1).- Se inicia la secuencia de cálculo con  $\Delta B_0 = -\nabla F_1$ .
- 2).- Se obtiene  $B = B_0 + \Delta B_0$ .
- 3).- Se calculan los elementos de  $A$  en el punto  $B$ .
- 4).- Se resuelve el sistema

$$\Delta B_0^T A \Delta B = 0$$

para evaluar los nuevos incrementos  $\Delta B$ .

- 5).- Se repite el paso 3 y el paso 4 hasta cumplir con algún criterio de convergencia.

### 4.2.3 .- METODOS COMBINADOS

#### 4.2.3.a .- Método de Marquardt (ref. 23)

Marquardt probó para muchos casos que la dirección generada por el método de Gauss es casi or togonal a la dirección generada por el método de el gradiente, por lo cual sugirió que podía e-  
xistir una relación entre ambos, esto lo condujo a proponer su método representado por la siguien te ecuación:

$$(A + \lambda I) \Delta B = Z, \text{ para } \lambda \geq 0 \quad \dots(4.2.3.1)$$

en donde las matrices A,  $\Delta B$ , Z son las mismas que se definieron en el método de Gauss ( $A \Delta B = Z$ ), I es la matriz idéntica.

La ventaja que presenta sobre el método de Gauss es que condiciona a la matriz A cuando está mal condicionada, casos en los cuales el método de Gauss no funciona. Además al adicionarle la matriz diagonal  $\lambda I$ , se modifica la dirección de bús queda.

dependiendo del valor de  $\lambda$ , se obtendrán diferen-  
tes direcciones; si  $\lambda = 0$  se reduce al método de Gauss, conforme crece empieza a dominar la direc ción del vector Z, esto es debido a que predomina r á la matriz  $\lambda I$  sobre la matriz A. Si crece de-

masiado llegará un momento en que la dirección obtenida será la misma que la del vector  $Z$  el cual tiene la misma dirección que  $-\nabla F$ , así, este método generará direcciones intermedias al método de Gauss y a la del método del gradiente :

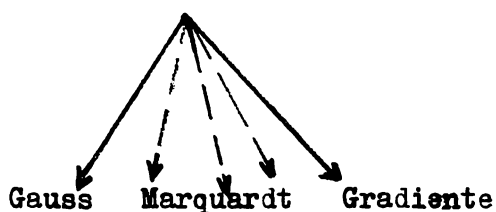


Fig. 4.2.3.1

El tamaño de paso en éste método está determinado también directamente por el valor de  $\lambda$ .

#### 4.2.3.b.- Método de la Espiral (ref. 26)

Este método sugiere una búsqueda en el plano generado por la dirección del método de Gauss y la del Gradiente, pero esta búsqueda se hace mediante una Espiral trazada en dicho plano.

La idea básica del método es la suposición de que un valor menor para la función puede ser siempre encontrada en el plano antes mencionado.

En la siguiente figura se representa a la Espiral trazada sobre el plano:

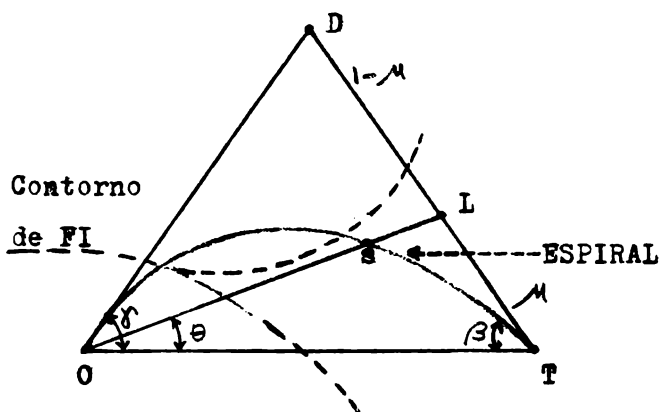


Fig. 4.2.3.2

O: Es el punto base; T es un punto generado por el método de Gauss; D es el punto generado por el método del Gradiente, eligiéndose este último de tal manera que las distancias OT y OD sean iguales. el ángulo arbitrario  $\beta$  se toma igual a  $\pi/2$  y la variable iterativa  $\alpha$  la cual genera los puntos a ser investigados, inicialmente se le dá el valor de  $\alpha = 0.1$ .

El método del gradiente indica que la función debe decrecer a lo largo de la línea OD, el método de Gauss predice una reducción de la misma sobre OT, siendo razonable suponer que la función puede reducirse sobre el área OTD.

Los contornos de la superficie de la función objetivo están representados en la figura anterior por las líneas punteadas.

La estrategia a seguir será alejarse del punto inicial lo más posible, pero el número de evaluaciones en la superficie de mínimos cuadrados deben ser las menos posibles; esto indica que el primer punto encontrado que dé una menor función sustituirá al inicial. Las iteraciones se inician en el punto generado por el método de Gauss, si éste no es exitoso, la función quizá tenga la forma de alguna de las dos curvas presentadas en la figura, lo que significaría que puede ser interceptada por la espiral la cual se va alejando del punto inicial llegando tangencialmente a la dirección del Gradiente.

La ecuación propuesta para la espiral es:

$$r = r_0 (1 - \theta \cos \beta - (1 - \gamma \cos \beta) (\theta / \gamma)^2) \dots (4.2.3.2)$$

$r$  representa a la distancia OS (referida a la Fig.4.2.3.2),  $r_0$  a la distancia OT, los ángulos son los mostrados en la figura.

La secuencia de puntos a ser investigados sobre la Espiral, serán calculados de una serie de puntos  $L$  generados sobre la línea TD de forma tal, que  $L$  divida a esta línea en la relación  $\mathcal{M}:(1-\mathcal{M})$ .

Conforme el valor de  $\mathcal{M}$  se aproxima a uno, la dirección de búsqueda se aproxima a la dirección del gradiente de la función; con el fin de que los puntos investigados estén muy próximos en puntos cercanos a la dirección del gradiente, se utiliza la siguiente fórmula de recurrencia para evaluar los valores de  $\mathcal{M}$ :

$$\mathcal{M}_{n+1} = 2\mathcal{M}_n / (1 + \mathcal{M}_n) \dots(4.2.3.3)$$

Por análisis trigonométrico se obtiene:

$$\tan \theta = \mathcal{M} \operatorname{Sen} \gamma / (1 - \mathcal{M} + \mathcal{M} \operatorname{Cos} \gamma) \dots(4.2.3.4)$$

$$\mathcal{F} = r_0 \mathcal{M} \operatorname{Sen} \gamma / \operatorname{Sen} \theta \dots\dots\dots(4.2.3.5)$$

en donde  $\mathcal{F}$  y  $\theta$  son las coordenadas del punto  $L$ .

Las coordenadas del nuevo punto referidas al origen  $O$  en el espacio generado por los parámetros serán:

$$s = (r/\mathcal{F})(\mathcal{M}d + (1 - \mathcal{M})t) \dots(4.2.3.6)$$

$d$  y  $t$  son los vectores generados por el método del gradiente y el método de Gauss respectivamente, "s" es el nuevo punto de búsqueda.

La ecuación (4.2.3.6) representa el algoritmo del método de la Espiral, presentando la ventaja so-

bre el método de Marquardt de que el nuevo vector "s" es generado por una suma de vectores (d y t), en tanto que, en el método de Marquardt, el nuevo vector de búsqueda siempre se genera por inversión de la matriz  $(A + \lambda I)$ .

Lo anterior implica que el método de la Espiral consume un menor tiempo de proceso que el método de Marquardt; además las nuevas direcciones se evalúan como una función peso de las dos direcciones extremas (Gauss y Gradiente).

Si la matriz  $A$  está mal condicionada, se le adiciona una matriz diagonal  $\lambda I$  para generar el vector inicial "t".

#### 4.2.4 .-

LINEARIZACION DE LA DERIVADA DE LA FUNCION OBJETIVO (ref. 24) :

La derivada de la función objetivo puede ser linearizada por expansión en series de Taylor:

$$\frac{\partial FI}{\partial B_k} = \left( \frac{\partial FI}{\partial B_k} \right)_{B_0} + \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial}{\partial B_j} \left( \frac{\partial FI}{\partial B_k} \right) \right)_{B_0} \Delta B_j$$

.....(4.2.4.1)

Habrá un valor para los incrementos de B tales que, cumplan con la condición del mínimo  $(\partial FI / \partial B_k = 0)$ . Esto genera un sistema de m ecuaciones algebraicas lineales con m incógnitas (incremento de los parámetros



tros,  $j=1, \dots, m$ ) representado por el lado derecho de la expresión 4.2.2.1 .

El método de Powell está desarrollado para sistemas en los cuales, tanto las variables independientes como la dependiente tengan caracteres aleatorios, en los que habrá un error de ajuste para las variables independientes y un error de ajuste para la variable dependiente, se minimiza la suma de ambos errores; cuando las variables independientes no se les considera características aleatorias, sus error de ajuste será igual a cero.

En la siguiente sección, se aplicarán estas técnicas descritas, para seleccionar la que funcione mejor para los modelos catalíticos heterogéneos.

## CAPITULO V

## SELECCION DE LA TECNICA APROPIADA PARA LA ESTIMACION DE PARAMETROS EN MODELOS CATALITICOS NO HOMOGENEOS :

## 5.1.- Hipótesis sobre los métodos de Estimación con respecto al modelo:

La hipótesis que se plantea es : Dada una forma bien definida de la expresión de velocidad de reacción global para sistemas heterogéneos, puede existir un método de estimación de parámetros que sea más eficiente que otros.

Para demostrar esta hipótesis, se planeó una serie de pruebas para muy diferentes modelos con el fin de poder definir y seleccionar un método; tomando como criterios de selección: La rapidez de convergencia y el valor mínimo obtenido para la función objetivo.

Se pueden presentar diferentes problemas para cada método que quizá dificulte la convergencia del mismo, problemas específicos derivados de la forma del modelo.

Un factor muy importante es que cada método dará un resultado diferente cuando el modelo no represente adecuadamente los datos ( también dependerá esta respuesta de las características convexas de la función ) , especialmente en estos casos de pruebas de datos experimentales los cuales tienen una gran naturaleza a-

lestoria; cómo se comporte cada método, será función exclusiva de su mecanismo. Además cada uno dará una cierta respuesta dependiendo del punto de arranque inicial que lo hará más efectivo o menos con respecto a los otros.

## 5.2 .-

### IMPLEMENTACION DE LOS DIVERSOS METODOS :

Las subrutinas de los diferente métodos , fueron elaboradas en forma integra a excepción de la del método del Gradiente Conjugado la cual se obtuvo de la referencia 32 .

Se pasó por un largo período de pruebas y correcciones con funciones simples y algunas complicadas, generándose valores para la variable dependiente a partir del modelo para valores determinados de las variables independientes, considerando una desviación estándar igual a cero.

## 5.3.-

### PRUEBAS REALIZADAS :

Habiendo comprobado el funcionamiento correcto de todos los métodos, se inició el estudio con pruebas preliminares, una de

las cuales fué realizada sobre el modelo si  
guiente:

$$Y(I) = (b_1 X_1(I) X_2(I)) / (1 + b_2 X_1(I) + b_3 X_2(I))$$

.....(5.3.1)

se le dió valores a los parámetros:

$$b_1 = 20.$$

$$b_2 = 3.$$

$$b_3 = 11.$$

Se consideró una desviación de los datos de un 5% para tener valores como si fuésen pro  
venientes de datos experimentales, con el co  
nocimiento de que los datos, aún así, se com  
portarían adecuadamente, es decir estarían  
dentro de una franja uniforme de desviación.

Al aplicar los métodos de estimación, los re  
sultados comparativos fueron los siguientes:

TABLA 5.3.1

METODO	ERROR DE LA ESTIMA $(\frac{b_{\text{real}} - b_{\text{estimado}}}{b_{\text{real}}})$	NO. DE <u>ITE</u> RACIONES.
MARQUARDT	.035	4
GAUSS-SEIDEL	.035	4
ESPIRAL	.035	2

**TABLA 5.3.1 (continuación)**

<b>METODO</b>	<b>ERROR DE LA ESTIMA</b>	<b>NO. DE ITE_ RACIONES.</b>
GRADIENTE CONJUGADO	.035	6
GRADIENTE	.043	30
SIMPLEX	.05	39
BUSQUEDA DIRECTA	.047	65

El punto de arranque fué:

$$b_1 = 10.$$

$$b_2 = 0.$$

$$b_3 = 4.$$

En estos resultados preliminares ya hay una diferencia para las diversas técnicas en cuanto al número de iteraciones empleadas por cada una para llegar a la solución; todas las técnicas convergen pero debe tomarse en cuenta que el modelo representa bién a los datos (ya que de él se derivaron estos últimos).

Con estos resultados muy positivos (ya que se verificó nuevamente el funcionamiento de los métodos) se procedió a analizar casos reales de estimación de parámetros los cuales se describen a continuación:

Nota: Se exponen únicamente algunos de los casos de todos los que fueron analizados

### CASO 1.-

Mezaki estudió la oxidación de metano sobre un catalizador de Aluminio-Paladio a una at mósfera de presión ( ref. 14). Considerando que una molécula de metano gaseoso reacciona con una molécula de oxígeno adsorbido pa ra producir dióxido de carbono adsorbido y agua.

Formuló el siguiente modelo :

$$r = \frac{k_1 k_o p_m p_o^2}{(1+k_o^{1/2} p_o + k_{co} p_{co} + k_w p_w)^3} \dots\dots(5.3.2)$$

$k_o, k_{co}, k_w, k_1$  : Son las constantes de adsorción para el oxígeno, el dióxido de carbono, para el agua y la constante cinética respectivamente.

$p_o, p_{co}, p_w$ : Son las presiones parciales para oxígeno, dióxido de carbono y agua respectivamente.

En las tablas que se presenten incluirá un renglón denominado "INICIAL" para indicar el punto de arranque en el proceso iterativo, los encabezados de las columnas serán los paráme-

tros a estimar y la función objetivo FI (suma residual de cuadrados).

En la tabla 5.3.2 se presentan los resultados obtenidos de la estimación de parámetros para este modelo.

Como punto de arranque se tomó el conjunto de valores obtenidos de resolver el modelo linealizado por transformaciones algebraicas:

$$\frac{1 + k_o^{1/2} p_o + k_{co} p_{co} + k_w p_w}{(k_1 k_o)^{1/3}} = (p_m p_o^2 / r)^{1/3} \dots (5.3.2)$$

TABLA 5.3.2

METODO	$k_1$ (mol/g. cat.hr. atm )	$k_o$ atm <sup>-2</sup>	$k_{co}$ atm <sup>-1</sup>	$k_w$ atm <sup>-1</sup>	FI	ITERACIONES
INICIAL	98770	50630	122	-17	$7.17 \times 10^{-6}$	
B.DIRECTA	110580	30206.3	50.72	59.2	$7.181 \times 10^{-8}$	300
SIMPLEX	"	"	"	"	"	60
GRADIENTE	119589.7	30206.	50.	60.	$3.5 \times 10^{-10}$	350
GRAD.CONJ.	119800	30000	50	60	$1.12 \times 10^{-10}$	35
GAUSS	"	"	"	"	"	28
MARQUARDT	"	"	"	"	"	19
ESPIRAL	"	"	"	"	"	9
POWELL	"	"	"	"	"	4

En este caso el punto de arranque para la mayoría de los métodos fué bueno, se probaron otros puntos de arranques entre ellos el punto (0,0,0,0) obteniéndose valores mayores para la función objetivo. También resalta el hecho del error que se hubiese cometido de considerar como bueno el análisis lineal, ya que conduciría a deshechar un modelo que quizá fué aceptable (esto se menciona por el parámetro de valor negativo estimado por el análisis de regresión lineal).

#### CASO 2.-

Con los resultados anteriores, se procedió a analizar profundamente el sistema reaccionante para la reducción catalítica del Oxido Nítrico con Hidrógeno, para obtener Nitrógeno y Agua, trabajo experimental desarrollado por Aya y Peters (ref. 11) empleando un catalizador compuesto por una mezcla de Cobre- Zinc-Cromo.

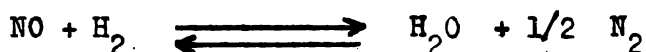
Se eligió este sistema porque se encontró completo en cuanto a datos experimentales, además presentan una gran correlación y constituyen en cierta forma un sistema excelente para probar la eficiencia de las diversas técnicas cuando los modelos son dudosos de que representen los datos. Se tomará este sistema como núcleo de este trabajo, por lo cual será descrito ampliamente.



Se dispuso de datos a tres temperaturas distintas: a 375, 400, 425 °C .

Los tres juegos de datos fueron analizados por separado, lo que originó tres pruebas diferentes para cada método.

Reacción :



Los investigadores de esta reacción, probaron el efecto de la presión parcial del nitrógeno sobre la velocidad de reacción encontrándolo despreciable, por lo que supusieron que el nitrógeno no se encontraba adsorbido en la superficie catalítica, al mismo tiempo que concluían que la reacción era prácticamente irreversible.

Los modelos propuestos fueron los siguientes:

1.- Reacción del NO adsorbido con una molécula de Hidrógeno en fase gaseosa; este mecanismo , queda representado por la expresión de velocidad :

$$r = \frac{k k_{\text{no}} p_{\text{no}} p_{\text{h}}}{(1+k_{\text{no}} p_{\text{no}} + k_{\text{h}} p_{\text{h}})} \quad \dots\dots(5.3.3)$$

los subíndices "no" se refieren al Oxido Nítrico y "h" para el Hidrógeno.

2.- Reacción entre una molécula de Hidrógeno adsorbido y una molécula de Oxido Nítrico en fase gaseosa:

$$r = \frac{k k_h p_h p_{no}}{(1 + k_{no} p_{no} + k_h p_h)} \quad \dots(5.3.4)$$

Para el efecto de este estudio, ambos modelos 1 y 2 serán considerados como el mismo modelo, por lo cual los parámetros serán estimados en forma general, tomando al producto de las constantes del numerador como un sólo parámetro, dicho parámetro será un factor discriminatorio entre ambos modelos.

3.- Reacción entre una molécula adsorbida de NO y una molécula adsorbida de H<sub>2</sub>, el modelo correspondiente es el siguiente :

$$r = \frac{k_1 k_h k_{no} p_h p_{no}}{(1 + k_{no} p_{no} + k_h p_h)} \quad \dots\dots 5.3.5$$

4.- La estimación de parámetros lo hicieron en forma lineal y los resultados obtenidos para éstos, los indujo a pensar en un modelo empírico el cual

tiene la forma:

$$r = \frac{A p_{no} p_h}{(B p_{no} + C p_h - 1)} \dots (5.3.6)$$

en donde las constantes A, B, C, ya no tienen un significado físico.

En la siguiente tabla se presentan los resultados experimentales tomados de la referencia.

TABLA 5.3.3

$p_h$ atm.	$p_{no}$ atm.	$r \times 10^5 \frac{\text{moles}}{\text{(g. de cat. min.)}}$
	T= 375 °C	
.00922	.05	1.6
.0136	.05	2.56
.0197	.05	3.27
.028	.05	3.64
.0291	.05	3.48
.0389	.05	4.46
.0485	.05	4.75
.05	.00918	1.47
.05	.0184	2.48
.05	.0298	3.45
.05	.0378	4.06
.05	.0491	4.75

TABLA 5.3.3 (continuación)

T = 400 °C

.00659	.05	2.52
.0113	.05	4.21
.0228	.05	5.41
.0311	.05	6.61
.0402	.05	6.86
.05	.05	8.79
.05	.01	3.64
.05	.0153	4.77
.05	.027	6.61
.05	.0361	7.94
.05	.0432	7.82

T = 425 °C

.00474	.05	5.02
.0136	.05	7.23
.029	.05	11.35
.04	.05	13.
.05	.05	13.91
.05	.0166	7.73
.05	.0269	9.29
.05	.0302	9.75
.05	.0387	11.89

Se aplicaron las técnicas de Estimación de Parámetros a los modelos 1,3,4 para diferentes puntos de arranques; los parámetros estimados fueron :B(1),B(2),B(3) , con B(1) como el producto de las constantes del numerador en cada modelo,B(2)=  $k_{m0}$ ,B(3)= $k_m$  . A continuación se presentan las tablas de resultados comparativos para los modelos propuestos:

I.1.- MODELO 3 ; T= 375 °C

a).- El primer punto base utilizado,fué el punto generado por análisis de regresión lineal del modelo original,linearizado por medio de transformaciones algebraicas .

TABLA 5.3.4

METODO	B(1)	B(2)	B(3)	PI x10 <sup>10</sup>	ITERACIONES
INICIAL	.13893	14.412	19.581	.27993	
GAUSS	.12663	13.187	18.488	.26152	5
B.DIRECTA	.13893	14.484	19.801	.26557	222
GRADIENTE	.13752	14.412	19.581	.26499	100
GRAD. CONJ.	.12663	13.187	18.488	.26152	14
MARQUARDT	.12663	13.187	18.488	.26152	5
SIMPLEX	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -
ESPIRAL	.12663	13.187	18.488	.26152	4
POWELL	.12663	13.187	18.488	.26152	2

El punto inicial se encontraba muy cerca del mínimo, si se observa la tabla anterior, se ve, el poco desplazamiento de los métodos que convirgieron al mínimo.

El método Simplex no funcionó aún cuando se modificaron sus constantes propias (Coef. de expansión, Coef. de contracción, Coef. de reflexión, y el valor de la distancia entre los vértices).

b).-En la siguiente tabla, los valores de los parámetros para el punto de arranque fueron calculados a partir de un análisis lineal de la ecuación resultante por mantener constante la presión parcial del Oxido Nítrico:

TABLA 5.3.5

METODO	B(1)	B(2)	B(3)	FI	ITERACIONES
INICIAL	1.3297	30.9	48.9	.63367E-7	
GAUSS	.06863	31.425	49.952	.10537E-7	25
B.DIRECTA	1.3258	73.920	82.485	.13188E-9	300
GRADIENTE	.43203	30.933	48.918	.13289E-9	350
MARQUARDT	al mismo punto del método de Gauss en 19 iteraciones				
GRAD.CONJUG.	Llega al mismo punto que el método del gradiente sin convergar.				
ESPIRAL	.12663	.13187E2	18.488	.26152E-10	10
POWELL	-.61838E7	-.34425E9	-.3761E9	.14688E-7	5

TABLA 5.3.5 (continuación)

METODO	B(1)	B(2)	B(3)	FI	ITERACIONES
SIMPLEX	.85	25.3	48.9	.125E-9	45

Se observa un comportamiento superior del método de la Espiral sobre los demás, obteniéndose con éste, el mismo valor de la función objetivo que el obtenido en la tabla 5.3.4

El método de Powell da una solución afuera de la región de aceptación. La influencia del valor de la función objetivo es fundamental para la discriminación de modelos, como podrá observarse en el siguiente Capítulo y deberá tenerse muy en cuenta en la comparación de los resultados para cada caso.

e).- Punto Inicial : (100,100,100)

TABLA 5.3.6

METODO	B(1)	B(2)	B(3)	FI	ITERACIONES
INICIAL	100	100	100	.33063E-4	
GAUSS	-.33796E11	.16319E12	.15443E12	.14688E-7	28
B.DIRECTA	6	172.281	187.52	.19198E-9	300
GRADIENTE	3.4637	140.09	136.56	.19250E-9	340
GRAD.CONJ.	"	"	"	"	39
MARQUARDT	Se obtiene el mismo punto que en el método de GAUSS en 17 iteraciones.				
SIMPLEX	147.14	243.89	191.81	.37042E-5	35
ESPIRAL	-.25452E8	.12291E9	.11631E9	.14688E-7	13
POWELL	-.34856E5	-.15668E5	-.16709E5	.4836 E-7	3

Con este punto de arranque se obtienen diferentes estimas de los parámetros por cada tipo de método. Los valores de la función objetivo en estos casos, son mayores que los obtenidos en los puntos de arranques anteriores.

Con este punto inicial, funcionan mejor los métodos de Búsqueda Directa y del Gradiente Conjugado, pero sus estimas no son comparables a las ya obtenidas.

d).- Punto inicial (0,0,0)

TABLA 5.3.7

METODO	B(1)	B(2)	B(3)	FI	ITERACIONES
INICIAL	0	0	0	.14688E-7	
GAUSS	no se mueve				
B.DIRECTA	.036029	2.9544	2.9183	.23494E-9	300
GRADIENTE	.022483	.40495E-4	.3E-4	.42805E-9	298
GRAD.CONJ.	"	"	"	"	31
MARQUARDT	"	"	"	"	298
SIMPLEX		no se mueve			
ESPIRAL	.12663	13.187	18.488	.26152E-10	20
POWELL	-.60438E-18	.53982E-5	.34805E6	.14688E-7	30

Se comporta mejor el método de la Espiral para este nuevo punto de arranque.



I.2 .- MODELO 3 ; T = 400 °C .  
a).-

Nuevamente se inicia la búsqueda con el punto generado por regresión lineal.

TABLA 5.3.8

METODO	B(1)	B(2)	B(3)	FI	ITERACIONES
INICIAL	4.216	-.11352E3	-.14369E3	.23445E-8	
GAUSS	no se mueve				
B.DIRECTA	4.2632	-.13123E3	-.13326E3	.19476E-8	300
GRADIENTE	.40359	-.11414E3	-.14328E3	.22044E-8	350
GRAD.CONJ.	"	"	"	"	99
MARQUARDT	"	"	"	"	39
ESPIRAL	"	"	"	"	"
SIMPLEX	no se mueve				
POWELL	-.87854E6	.15277E7	.15157E7	.42629E-7	30

El comportamiento del método de Powell se deba a que estaba adaptado para desplazarse a un punto en donde la derivada de la función objetivo fué cero.

En general el punto generado por el análisis de regresión lineal no es adecuado lo cual se demuestra con los siguientes resultados:

b).- Punto inicial (0,0,0)

TABLA 5.3.9

METODO	B(1)	B(2)	B(3)	FI	ITERACIONES
INICIAL	0	0	0	.42525E-7	
GAUSS	.66430	37.391	32.969	.15585E-8	30
B.DIRECTA	.72421	39.458	35.051	.15588E-8	290
GRADIENTE	.71802	35.408	38.593	.16194E-8	320
GRAD.CONJUG.	.66430	37.391	32.969	.15585E-8	25
MARQUARDT	"	"	"	"	17
ESPIRAL	.66395	37.391	32.97	.15585E-8	9
POWELL	.66430	37.391	32.969	.15585E-8	5
SIMPLEX	.72421	35.4	38.6	.1621 E-8	35

Casi todos los métodos convergen a la solución.

c).- TABLA 5.3.10

INICIAL	100	100	100	.26964E-4	
GAUSS	-.26773E9	.56557E10	.59784E10	.42525E-7	40
B.DIRECTA	119.91	191.03	186.05	.16672E-8	300
GRADIENTE	.6751	137.37	139.16	.16516E-8	350
GRAD.CONJ.	"	"	"	"	45
MARQUARDT	da la dirección de Gauss en 23 iteraciones				
SIMPLEX	.14714E3	202.74	232.96	.28303E-5	36
ESPIRAL	.11407E7	.12057E7	-.53955E5	.42536E-7	10
POWELL	-.17303E8	-.37165E8	-.37612E8	.42528E-7	7

Cada método se orienta en una dirección, dando mejor solución el de Búsqueda Directa y los del Gradiente, no convirgiendo a la solución presentada en la tabla 5.3.9

## 1.3.- MODELO 3 ; T= 425 °C

a).- Se inicia el proceso con los parámetros obtenidos en forma lineal:

TABLA 5.3. 11

METODO	B(1)	B(2)	B(3)	FI	ITERACIONES
INICIAL	3.0005	51.915	77.949	.93186E-9	
GAUSS	no se mueve				
B.DIRECTA	2.9889	57.439	76.057	.57150E-9	300
GRADIENTE	2.8787	52.052	77.637	.65239E-9	350
G.CONJ.	"	"	"	"	65
MARQUARDT	"	"	"	"	53
SIMPLEX	no se mueve				
ESPIRAL	.79673	22.918	34.292	.43262E-9	31
POWELL	28.797	22.707	-.5369	.14397E-2	3

Dá una mejor solución el método de la Espiral; nótese la gran diferencia en los valores de los parámetros con respecto a los otros.

b).- Punto inicial (1.32297,30.9,48.9)

TABLA 5.3.12

INICIAL	1.32297	30.9	48.9	.5681 E-9	
B.DIRECTA	1.3272	33.604	47.257	.46214E-9	300
GAUSS	no se mueve				
GRADIENTE	1.3011	30.918	48.886	.51166E-9	350
GRAD.CONJ.	"	"	"	"	48
MARQUARDT	"	"	"	"	50
ESPIRAL	.79672	.22918E2	34.291	.43262E-9	5
POWELL	-.62619E4	-.56376E5	-.67946E5	.95768E-7	7

Todo el desarrollo anterior demuestra la gran complejidad que tienen los modelos de reacción para sistemas catalíticos no homogéneos, siendo en general inefectivo el uso de métodos de estimación de parámetros que emplean derivadas, a excepción del método de la ESPIRAL que es más eficiente en estas búsquedas.

El método de Búsqueda Directa funciona bien pero requiere un gran tiempo de proceso por eso se le restringió a 300 iteraciones, se ha observado que cuando funcionan los otros métodos, es menos eficiente el de Búsqueda Directa.

Del funcionamiento del método de Búsqueda Directa, se pensó que podría ser un método adecuado para seleccionar puntos bases iniciales, más aún, debido a que no funciona por medio de derivadas, podrá dirigirse a otros puntos sin seguir la forma de la función y puede servir para dar saltos en mínimos locales, de manera que, el punto que se obtenga con este método, no necesariamente tendrá una derivada igual a cero con respecto a todos los parámetros a estimar, siendo posible mejorar la estima con un método derivativo.

En base al argumento anterior, se procedió a combinar el método de Búsqueda Directa con los demás, aplicando primero el de Búsqueda Directa.

En la tabla 5.3.7 se presentaron los resultados obtenidos a partir del punto inicial (0,0,0); la tabla 5.3.13 fue elaborada con los resultados obtenidos tomando como punto inicial, el punto generado por el método de Búsqueda Directa a partir del punto (0,0,0) .

TABLA 5.3.13

	B(1)	B(2)	B(3)	FI	ITERACIONES
INICIAL	.036029	2.9544	2.9183	.23494E-9	
GAUSS	.12663	12.187	18.488	.26152E-10	20
B.DIRECTA	.066	.134	6.77	.15171E-9	65
GRADIENTE	.035785	2.9544	2.9183	.2446E-9	55
GRAD.CONJ.	.12663	12.187	18.488	.26152E-10	27
MARQUARDT	"	"	"	"	15
ESPIRAL	"	"	"	"	8
POWELL	"	"	"	"	5
SIMPLEX	no se mueve				

Los métodos que funcionan mejor, llegan al mismo punto obtenido en la tabla 5.3.4.

Lo anterior demuestra que puede obtenerse un mejor resultado si se seleccionan puntos bases con el método Búsqueda Directa.

Siguiendo con este análisis, se exponen a continuación los resultados obtenidos para los otros modelos.

II.1.- MODELO 4 ; T=375 °C

a).- El primer punto de arranque fué generado nuevamente por análisis de regresión lineal.

TABLA 5.14

METODO	B(1)	B(2)	B(3)	FI	ITERACIONES
INICIAL	.22001	108.6	141.33	.24555E-10	
B. DIRECTA	.22001	105.84	144.10	.23827E-10	171
GAUSS.	.21817	105.08	142.97	.23827E-10	15
GRADIENTE	no se mueve				
MARQUADT	Dá el mismo resultado de Gauss en 12 iteraciones				
GRADIENTE C <sub>r</sub>	"	"	"	"	"
ESPIRAL				"	5
POWELL			"	"	3
SIMPLEX	no mueve.				

b).- Punto inicial (100,100,100)

TABLA 5.15

	B(1)	B(2)	B(3)	FI	ITERACIONES
INICIAL	100.	100.	100.	.48701E-2	
GAUSS	.21817	105.08	142.97	.23827E-10	15
MARQUADT	"	"		"	
POWELL	.70488E16	.6114E16	.62902E16	.48804E-2	5
GRADIENTE	no se mueve				
GRAD. CONJ.	no se mueve				
SIMPLEX	21.4 258	577.68891	1039.666	.605E-7	25
ESPIRAL	.21817	105.08301	142.979	.23827E-10	

nuevamente más eficiente el método de la ESPIRAL

El punto de arranque obtenido del modelo linealizado está muy cerca de la solución.

El método más eficiente es el de la Espiral.

### III.1.- MODELO 1 $T = 375^{\circ}\text{C}$

Los resultados obtenidos para este modelo son exactamente los mismos que para el modelo 4 en cuanto al valor de la función objetivo, la diferencia está en que los parámetros son menores que cero con el mismo valor absoluto que los del modelo 4. eso se debe al cambio de signo para el término igual a uno en el denominador del modelo 4.

Se computaron resultados para estos dos últimos modelos a otros puntos de arranques obteniendo resultados similares a todos los que se han presentado en los cuales se manifiesta el mejor comportamiento del método de la Espiral.

La forma del modelo genera una función multimodal y por lo tanto existen mínimos locales múltiples, cada método funciona de una manera diferente y conducen a diferentes mínimos, salvo el caso en que el punto de arranque se haya seleccionado cerca de la solución deseada con el cual se obtendrá un mínimo local menor, en este caso se puede decir que todos los métodos funcionan pero unos son más

eficientes que otros.

Se hicieron pruebas combinando el método de Búsqueda Directa con el método de la Espiral basado en el argumento mencionado en la sección I.1 . Los resultados fueron muy positivos, uno de dichos resultados se presentó en la tabla 5.3.13; finalmente, se propone como técnica de Estimación de Parámetros para los modelos catalíticos no homogéneos a esta técnica combinada.

#### 5.4.- APLICACION DE LA TECNICA DE ESTIMACION DE PARAMETROS PROPUESTA:

Como ejemplo se seleccionó la reacción catalítica del *n*Buteno para la obtención de Isobuteno; sistema analizado experimentalmente por CHOUDARY y DORAISWAMY (ref. 10).

Se investigaron los modelos 1 y 3 formulados en dicho trabajo, los cuales se presentan a continuación:

MODELO 1

$$r = k(p_a - p_b / K_{eq.}) / (1 + k_b p_b) \quad \dots(5.4.1)$$

MODELO 3

$$r = k(p_a - p_b / K_{eq.}) / (1 + k_a p_a) \quad \dots(5.4.2)$$

$p_a, p_b$  : son presiones parciales del *n*Buteno y



del Isobuteno.

$k_a, k_b$ : Son las constantes de adsorción para nButeno y para el Isobuteno respectivamente.

Keq. Constante de equilibrio Termodinámico

k Constante cinética.

r Velocidad de Reacción (mol / g hr)

Se aplicaron tres juegos de datos de la referencia : a 300 °C , a 365 °C y a 435 °C , estos datos se escriben a continuación:

TABLA 5.4.1

r	$p_a$ (atm)	$p_b$ (atm)	
.005351	.912	.016	
.005302	.893	.026	
.00515	.871	.04	T = 300 °C
.00498	.855	.048	
.004901	.842	.058	
.0047	.834	.068	
			T = 365 °C
.0102	.891	.033	
.0099	.872	.047	
.0094	.847	.067	
.00915	.825	.082	
.008401	.800	.097	
.00806	.781	.108	
			T = 435 °C
.0183	.854	.05	
.01685	.812	.078	
.01615	.772	.111	

TABLA 5.4.1 (continuación)

r	$P_a$	$P_b$	T= 435°C
.0151	.735	.136	
.0137	.696	.162	
.01275	.670	.177	

La constante de equilibrio fué evaluada a par tir de los datos de constantes cinéticas in- cluidas en esta misma referencia.

TABLA 5.4.2

Temp.( °C)	Constante de Equilibrio
300	2.945
365	2.25
435	1.94

Se aplicó la técnica de estimación de paráme- tros para los dos modelos (1 y 3), los resulta- dos son los siguientes:

Nota: En la columna de ITERACIONES, se usarán las literales "bd" para indicar el número de iteraciones empleadas por el método de Bús- queda Directa, para generar el punto de arran- que; "Esp" indicará el número de iteraciones del método de la Espiral para obtener la so- lución final.

5.4.1 MODELO 1

TABLA 5.4.3  
resultados de la Estimación de Parámetros.

T=300°C/	k	k <sub>b</sub>	PI	ITERACIONES
INICIAL*	.0060128	31.795E-2	.17187E-7	
OBTENIDO	.0060019	.27247	.17088E-7	2 Esp
INICIAL	100	100	.25753E4	
OBTENIDO	.0060019	.27247	.17088E-7	300 bd +5Esp
INICIAL**	.006	.24	.17293E-7	
OBTENIDO	.0060019	.27247	.17088E-7	2 Esp
T=365°C				
INICIAL***	.012067	.80071	.72981E-7	
OBTENIDO	.012018	.73608	.71749E-7	1 Esp
INICIAL	100	100	.191174E3	
OBTENIDO	.012018	0.73611	.71749E-7	300 bd + 6Esp
INICIAL****	.0119	.61	.77967E-7	
OBTENIDO	.012018	.73606	.71749E-7	1 Esp
T= 435°C				
INICIAL*****	.022019	-.093266	.25031E-6	
OBTENIDO	.21942 E-1	-.12721	.24669E-6	3 Esp
INICIAL	100	100	.34407E3	
OBTENIDO	0.021942	-.12722	.24669 E-6	128 bd. +3Esp

+,\*\*\*,\*\*\*\*\* : indican puntos de arranques obtenidos por análisis de regresión lineal.

\*\* ,\*\*\*\* : identifican los renglones en los cuales se emplea como puntos bases, las soluciones propuestas en la referencia, en la cual se menciona el uso de técnicas no lineales de estimación de parámetros; compárese ese renglón con el de Análisis de regresión lineal en cada temperatura.

La solución por esta técnica combinada se ve que es mejor a la establecida en dicha referencia.

5.4.2 .- MODELO 3 ;  $T = 435^{\circ}\text{C}$

Se seleccionó únicamente esta temperatura por ser la incluida en el artículo(ref. 10) y se pueda hacer alguna comparación.

TABLA 5.4.4

a).- Punto Inicial generado por la solución obtenida por CHOUDHARY .

INICIAL	k	$k_a$	FI	ITERACIONES
	.0235	.07	.26365E-6	
OBTENIDO	.023758	.087961	.25553E-6	1 Esp

b).-

INICIAL	100	100	.47426E 1	
OBTENIDO	.023758	.087961	.25553E-6	224 bd+ 1 Esp

Se usó también como punto de arranque el vector (0,0),obviamente,se llega a la solución en un menor número de iteraciones que para el vector

inicial (100,100), por encontrarse más cerca de la misma.

Se incluyó en las tablas anteriores como punto de arranque, el punto generado por análisis lineal, para comparar resultados entre la técnica combinada Búsqueda Directa-Espiral y la técnica Análisis Lineal- Espiral, para obtener información con respecto al punto de arranque.

Como conclusión de todos los resultados comparativos, puede establecerse que: Aún cuando el análisis lineal para la generación de puntos de arranques no funciona en ciertos casos, posee la ventaja de que cuando funciona se llega a la solución final por un menor número de iteraciones que cuando se parte de otro punto generado por otro método, por lo cual, es recomendable iniciar la búsqueda por la técnica Análisis Lineal- Espiral, si no funciona emplee la técnica Búsqueda Directa- Espiral, partiendo de un punto arbitrario entre el intervalo (0,100) como se hizo en este trabajo lo cual dió excelentes resultados.

Si se tiene alguna información acerca del valor de los parámetros, iniciase el proceso iterativo a partir de estos valores (ref.16).

## CAPITULO VI

## BONDAD DE AJUSTE E INTERVALO DE CONFIANZA

## 6.1.- BONDAD DE AJUSTE :

Resuelto el problema de estimación de parámetros, debe analizarse la bondad del ajuste realizado para determinar si el modelo representa a los datos en forma adecuada.

Si en esta etapa se concluye que ninguno de los modelos representa a los datos en forma significativa, ninguna información podrá obtenerse acerca del mecanismo de reacción y será necesario, hacer un estudio mecanístico más profundo para formular otros modelos que si sean aceptables.

Para tener una medida cuantitativa de la Bondad de Ajuste de un modelo, se analizan por separado los casos cuando se tienen datos experimentales sin réplicas y datos experimentales con réplicas.

## 6.1.a.- Análisis para datos sin réplicas:

Sean:  $Y(I)$ ,  $\hat{Y}(I)$  los valores experimentales y los calculados por el modelo respectivamente, para un valor  $X(I)$  determinado de las variables independientes para  $I=1, \dots, n$  ( $n$  corridas experimentales),  $\bar{Y} = \sum_{I=1}^n Y(I) / n$ ; combinando estas variables se obtiene:

$$Y(I) - \bar{Y} = Y(I) - \hat{Y}(I) + \hat{Y}(I) - \bar{Y} \dots(6.1)$$

Esta expresión ha sido analizada en muchos textos de Estadística (ref. 8,9) y se ha demostrado por la condición de mínimos cuadrados (ver Cap. IV) para modelos lineales y modelos no lineales en los parámetros, que:

$$\sum_{I=1}^n (Y(I) - \hat{Y}(I))(\hat{Y}(I) - \bar{Y}) = 0 \dots(6.2)$$

por lo cual la ecuación (6.1), puede transformarse a:

$$\sum_{I=1}^n (Y(I) - \bar{Y})^2 = \sum_{I=1}^n (Y(I) - \hat{Y}(I))^2 + \sum_{I=1}^n (\hat{Y}(I) - \bar{Y})^2$$

variación total	variación no explicada (su ma residual de cuadrados)	variación explicada .....(6.3)
--------------------	---	-----------------------------------

Al primer término del lado derecho de esta expresión, se le denomina variación no explicada por su comportamiento aleatorio, el segundo término sigue un comportamiento definido según la forma del modelo.

La ecuación (6.3), es una relación de peso de las variaciones. Si el modelo se ajusta bien a los datos

$$\sum_{I=1}^n (Y(I) - \hat{Y}(I))^2 \text{ tiende a cero mientras que}$$

$$\sum_{I=1}^n (\hat{Y}(I) - \bar{Y})^2 \text{ se aproxima a } \sum_{I=1}^n (Y(I) - \bar{Y})^2 .$$

Una medida de la bondad del ajuste será el Coe  
ficiente de Correlación el cual se define como:

$$r = (\text{variación explicada/variación total})^{1/2} \quad \dots(6.4)$$

$r$  varía entre 0 y 1, bajo la premisa de que los parámetros son estimados por aplicación del prin  
cipio de mínimos cuadrados.

Se puede generalizar este concepto para modelos no lineales en los parámetros, ya que, la varia  
ción explicada sigue siendo una medida del ajus  
te del modelo. Si el coeficiente de Correlación se aproxima a la unidad, el modelo representará adecuadamente a los datos. Si el coeficiente de correlación es diferente de uno, mediante una prueba de hipótesis usando la distribución de probabilidad de la estadística  $F$ , se puede ana  
lizar la relación varia  
ción explicada/variación total, para determinar si son significativamente diferentes con un nivel de aceptación definido (por ejemplo 95%). Si se cumple la condición:



ref(7,9)

$$F \frac{\alpha}{2} (\nu_1, \nu_2) < \frac{S_1^2}{S_2^2} \leq F_{1-\frac{\alpha}{2}} (\nu_1, \nu_2)$$

....(6.5)

donde  $\alpha$  es el nivel de significancia o de aceptación.

$\nu_1, \nu_2$  son los grados de libertad asociados, los cuales se definen como el número de observaciones linealmente independientes menos el número de parámetros estimados .

$$S_1^2 = \sum_{I=1}^n (\hat{Y}(I) - \bar{Y})^2 / (n-m) \quad \dots(6.6)$$

$$S_2^2 = \sum_{I=1}^n (Y(I) - \bar{Y})^2 / n \quad \dots(6.7)$$

$n$  = número de observaciones

$m$  = número de parámetros estimados

$$\nu_1 = n-m$$

$$\nu_2 = n$$

Para la variación no explicada, no hay una prueba directa para ver su efecto sobre el proceso de ajuste; se puede analizar la relación  $S^2 \nu / \chi^2_{1-\alpha}$  si es muy diferente de cero el modelo no se ajustará a los datos (ref. 7)

$$+ S^2 = \sum_{I=1}^n (Y(I) - \hat{Y}(I))^2 / (n-m)$$

$\nu = n-m$

$\chi^2$  Distribución de probabilidad CHI-CUADRADO

6.1.b.- Datos experimentales con réplicas:

Sean:  $Y(I,J)$  el valor  $J$ -ésimo de  $Y(I)$  determinado en  $X(I)$ ;  $\bar{Y}(I)$  el valor promedio de las  $Y(I,J)$  en  $X(I)$  para  $J=1, \dots, q$  siendo " $q$ " el número de réplicas de  $Y(I)$ .

Procediendo como en el caso anterior:

$$Y(I,J) - \hat{Y}(I) = Y(I,J) - \bar{Y}(I) + \bar{Y}(I) - \hat{Y}(I) \dots (6.8)$$

en forma análoga:

$$\sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^q (Y(I,J) - \hat{Y}(I))^2 = \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^q (Y(I,J) - \bar{Y}(I))^2$$

variación total entre el modelo y los valores experimentales.

variación entre el conjunto de datos  $Y(I,J)$

$$+ \sum_{I=1}^N (\bar{Y}(I) - \hat{Y}(I))^2$$

suma residual de cuadrados.

.....(6.9)

Si :

$p(I)$  = número de réplicas en cada  $X(I)$

$\sum_{I=1}^N P(I)$  = número de observaciones totales.

$m$  = número de parámetros estimados

$n$  = número de corridas experimentales

se pueden determinar las siguientes variancias:

$$S_f^2 = (1/(n-m)) \sum_{I=1}^N p(I) (\bar{Y}(I) - \hat{Y}(I))^2 \dots (6.10)$$

$$S_e^2 = \left( \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^q (Y(I,J) - \bar{Y}(I))^2 \right) / \left( \sum_{I=1}^N p(I) - m \right) \dots (6.11)$$

$n-m, \sum_{I=1}^N p(I) - m$ , son los grados de libertad correspondientes a cada caso.

$S_r^2$  es la variancia de los valores estimados por el modelo con respecto a los datos experimentales.

$S_e^2$  es la variancia de los valores experimentales con respecto a sus medias  $\bar{Y}(I)$ .

La primera indica una dispersión de la media de los datos experimentales con respecto al valor es timado por el modelo (error de ajuste). La segunda es una dispersión de los datos experimentales con respecto a su media (error experimental).

Si el modelo representa bien a los datos y la es timación de parámetros se hace incluyendo a todos los datos experimentales, entonces el valor de  $S_r^2$  incluirá también al error experimental, de manera que, para un buen ajuste  $S_r^2$  deberá tener un valor similar a  $S_e^2$ . La bondad de ajuste podrá de terminarse mediante la prueba de hipótesis:

$$S_r^2 = S_e^2$$

para un nivel de significancia determinado y será aceptada si:

$$S_r^2 / S_e^2 < F_{1-\alpha}(n-m, \sum_{I=1}^n p(I)-n) \quad \dots(6.12)$$

si no se cumple esta condición el modelo no se a- justará adecuadamente a los datos.

## 6.2.- INTERVALO DE CONFIANZA

Una región de aceptación aproximada para los parámetros, puede ser construida al lineari-  
zar el modelo por expansión en series de Tay-  
lor en torno al valor estimado de los mismos.

Al linearizar el modelo ,se pueden aplicar to-  
das las técnicas establecidas para modelos li-  
neales para determinar la región de aceptación  
y el intervalo de confianza para los paráme-  
tros.

El intervalo de confianza para cada paráme-  
tro  $b_j$  es (ref.7) :

$$b_j - t_{1-\frac{\alpha}{2}} S_{b_j} \leq B_j < b_j + t_{1-\frac{\alpha}{2}} S_{b_j} \dots(6.13)$$

Para un modelo no lineal la Variancia  $S_{b_j}$  para  
el parámetro  $b_j$  con respecto a su valor espera-  
do  $B_j$ , está determinada por la expresión:

$$S_{b_j}^2 = S_{Y_i}^2 (C_{jj}) \dots(6.14)$$

$S_{Y_i}^2$  es la variancia de los valores experimen-  
tales la cual puede ser obtenida en forma apro-  
ximada por la suma residual de cuadrados entre  
los valores experimentales y los valores calcu-  
lados.

$C_{jj}$  son los elementos de la diagonal principal de la matriz inversa de  $A$  (ver. Cap. IV ) .

$t_{1-\frac{\alpha}{2}}$  es el valor de la distribución  $t$  para  $k-m$  grados de libertad con un nivel de significancia  $\alpha$ .

Empleando las ecuaciones 6.13 y 6.14 se obtendrá el intervalo de confianza para cada parámetro.

La aplicación de todos estos conceptos se hará en el Capítulo VIII.

## CAPITULO VII

### DISCRIMINACION DE MODELOS

La discriminación de modelos es la etapa final en el análisis mecanístico de un sistema reaccionante catalítico no homogéneo, en donde finalmente se obtiene el modelo matemático que representa al sistema.

Para llevar a cabo la selección del modelo, existen diversos métodos que se estudiarán a continuación.

#### 6.1 .- Discriminación de modelos por parámetros intrínsecos:

Si un conjunto de modelos cuyos parámetros han sido estimados, se comparan para determinar cual representa mejor a los datos, el primer paso en este proceso será: Analizar el valor de los parámetros, si en algún modelo alguno(s) de sus parámetro(s) tiene valor negativo y es muy diferente de cero, el modelo será deshechado; si su valor es muy próximo a cero, se deberá hacer una prueba de hipótesis para determinar si es signi

ficativamente diferente de cero, de ser así, se rechazará el modelo, de otra manera será aceptado.

La prueba de hipótesis se hace empleando la distribución  $t$  de student para un nivel de aceptación  $\alpha$  :

$$t_{\text{calc}} = \frac{b_j}{(1 - \rho^2)^{1/2}} (n-m)^{1/2} \dots (7.1)$$

$\rho$  = coeficiente de correlación

$\alpha$  = nivel de significancia

Si:

$$|t_{\text{calc}}| < t_{1-\frac{\alpha}{2}}$$

el modelo será aceptado.

Esta forma de discriminación de modelos siempre se aplica inicialmente para reducir el número de modelos propuestos.

## 6.2.- Análisis de la Suma Residual de Cuadrados:

Este sería el siguiente paso en el proceso discriminatorio, rechazándose los modelos con mayores sumas residuales de cuadrados. Si dos sumas residuales tienen valores semejantes, se puede hacer una prueba con la estadística  $F$  para determinar si son significativamente diferentes.

Sean:  $S_{r1}$  y  $S_{r2}$  las sumas residuales de los modelos 1 y 2 respectivamente;  $\nu_1$  y  $\nu_2$  sus grados de libertad, si :

$S_{r1} / S_{r2} < F_{1-\alpha}(\nu_1, \nu_2)$  no podrá haber discriminación entre los dos modelos.

(  $\nu_1 = n - m$  ,  $\nu_2 = n - m'$ ; en donde  $m, m'$  y  $n$  representan el número de parámetros estimados en el primer modelo, el número de parámetros estimados en el segundo modelo y el número de datos experimentales respectivamente )

6.3.- Discriminación de modelos por medio de un parámetro no intrínseco (ref. 7,31):

Si  $\eta_1(I) = \eta_1(X(I), B)$  y  $\eta_2 = \eta_2(X(I), B')$  son las respuestas de los modelos 1 y 2 los cuales se ajustan al conjunto de datos experimentales y se define a la función  $Z(I)$  como :

$$Z(I) = Y(I) - \frac{1}{2} (\eta_1(I) + \eta_2(I)) \quad \dots(7.2)$$

Si el modelo 1 representa mejor a los datos que el modelo 2, los datos experimentales podrán generar-



se con la siguiente ecuación:

$$Y(I) = \eta_1(I) + \epsilon(I) \quad \dots (7.3)$$

$\epsilon(I)$  es el error de ajuste en cada valor de  $I$ , si se le supone constante para todos los valores ( $\epsilon(I) = \epsilon$ ) y se sustituye esta última expresión en la ecuación (7.2), se obtendrá:

$$Z(I) = \frac{1}{2} (\eta_1(I) - \eta_2(I)) + \epsilon \quad \dots (7.4)$$

esto indica que si se grafica a  $Z(I)$  contra  $\eta_1(I) - \eta_2(I)$ , se obtiene una recta con pendiente igual a  $1/2$ . Si el error de ajuste es igual a cero, dará una recta que pase por el origen.

Si el modelo 2 representa mejor a los datos que el modelo 1, en forma análoga al caso anterior, se puede demostrar que:

$$Z(I) = - \frac{1}{2} (\eta_1(I) - \eta_2(I)) + \epsilon \quad \dots (7.5)$$

una gráfica de  $Z(I)$  contra  $\eta_1(I) - \eta_2(I)$  debe representar a una recta con pendiente  $-\frac{1}{2}$ .

Todo lo anterior sugiere que  $Z(I)$  será obtenida de:

$$Z(I) = \lambda (\eta_1(I) - \eta_2(I)) \quad \dots (7.6)$$

donde  $\lambda$  es un parámetro no intrínseco a los modelos.



$\lambda$  puede ser evaluada por un análisis de regresión lineal; debido al error experimental y al error de estimación de parámetros,  $\lambda$  generalmente no será igual a ninguno de los valores  $\pm 1/2$ , por lo cual es necesario determinarle su intervalo de confianza; si únicamente contiene en él, el valor  $+1/2$ , el modelo 1 será aceptado; si en dicho intervalo únicamente está contenido  $-1/2$ , el modelo 2 será aceptable; si el intervalo contiene a los dos valores de  $\lambda$ , no podrá tomarse alguna decisión al respecto; si ni uno de los valores discriminatorios se encuentra en dicho intervalo, sería aventurado el rechazo ó la aceptación de alguno de los modelos.

El intervalo de confianza para  $\lambda$  es (ref. 7) :

$$\lambda - t_{1-\frac{\alpha}{2}} S_{\lambda} \leq \lambda_0 < \lambda + t_{1-\frac{\alpha}{2}} S_{\lambda} \quad \dots(7.7)$$

6.4 .- Discriminación de modelos por la técnica del Máximo de Semejanza (MAXIMUM LIKELIHOOD) :

La función de semejanza representa una distribución de probabilidad condicional  $P(B | X)$ , la cual mide la probabilidad de que ocurra un evento  $B$  dado el evento  $X$ , o sea, la probabilidad de que la hipótesis  $B$  sea cierta dada la hipótesis  $X$ .

Se puede interpretar lo anterior como una medida de la probabilidad, de que un modelo determinado represente un sistema, dado una serie de datos experimentales. Si se maximiza a la función de semejanza, se estará maximizando la validez del modelo; esto conduce al método de estimación de parámetros por la función del máximo de Semejanza ya mencionado en el capítulo cuatro.

La función definida de esta forma, dependerá del error  $\epsilon(I)$  de ajuste, por ser este el que mide la similitud entre los valores experimentales  $Y(I)$  y los valores calculado  $V(I)$  para la variable dependiente.

En los estudios realizados (ref. 27,28,29,30) sobre la aplicación de la función de semejanza

za a ajustes de modelos, se considera que el error se encuentra distribuido normalmente en todo el intervalo de experimentación, con valor esperado de cero y variancia  $\sigma_i^2$  igual a la variancia del conjunto  $Y(I, J)$ , la cual se calcula por aproximación como :

$$\sigma_i^2 = \sum_{I=1}^n (Y(I) - \eta(I))^2 / (n-m)$$

Si el error se distribuye normalmente, su distribución será representada por una distribución de Gauss; si a esta distribución definida para todos los datos experimentales se toma como la función de semejanza, se obtiene:

$$L(M, \sigma_i^2 | Y, X) = \sum_{I=1}^n \frac{1}{(2 \sigma_i^2)^{1/2}} \text{Exp} \left( - \frac{1}{2 \sigma_i^2} (Y(I) - \eta(I))^2 \right) \dots \dots \dots (7.8)$$

$L(M, \sigma_i^2 | Y, X)$  es la función de semejanza; dado un conjunto de datos experimentales para  $Y$  con respecto a las variables independientes representadas por el vector  $X$ , esta función medirá la probabilidad de que el modelo  $M$  represente adecuadamente a los datos  $Y(I)$  para un mínimo error  $\epsilon(I)$ .

La expresión 7.8, se establece considerando que el error experimental es independiente entre cada corrida experimental.

Si la función de semejanza definida por la ecuación (7.8) se evalúa para cada modelo, empleando los parámetros estimados por la técnica del capítulo cinco para calcular a  $\eta(I)$ , entonces, se estarán usando estimas que minimizan el error es decir que máximizan a la función de semejanza y podrá determinarse el valor de la relación:

$$P_{12} = \frac{(\text{Máximo de semejanza})_{\text{modelo 1}}}{(\text{Máximo de semejanza})_{\text{modelo 2}}}$$

Si el valor de  $P_{12}$  es mayor o igual a 10 se podrá aceptar el modelo 1, si es much mayor que 10 la razón para aceptar este modelo es más justificable (ref. 29).

#### 6.5 .- Discriminación de modelos por Técnica Bayesiana:

La discriminación de modelos por la técnica Bayesiana, tiene su fundamento en el teorema de Bayes (ref. 7,27,28,29,30), estando totalmente descrita esta técnica en la siguiente ecuación la cual se genera a partir del teorema mencionado:

$$P_r^{(I)} = \frac{P_r^{(I-1)} P_r(Y(I))}{\sum_{r=1}^v P_r^{(I-1)} P_r(Y(I))} \quad \dots\dots(7.9)$$

donde  $P_r^{(I-1)}$  es la probabilidad anterior asociada con el modelo  $r$  (grado de creibilidad a priori de que el modelo  $r$  represente a los datos).

$P_r(Y(I))$  es la función de semejanza descrita en la técnica anterior, evaluada para cada  $Y(I)$ .

$P_r^{(I)}$  es una probabilidad posterior de que el modelo  $r$  sea aceptable.

$v$  es el número de modelos propuestos.

Esta técnica se aplica en forma secuencial hasta que  $P_r^{(I)}$  para uno de los modelos sea significativamente mayor que la de los otros.

Por ser una técnica secuencial, tiene gran aplicación en Diseño de Esprimentos en donde pueden determinarse los valores de las variables independientes para nuevas mediciones experimentales, por maximización de la probabilidad posterior con respecto a dichas variables.

Para iniciar la secuencia de cálculo, la primera probabilidad anterior, se toma a criterio de pendiente de que evidencias haya; de otra manera

se toma igual para todos los modelos ( $P_r^0 = 1/v$ ), a partir de ésta, se calcula una probabilidad posterior para cada modelo la cual servirá como probabilidad anterior para el próximo cálculo; hasta lograr probabilidades posteriores diferentes para todos los modelos para poder discriminar entre ellos, cuando esta técnica se aplica simultáneamente con las corridas experimentales, creará la necesidad de hacer nuevas corridas (con valores de las variables independientes generados por la maximización de las probabilidades posteriores) hasta que la última probabilidad posterior calculada sea mayor para uno de los modelos y pueda seleccionarse como el más adecuado.

En la siguiente sección se aplican todas estas técnicas a un ejemplo.

## CAPITULO VIII

## EJEMPLO

## 8.1.- Bondad de Ajuste

Se tomará como ejemplo el sistema Buteno-Iso buteno analizado en el capítulo VI.

En la siguiente tabla, se presentan los valores calculados de la velocidad de reacción para los modelos 1 y 3 ya discutidos, a 300 °C. Se adiciona una columna en la cual están escritos los valores calculados de la velocidad de reacción por el modelo 3, para un punto anterior al valor estimado de los parámetros, debido a que en ese punto, los parámetros son positivos y la suma residual de cuadrados ya es comparable al valor obtenido para el modelo 1, en tanto que, en el punto de estima existe un parámetro negativo en este tercer modelo.

TABLA 8.1 ( T = 300 °C)			
Y(I)	$\eta_1(I)$	$\eta_3(I)$	$\eta_{3a}(I)$
valor expe rimental.	Modelo 1	Modelo 3	Modelo 3 usando un punto anterior al estimado.
.005351	.0054175	.005412	.0053729
.005302	.0052694	.0052644	.0052415
.00515	.0050907	.0050897	.0050844
.00498	.0049688	.0049676	.0049744
.004901	.0048586	.0048618	.004871
.0047	.0047785	.0047892	.004811



$$\bar{Y}(I) = 0.005064$$

Variaciones respecto al valor promedio del conjunto de valores de  $Y(I)$  :

$$\text{Variación total } = \sum (Y(I) - \bar{Y}(I))^2 = 3.125 \times 10^{-7}$$

$$\begin{aligned} \text{Variación explicada (modelo 1)} &= \sum (\eta_1(I) - \bar{Y}(I))^2 \\ &= 3.006 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

$$\text{Variación explicada (modelo 3)} = 2.876 \times 10^{-7}$$

$$\text{Variación explicada (modelo 3a)} = 2.366 \times 10^{-7}$$

Coefficientes de Correlación :

$$\rho(\text{modelo 1}) = .96192$$

$$\rho(\text{modelo 3}) = .92032$$

$$\rho(\text{modelo 3a}) = .75712$$

Prueba F para identificar alguna diferencia entre los valores calculados por cada modelo y los resultados experimentales :

Modelo 1

$$s_1^2 = (3.006 \times 10^{-7}) / (n-m-1) \quad \dots n=6$$

$$m=2$$

$$s_2^2 = 3.125 \times 10^{-7} / n-1$$

$$s_1^2 / s_2^2 = 1.5338$$

Modelo 3

$$s_1^2 / s_2^2 = 1.5338$$

Modelo 3a

$$s_1^2 / s_2^2 = 1.26186667$$

Lectura de la estadística F para  $\alpha = 0.05$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}}(3,5) = 5.495$$

$$F_{\frac{\alpha}{2}}(3,5) = .1819$$

Todas las relaciones de variancias quedan comprendidas en el intervalo de la distribución estadística F (.1819,5.495), por lo cual puede aceptarse con un 95% de probabilidad que los modelos se ajustan a los datos.

La prueba F es más flexible que la indicación del coeficiente de correlación, siendo más rígido este último.

A continuación se presenta el resultado de un análisis similar al anterior, para los modelo 1 y 3 a la temperatura de 365 °C .

TABLA 8.2 ( T = 365 °C )

Y(I)	$\eta_1(I)$	$\eta_3(I)$
.0102	.010282	.01028
.0099	.0098864	.0098878
.0094	.0093596	.0093751
.00915	.0089372	.0089475
.008401	.0084899	.0084831
.00806	.0081603	.0081396

Variaciones con respecto a la media del conjunto

Y(I) :

$$\text{Variación total} = 3.4691 \times 10^{-6}$$

$$\text{Variación explicada(modelo 1)} = 3.320433427 \times 10^{-6}$$

$$\text{Variación explicada(modelo 3)} = 3.371 \times 10^{-6}$$

Coefficiente de Correlación:

$$\rho(\text{modelo 1}) = .9571454$$

$$\rho(\text{modelo 3}) = .97172177$$

Ambos modelos quedan en el intervalo de aceptación definido por la estadística F para un nivel de significancia del 5 % .

Finalmente los resultados para T = 435 °C son:

TABLA 8.3 ( T= 435 °C )

Y(I)	$\eta_1(I)$	$\eta_3(I)$
.0183	.018289	.018302
.01685	.017104	.017114
.01615	.015909	.015903
.0151	.014846	.014838
.0137	.013723	.013713
.01275	.012992	.012986

Variación total =  $2.10437 \times 10^{-5}$

Variación explicada (modelo 1) =  $2.0391027 \times 10^{-5}$

Variación explicada (modelo 3) =  $2.05669 \times 10^{-5}$

Coefficientes de Correlación :

$$r(\text{modelo 1}) = .9689848$$

$$r(\text{modelo 2}) = .97734238$$

El coeficiente de correlación en cada caso, se aproxima a uno.

Nuevamente la prueba F es cumplida por ambos modelos.

Es más indicativo el coeficiente de correlación para determinar la Bondad de Ajuste, la prueba  $F$  es más amplia en su intervalo de aceptación.

Si el coeficiente de correlación para un modelo, se aproxima a la unidad, indicará que representa bién a los datos. Si se tiene una serie de modelos, aquel cuyo coeficiente de correlación sea más próximo a la unidad, será el más adecuado.

## 8.2 .- Intervalo de Confianza :

Empleando los resultados del proceso de estinación de parámetros para el mismo sistema Buteno-Isobuteno, del capítulo VI, se determinó el intervalo de confianza mediante las ecuaciones 6.13 y 6.14 para cada modelo en cada temperatura mencionada, algunos de estos son los siguientes:

Modelo 1

$$T = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$0.005626554 \leq B_1 < 0.0063772458$$

$$0.2724499 \leq B_2 < 0.27245$$

$$T = 365 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$0.0113196 \leq B_1 < 0.012716$$

$$0.7360594236 \leq B_2 < 0.7360605$$

Modelo 3

$$T = 435 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$0.02263048541 \leq B_1 < 0.0248855$$

$$0.08794 \leq B_2 < 0.08798$$

Estos intervalos fueron evaluados para un nivel de significancia  $\alpha = 0.05$  ( $t_{.975}(4) = 2.776$ ).

Los tres pares de intervalos escritos, son muy pequeños, eso implica que los valores estimados para los parámetros, están muy cercanos a los valores esperados de los mismos, esto se logra por la obtención de sumas residuales de cuadrados que tienden a cero.

### 8.3 .- Discriminación de Modelos :

Se usará como ejemplo los resultados obtenidos para los modelos 1 y 3 a 435 °C .

#### Modelo 1

Parámetros estimados :

$$B(1) = 0.021942$$

$$B(2) = -.12722$$

$$\text{Suma residual de cuadrados} = 0.24669 \times 10^{-6}$$

#### Modelo 3

Parámetros estimados :

$$B(1) = 0.023758$$

$$B(2) = 0.08761$$

$$\text{Suma residual de cuadrados} = 0.25553 \times 10^{-6}$$

a).- Discriminación de modelos por parámetros intrínsecos:

En esta etapa se rechazaría al modelo 1 porque su parámetro B(2) es negativo, aceptándose el modelo 3.

Se supondrá a continuación que ambos modelos pasaron esta etapa, ya que sus sumas residuales es tán muy próximas en sus valores numéricos y se rá un buen ejemplo para comparar las técnicas de

discriminación de modelos.

b).- Análisis de la suma residual :

$$\begin{aligned} S_{r1} / S_{r3} &= 0.24669 \times 10^{-6} / .25553 \times 10^{-6} \\ &= 0.961056 \end{aligned}$$

La lectura del valor de la estadística F para  $\alpha = 0.05$  es :

$$F_{1-\alpha}(4,4) = 6.3883$$

de donde la relación de sumas residuales es menor que el valor de F, por lo que no podrá discriminarse entre ambos modelos.

c).- Discriminación por el parámetro no intrínseco :

Calculando  $Z(I) = Y(I) - (1/2)(\eta_1(I) + \eta_2(I))$  y evaluando a  $\lambda$  de la ecuación:

$$Z(I) = \lambda (\eta_1(I) - \eta_2(I)) = \lambda \eta_{12}(I)$$

por regresión lineal:

$$\lambda = \left( \sum_{I=1}^n Z(I) - \eta_{12}(I) \right) / \sum_{I=1}^n \eta_{12}^2(I)$$

con este procedimiento se obtiene un valor de

$$\lambda = 8.8029$$



Calculando su intervalo de confianza por evaluación de la variancia de  $\lambda$  como :

$$\text{Var } \lambda = \frac{(\text{suma residual de cuadrados para el modelo } 1^*)}{(n-m) \sum_{I=1}^m \eta_{12}^2(I)}$$

Var  $\lambda = 11.0509$

El intervalo de confianza es :

$$- 21.87 \leq \lambda_e < 39.48$$

para  $\alpha = 0.05$

este intervalo contiene a  $+ 1/2$  y a  $- 1/2$ , no permitiendo la discriminación entre los modelos.

\* se usó el modelo 1 porque el valor de  $\lambda$  es positivo .

d) -- Técnica del Máximo de Semejanza:

$$L_r = ( 1/(2 \pi \sigma_{Yir}^2)^{1/2} )^n \text{Exp} ( - \frac{\sum_{I=1}^m (Y(I)_r - \eta(I)_r)^2}{\sigma_{Yir}^2} )$$

donde  $L_r$  es la función de semejanza para el modelo r y a las demás variables se les ha adicionado el subíndice r para indicar que trata del modelo r.

NO hay réplicas experimentales por lo que la única información para evaluar la distribución del error es la suma residual de cuadrados.

Por lo cual la fórmula anterior se simplifica a :

$$L_r = \left( \frac{1}{(2 \pi \sigma^2)^{1/2}} \right)^6 \text{Exp} \left( - \frac{n-m}{2} \right)^2$$

$Y_{ir}$

La relación de las funciones de semejanza para los modelos es :

$$L_1 / L_3 = 1.111401683$$

Lo que no permite discriminar entre ambos modelos.

e).- Técnica Bayesiana :

Se aplicó la ecuación 7.9 :

$$P_r = \frac{P_r^{(I-1)} P_r(Y(I))}{\sum_{I=1}^Y P_r^{(I-1)} P_r(Y(I))} \quad \dots(7.9)$$

en forma secuencial para todos y cada uno de los datos, iniciándose la secuencia de cálculo con  $P_1^0 = 0.5$  y  $P_2^0 = 0.5$  (como probabilidades anteriores. a partir de éstas, se calcularon las probabilidades posteriores, las cuales se emplearon como probabilidades anteriores en el nuevo cálculo, hasta la obtención de  $P_r^6$  (para los 6 datos).

La función de semejanza empleada fué:

$$P_r(Y(I)) = \left( \frac{1}{(2 \pi \sigma^2)^{1/2}} \right) \text{Exp} \left( - \frac{Y(I) - r^{(I)}}{2 \sigma^2} \right)^2$$

$Y_{ir}$   $Y_{ir}$

En la siguiente tabla se presentan los resultados así obtenidos :

TABLA 8.4

I	$P_1^I$	$P_3^I$
0	0.5	0.5
1	0.5041634	0.49584
2	0.5142	0.4858
3	0.5202	0.4798
4	0.52816	0.47184
5	0.532	0.468
6	0.527	0.473

Puede observarse en la tabulación anterior que no hay una marcada diferencia entre ambos modelos, pero ya permite la preferencia del modelo 1 sobre el modelo 3 .

Una ventaja de la discriminación de modelos por esta técnica, es el análisis de todos los valores experimentales si se aplica en forma secuencial, por eso su importancia en Diseño de Experimentos.

Se aplicaron las técnicas de discriminación a los modelos 1 y 3a y en este caso, ninguna de las técnicas descritas anteriormente a

la técnica Bayesiana dió un resultado positivo.

Por el parámetro no intrínseco se obtuvo :

$$\lambda = 0.8613489212$$

cuyo intervalo de confianza es:

$$-1.913638 \leq \lambda_e < 3.63$$

el cual nuevamente contiene a ambos valores discriminitorios ( + 1/2 y -1/2 ) .

La técnica del máximo de semejanza, tampoco dá resultados que permitan la discriminación de modelos, en parte se debe al pequeño valor de las sumas residuales y a la proximidad de las mismas.

#### Técnica Bayesiana:

Se aplicó en forma secuencial y los resultados se muestran en la tabla 8.5 .

TABLA 8.5

I	$P_1^I$	$P_3^I$
0	0.5	0.5
1	.4097	0.5903
2	.49058	0.50942
3	.6105	0.3895
4	.6329	0.3671
5	0.6204	0.3796
6	0.7390	0.2610

Se observa una marcada diferencia entre ambos modelos,

se rechazará el modelo 3a y se aceptará el modelo 1.

Los resultados presentados en las tablas 8.4 y 8.5 se encuentran graficados en las figuras 8.1 y 8.2 respectivamente.

El comportamiento observado en las figuras mencionadas, son típicas de la aplicación de la técnica Bayesiana cuando alguno de los modelos representa mejor a los datos experimentales .

La figura 8.2 pone de manifiesto la gran correlación existente en los datos experimentales.

En conclusión : Para hacer una discriminación de modelos úsese la técnica Bayesiana, funciona mejor que las otras técnicas en un proceso discriminatorio, además, los resultados que se originan representan un peso probabilístico de la aceptación de un determinado modelo sobre su rival.

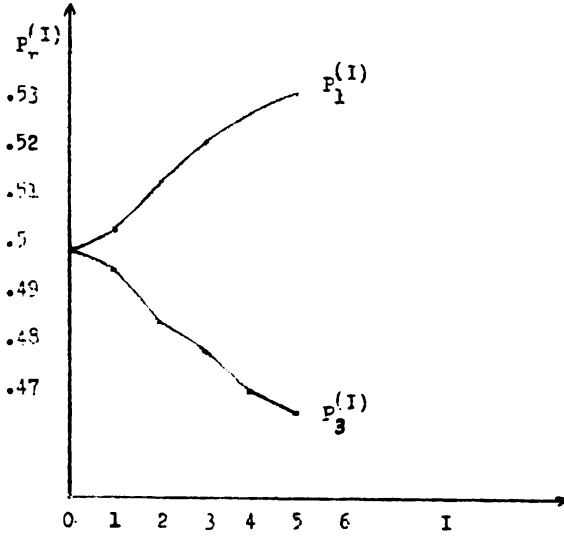


Figura 8.1

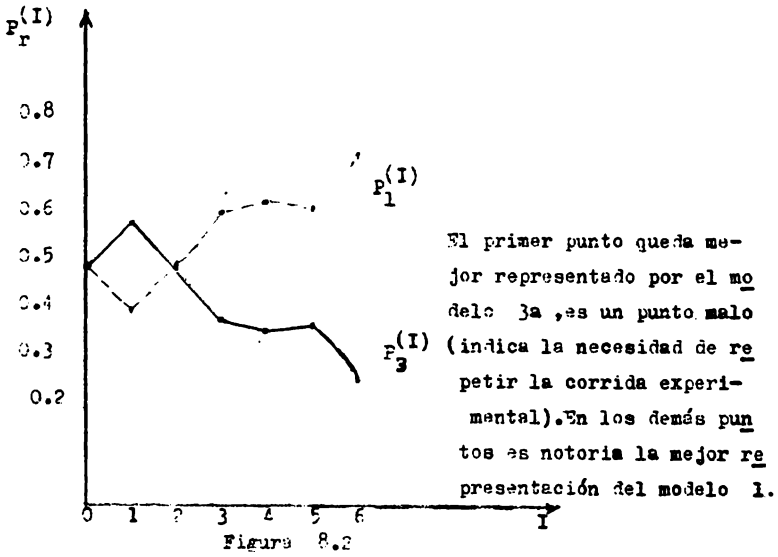


Figura 8.2

## CAPITULO IX

## DETERMINACION DE FACTORES DE FRECUENCIA Y ENERGIAS DE ACTIVACION EN EL MODELO DE ARRHENIUS:

## 9.1 .- Tratamiento isotérmico :

Lo que finalmente interesa al estimar los parámetros en un modelo de velocidad de reacción, es estimar las Energías de Activación y los Factores de Frecuencia de la ley de Arrhenius, para poder expresar los parámetros en función exclusiva de la temperatura y obtener de esta manera un modelo el cual sea función explícita de las variables independientes del proceso.

La expresión de Arrhenius para el parámetro  $k_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) es :

$$k_i = A_i \text{Exp}(-E_i / RT) \quad \dots 9.1$$

en donde  $A_i$  es el factor de frecuencia,  $E_i$  la Energía de Activación,  $R$  la Constante general de los gases,  $T$  la temperatura.

La expresión (9.1) en forma logarítmica será :

$$\ln(k_i) = \ln(A_i) - \frac{E_i}{RT} \quad \dots(9.2)$$

representando a una línea recta en función del recíproco de la temperatura, cuya pendiente es  $-(E_i/R)$  y su intersección al origen es  $\ln(A_i)$ .

Lo anterior genera una técnica de dos pasos para la evaluación de estas propiedades:

- 1).- Estimación de los parámetros para todos los conjuntos de datos isotérmicos. Este tipo de estimación es para un modelo isotérmico, ya que, se estiman directamente los parámetros en cada conjunto de datos a una misma temperatura.
- 2).- Determinación de  $A_i$  y  $E_i$  de la expresión 9.2. Empleando cada valor de  $k_i$  obtenido en cada temperatura, se efectúa un análisis de regresión lineal, o bien, se grafican los valores de  $\ln(k_i)$  contra  $1/T$  y se aproximan los puntos a la mejor recta posible, la pendiente de la misma permitirá evaluar  $E_i$ , la intersección al origen determinará el valor de  $A_i$ .

Este procedimiento es el que comúnmente se ha seguido y ha dado resultados aceptados como buenos.



## 9.2.- Tratamiento no isotérmico:

En el capítulo 5, se hizo un análisis independiente para todos los grupos de datos experimentales generados en cada temperatura (datos isotérmicos), por lo que, los valores estimados de los parámetros, probablemente sean mejorados si se analizan dichos datos conjuntamente; esto se logra introduciendo directamente el efecto de la temperatura en el modelo de velocidad de reacción.

Si en el modelo 2.1, se substituyen los parámetros por sus expresiones correspondientes de Arrhenius (ec. 9.1), se obtendrá un modelo más complejo en el cual, la función del numerador y la del denominador serán sumas de términos exponenciales, esto aumenta el carácter no lineal en el modelo, complicándose el proceso de estimación de parámetros; pero directamente se estarán evaluando las energías de activación y los factores de frecuencia en un sólo paso.

La misma complejidad del modelo indica que será más restrictiva la convergencia de cada técnica de estimación de parámetros por

lo que es fundamental la buena selección del punto de arranque.

Se aplicaron las técnicas de estimación de parámetros a modelos no isotérmicos presentándose en general, el problema de que el valor numérico de alguno de los términos exponenciales crece demasiado; para evitar dicho problema, se hizo un cambio a la expresión de Arrhenius (ec. 9.1) en la forma siguiente (ref. 34) :

$$k_i = A_i \text{Exp}\left(-\frac{E_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} + \frac{1}{\bar{T}} \right)\right) \dots 9.3$$

$$k_i = A_i \text{Exp}(-E_i/RT) \text{Exp}\left(-\frac{E_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right)\right) \dots 9.4$$

$$k_i = A'_i \text{Exp}\left(-\frac{E_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right)\right) \dots 9.5$$

en donde:  $\bar{T}$  es la temperatura promedio de la corridas experimentales;  $A'_i = A_i \text{Exp}(-E_i/RT)$ .

Expresando a cada parámetro como en la ecuación (9.5), las técnicas de estimación dieron resultados, pero aún resalte el hecho de la elección del punto de arranque, siendo este un problema bastante complejo.

### 9.3.- Comparación de los procedimientos Isotérmico y no Isotérmico:

Para realizar esta comparación, se utilizaron los datos del sistema Buteno-Isobuteno y el modelo 1 de la sección 5.4, para 300°C y 365°C; en el caso no isotérmico, se usó la técnica de la Espiral.

#### 9.3.1 .- Procedimiento isotérmico:

Modelo :

$$r = k(p_a - p_b / K_{eq.}) / (1 + k_b p_b)$$

de la estimación de parámetros (sec. 5.4.1)

se obtuvo:

para  $T = 300^{\circ}\text{C}$

$$k = 0.0060019$$

$$k_b = 0.27247$$

para  $T = 365^{\circ}\text{C}$

$$k = 0.012018$$

$$k_b = 0.73606$$

a los dos valores de  $k$  (a 300°C y a 365°C) y a los dos valores de  $k_b$ , se les aplicó la ecuación 9.2 en cada caso respectivamente, los resultados fueron los siguientes:

$$A = 5.48136$$

$$E = 7.763978$$

$$A_b = 4707.3896$$

$$E_b = 11.11246$$

para  $k = A \text{Exp}(-E/RT)$  y  $k_b = A_b \text{Exp}(E_b/RT)$

### 9.3.2 .- Procedimiento no isotérmico :

Modelo:

$$r = A' \text{Exp}\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right) (p_a - p_b / K_{eq.}) / \left(1 + A_b' \text{Exp}\left(-\frac{E_b}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right)\right)$$

Se aplicó la técnica de la Espiral con diferentes puntos de arranques y los resultados se presentan en la siguiente tabla, indicando el punto de arranque y el punto obtenidos:

TABLA 9.3.1

CASO	A'	E	A' <sub>b</sub>	E <sub>b</sub>	FI (suma residual)
1					
INICIAL	100.	100.	100.	100.	0.18436x10 <sup>9</sup>
OBTENIDO	0.0022	48.	200.04	200.	0.2534 x10 <sup>-3</sup>
2					
INICIAL	0.006	0.24	100.	100.	0.11289x10 <sup>-3</sup>
OBTENIDO	0.0070486	12.946	117.91	117.91	0.2185 x10 <sup>-4</sup>
3					
INICIAL	0.	0.	0.	0.	0.66385x10 <sup>-3</sup>
OBTENIDO	0.014757	0.78214	0.78214	0.76738	0.3574 x10 <sup>-2</sup>

TABLA 9.3.1 ( continuación)

CASO	A'	E	A' <sub>b</sub>	E <sub>b</sub>	FI
4					
INICIAL	0.008644	7.7635	221.45	4.7126	0.15293 x 10 <sup>-5</sup>
OBTENIDO	0.008644	7.0061	226.3	9.5613	0.74455 x 10 <sup>-6</sup>
5					
INICIAL	0.0086527	7.764	0.4599	11.11246	0.15873 x 10 <sup>-5</sup>
OBTENIDO	0.0086527	6.9947	4.6056	15.258	0.77726 x 10 <sup>-6</sup>

En el caso 5, el punto de arranque fué generado por los resultados de la sección 9.3.1; en el caso 4, se hizo uso exclusivamente de los resultados de A y E de la misma sección, A'<sub>b</sub> y E<sub>b</sub> fueron escogidos arbitrariamente.

La suma residual de cuadrados obtenida por el procedimiento de la sección 9.3.1, se disminuyó a la mitad mediante este procedimiento no isotérmico, pero esto se logró haciendo uso de los resultados previos de la sección anterior ( análisis isotérmico).

Como conclusión, se puede mencionar, que es recomendable el análisis no isotérmico en la estimación de pa-

rámetros de los modelos de sistemas reaccionantes catalíticos no homogéneos, para éllo, se propone el siguiente proceso de cálculo:

- 1).- Estimación isotérmica de los parámetros
- 2).- Determinación de los valores de las energías de activación y de los factores de frecuencia mediante la ecuación 9.2 .
- 3).- Determinación de las energías de activación y de los factores de frecuencia para el modelo no isotérmico, empleando la técnica de la Espiral con puntos iniciales obtenidos del paso número 2.

En la siguiente tabla se presentan los resultados comparativos entre el procedimiento isotérmico y el procedimiento no isotérmico efectuado mediante el proceso de cálculo propuesto (caso 5 de la tabla 9.3.1) .

TABLA 9.3.2

	Proceso isotérmico	Proceso no isotérmico
$A = A' \text{Exp}(E/\overline{RT})$	5.48136	2.89257
E	7.763978	6.9947
$A_b = A'_b \text{Exp}(E_b/\overline{RT})$	4707.3896	1476878.335
$E_b$	11.11246	15.258

Si bién la suma residual de cuadrados obtenida por el procedimiento isotérmico, es el doble de la suma residual de cuadrados obtenida por el procedimiento no isotérmico, es importante notar el cambio en el valor de los parámetros, por lo que amerita realizar la estimación de los mismos por el proceso propuesto en esta sección.

## CAPITULO X

## Conclusiones: -

Se observó el buen funcionamiento del método de la Espiral combinado con el de Búsqueda Directa para la Estimación de Parámetros y se recomienda, que se aplique en los problemas de estimación de parámetros para modelos catalíticos no homogéneos.

Si el objetivo es obtener un modelo que se ajuste a los datos para representarlos y no para obtener una información del mecanismo de la reacción, entonces se le dará mayor peso al número de iteraciones empleadas en este proceso, sobre el valor de la función objetivo obtenida; por lo cual, se trataría de obtener el valor estimado de los parámetros en un menor número de iteraciones posibles, quizá una técnica de ajuste lineal resolviese este problema.

Si el objetivo es obtener un modelo el cual dé la información necesaria acerca del mecanismo del sistema reaccionante, entonces el enfoque de estimación de parámetros será, encontrar un valor lo más pequeño posible para la suma residual de cuadrados; teniendo más peso en este caso el valor de la función objetivo



sobre el número de iteraciones; se observó en la sección 8.3 que por una diferencia muy pequeña en las sumas residuales de cuadrados, un modelo fué preferido sobre el otro, por lo que existe el riesgo, de deshechar un modelo que represente mejor al mecanismo de un sistema reaccionante, por no emplear un mayor número de iteraciones y encontrar un mejor valor de la función objetivo.

En general independientemente de cual sea el objetivo de la estimación de parámetros, será más exitoso el empleo de la técnica de la Espiral, en la cual por un menor número de iteraciones se obtendrá un mejor estimado de los parámetros que por cualquier otra técnica. Para el análisis mecanístico de un sistema reaccionante catalítico no homogéneo, se propone, emplear la técnica Búsqueda Directa-Espiral (ó análisis lineal-Espiral, si funciona) y a continuación hacer la discriminación de modelos por la técnica Bayesiana. Si entre dos modelos no puede haber discriminación en el intervalo de datos experimentales de las variables independientes, es recomendable, hacer otras corridas experimentales afuera de este intervalo y en puntos tales que, dichos modelos presenten diferentes comportamientos (puntos determinados por análisis gráfico de los modelos).

Es muy recomendable realizar el proceso de estimación de parámetros hasta la etapa no isotérmica en la forma descrita en el Capítulo 9, para obtener una información más aproximada a la realidad acerca del mecanismo de reacción; en esta etapa puede ser de gran ayuda el conocimiento de que las energías de activación, observadas en la mayoría de los casos, tienen un valor entre 5 y 100 Kcal/gmol.

## BIBLIOGRAFIA

- 1).- LEVENSPIEL O.  
CHEMICAL REACTION ENGINEERING  
2a. Ed. 1972 , John Wiley
- 2).- ARIS R.  
INTRODUCTION TO THE ANALYSIS OF  
CHEMICAL REACTORS.  
Prentice - Hall 1965.
- 3).- STANLEY M. WALAS  
CINETICA DE REACCIONES QUIMICAS  
McGraw- Hill 1959
- 4).- SMITH J.M.  
CHEMICAL ENGINEERING KINETICS  
2a. Ed. 1970, Me Graw- Hill
- 5).- WASAN M.T.  
PARAMETRIC ESTIMATION  
Me Graw-Hill 1970
- 6).- JACOBY  
OPTIMIZATION WITH NONLINEAR PROBLEMS  
1972
- 7).- HIMMELBLAU DAVID M.  
PROCESS ANALYSIS BY STATISTICAL METHODS  
John Wiley 1970
- 8).- CARNAHAN LUTHER  
APPLIED NUMERICAL METHODS  
John Wiley 1969

- 9).- SCHAUM  
ESTADISTICA  
Mc GRAW-HILL 1969
- 10).- VASANT R. CHOUDARY AND L.K DORAISWAMY  
I & EC PROCESS DESIGN AND DEVELOPMENT  
14,3,227-234,1975
- 11).- AYEN AND PETERS  
I & EC PROCESS DESIGN AND DEVELOPMENT  
1,3,204-207,1962
- 12).- A KINETIC STUDY OF THE CATALYTIC REAC-  
TION OF  $H_2S$  AND  $SO_2$  TO ELEMENTAL SUL  
FUR FUR.  
I.G. DALLA LANA, D.E. Mc GREGOR AND A.E.  
CORMODE, University of Alberta, Canada(1972)
- 13).- KABEL, R.L., JOHANSON, L.N.?  
A.I.Ch.E. J 8,621 1962
- 14).- MEZAKI, REIJI  
Ph.D.Thesis, Univ. of Wisconsin ( 1962)
- 15).- J.R.KITTRELL ,R.MEZAKI AND C.C. WATSON  
IEC : 57,12,19-27,1965
- 16).- J.R. KITTRELL  
A.I.Ch.E. J : 11,6,1051-1057,1965
- 17).- LEON LAPIDUS AND T.I.PETERSON  
A.I.Ch.E. J. : 11,5,891-897,1965
- 18).- HARD, Y. AND LAPIDUS, L.  
CATALYSIS REVIEWS :2,67,1967
- 19).- BOX, G. E. P AND DRAPER  
BIOMETRIKA : 52,355 ,1965.

- 20).- G.E. BLAU, R. R. KLIMPEL AND E.C. STEINER  
Can. J. of Chemical Eng.: 50,399-409,1972
- 21).- R. HOOKE AND T.A. JEEVES  
J. ASSN. COMPT. MACH: 8,212,1961
- 22).- R. FLETCHER AND G.M. REEVES  
COMPT. J. 7,149,1964
- 23).- MARQUARDT W. DONALD  
J. SOC. INDUST. APPL. MATH. 11,2,431-439,1963
- 24).- D.R. POWELL AND J.R. MAC DONALD  
COMPT. J. 15,2,148-154,1972
- 25).- A. MATTHEWS AND D. DAVIES  
COMPT. JOURNAL 14,3,293-294,1971
- 26).- A. JONES  
COMPT. JOURNAL 13,3,301-307,1970
- 27).- REILLY  
CAN. J. CHEM. ENG. 48,168-173,1970
- 28).- THOMAS HSIANG AND PARK M. REILLY  
CAN. J. CHEM. ENG. 48,865-871,1971
- 29).- REILLY AND BLAU  
CAN. J. CHEM. ENG. 52,289-298,1974
- 30).- THOMAS G. HSIANG AND PARK REILLY  
CAN. J. CHEM. ENG. 52,830-833,1974
- 31).- R. NEZAKI AND J.R. KITTRELL  
CAN. J. CHEM. ENG. 285-288,1966
- 32).- PAQUETE CIENTIFICO IBM

- 33).- L.H. HOSTEN  
CES 29,11-H,2247-2252,1974
- 34).- G.F. FROMENT  
AICHE JOURNAL 21,6,1041-1057,1975
- 35).- J. KOWALIK AND M. R. OSBORNE  
METHODS FOR UNCONSTRAINED OPTIMIZATION  
PROBLEMS. Elsevier New York 1968
- 36).- GORDON S. G. BEVERIDGE and R. S. SCHECHTER  
OPTIMIZATION: THEORY AND PRACTICE  
McGraw - Hill 1970 .