

**ANÁLISIS DE REGRESIÓN
DE LOS DATOS EXPERIMENTALES**

“ The important message to deliver is that fitting of parameters is not the end-all of parameter estimation. To be genuinely useful, a fitting procedure should provide (i) parameters, (ii) error estimates on the parameters, and (iii) a statistical measure of goodness-of-fit. When the third item suggests that the model is an unlikely match to the data, the items (i) and (ii) are probably worthless. Unfortunately, many practitioners of parameter estimation never proceed beyond item (i). They deem a fit acceptable if a graph of data and model “ looks good “. This approach is known as *chi-by-eye*. Luckily, its practitioners get what they deserve ! “. [Press et al.](#) (1992).

(Agradezco la cita a G.F.B.)

Sección 1. **REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

El objetivo del presente Capítulo es informar y discutir los resultados del análisis de regresión de los datos experimentales.

En primer lugar se definirá y justificará el método de regresión empleado para el análisis estadístico de los datos experimentales y cálculo de los valores óptimos de los parámetros cinéticos.

En el Capítulo VII se desarrollaron dos modelos cinéticos diferenciados entre sí por la hipótesis postulada para representar la adsorción de H₂: asociativa o disociativa. Por tal motivo, se llevará a cabo un análisis estadístico de discriminación de modelos a los fines de seleccionar la mejor alternativa.

La base experimental sobre la cual se realizará el trabajo de discriminación consiste en las observaciones realizadas a **-8 °C** variando el tiempo espacial y la composición de la alimentación al reactor. Los datos obtenidos en los ensayos realizados entre **0 – 30 °C** serán posteriormente incorporados al análisis de discriminación con la finalidad de extender a todo el intervalo de temperatura estudiado las conclusiones basadas en las mediciones efectuadas a **-8 °C**.

La discriminación entre los modelos rivales se llevó a cabo mediante la comparación de los siguientes criterios: estimaciones óptimas de los parámetros cinéticos, errores de estimación de los datos experimentales y distribución de residuos.

Se adelanta que mediante los criterios expuestos fue posible seleccionar el modelo que postula la adsorción disociativa de H₂. Las estimaciones de los datos experimentales predichas por el modelo elegido y los valores modales de sus parámetros cinéticos presentaron una satisfactoria precisión en todo el intervalo de temperatura, composición y tiempo de contacto.

La incorporación de los balances de materia en el interior de la pastilla catalítica al modelo empleado en la regresión permitió calcular los perfiles internos de concentración; confirmando una influencia relevante de las limitaciones difusionales internas.

El Capítulo VIII finaliza con una comparación de los resultados propios con valores informados en la bibliografía. No se han reportado en la literatura resultados de un estudio cinético global como el propuesto en esta Tesis. Sin embargo, se ha logrado recabar información aislada que permitió realizar la comparación propuesta.

VIII.1 REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

VIII.1.1 MÉTODO DE REGRESIÓN.

El cálculo de los parámetros óptimos consiste en hallar los valores de los mismos que minimicen alguna medida apropiada de las diferencias entre los valores de las fracciones molares experimentales y sus estimaciones predichas por el modelo. A esta función de la discrepancia entre los datos experimentales y sus estimaciones se la representará con $S(\theta)$ para indicar su dependencia con los valores del vector de parámetros, θ .

La selección del método de regresión tiene por objetivo definir la función objetivo $S(\theta)$ a minimizar. Esta decisión depende del grado de conocimiento disponible sobre la matriz de covarianza de los datos experimentales y de la eventual falta de la medida de alguna respuesta en la matriz de datos experimentales; siendo las respuestas — variables dependientes cuya composición fue medida— las fracciones molares de 1-buteno, n-butano, cis y trans 2-buteno medidas a la salida del reactor.

En el caso de los ensayos cinéticos reportados en esta Tesis se carece de información sobre la matriz de covarianza y la matriz de datos experimentales es completa. Suponiendo que los errores experimentales asociados a cada respuesta en cada experiencia son interdependientes, el criterio recomendado para llevar a cabo el análisis estadístico ([Froment & Hosten, 1981](#)) consiste en minimizar el determinante de la matriz de residuos Υ cuyos elementos son

$$\Upsilon_{ij} = \sum_n \left\{ \left[y_{i,n}^{\text{seno}} - f_{i,n} \right] \left[y_{j,n}^{\text{seno}} - f_{j,n} \right] \right\}, \quad (\text{VIII.1})$$

en la cual y^{seno} y f representan las fracciones molares experimentales y predichas por el modelo en el seno de la fase gaseosa, los subíndices “ i ” y “ j ” identifican las respuestas y el subíndice “ n ” indica la n-ésima condición experimental.

El análisis de regresión de los datos experimentales, basado en la minimización del determinante $|\Upsilon|$, fue llevado a cabo mediante el programa GREG desarrollado por [Stewart et al. \(1992\)](#) que emplea específicamente la siguiente función objetivo:

$$S(\theta) = (N+R+1) \ln |\Upsilon|, \quad (\text{VIII.2})$$

siendo N el número total de experiencias y $R = 4$ el número total de respuestas.

VIII.1.2 ANÁLISIS DE DISCRIMINACIÓN DE MODELOS.

Previamente, se desarrollaron dos modelos cinéticos para la interpretación de los datos experimentales de la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno (*cfr.* VII.1). Ambos modelos cinéticos fueron derivados a partir de sendos mecanismos catalíticos diferenciados por la hipótesis adoptada para representar la adsorción de H_2 : asociativa y disociativa. En adelante, los modelos cinéticos basados en las suposiciones de adsorción asociativa y disociativa de H_2 serán identificados con los símbolos “ A ” y “ D ” respectivamente.

A continuación se discutirán los argumentos que condujeron a la selección de uno de los modelos cinéticos propuestos en esta Tesis como la “ mejor ” alternativa.

La base experimental sobre la cual se realizó la discriminación de modelos consistió en el conjunto de ensayos realizados a $-8\text{ }^\circ\text{C}$ que involucró el estudio de $N = 70$ condiciones experimentales. La composición de la mezcla reactiva a la salida del reactor fue medida para los intervalos de tiempo espacial y composición de alimentación al reactor detallados en la [Tabla VI.1](#).

La selección del “ mejor ” modelo cinético, llevada a cabo sobre la base de un conjunto de datos experimentales ya disponibles, es un proceso de análisis cuya decisión final se fundamentará en los siguientes criterios:

- ♣ valores óptimos de los parámetros cinéticos y sus intervalos de confianza,
- ♣ comparación de medidas de la dispersión entre los datos experimentales y sus estimaciones, y
- ♣ análisis de la distribución de los errores de estimación de los datos experimentales.

VIII.1.2.1 Comparación de las Estimaciones Óptimas de los Parámetros Cinéticos.

En la **Tabla VIII.1** se reportan los valores modales de los parámetros de cada modelo y sus intervalos de confianza, correspondientes a una probabilidad del **95 %** de la distribución normal.

Las ecuaciones de velocidad de reacción fueron expresadas de manera tal que las fuerzas impulsoras afectan al producto del coeficiente cinético de cada reacción global por la constante de adsorción del n-buteno que corresponda (ver **Tablas VII.2 y VII.3**). En la regresión de los datos experimentales obtenidos a **-8 °C** se estimaron como parámetros dichos productos.

En vista de los resultados informados en la **Tabla VIII.1** es necesario adelantar que para ambos modelos no fue posible computar la constante de adsorción individual de cada uno de los 2-butenos. El factor de composición asociado a la constante de adsorción K_{2BE}^{ad} de la **Tabla VIII.1** corresponde a la fracción molar de los 2-butenos tomados en conjunto. Esto ha conducido a que se considere $K_{cBE}^{ad} = K_{IBE}^{ad} = K_{2BE}^{ad}$ en el producto ($k K^{ad}$) de los numeradores de las expresiones cinéticas de r_2 , r_3 y r_6 de las **Tablas VII.2 y VII.3**.

Por otra parte, en el caso del modelo “ D ” los parámetros cinéticos (k_1^I K_{IBE}^{ad}) y α no pudieron ser optimizados de manera independiente entre sí. Para una exposición más clara de esta nota se recuerda que la hidrogenación de 1-buteno, a través del radical 1-butílico, fue representada mediante la siguiente expresión cinética (ver **Tabla VII.3**):

$$r_1^I = \frac{k_1^I K_{IBE}^{ad} y_{1BE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{(H^*)} \left(1 + \alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \right)}. \quad (\text{VIII.3})$$

Los valores estimados de α fueron suficientemente altos como para que la expresión (**VIII.3**) admitiera ser aproximada mediante

$$r_1^I = \frac{k_1^I K_{IBE}^{ad} y_{1BE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{(H^*)} \alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}}. \quad (\text{VIII.4})$$

Por tal motivo, el valor de ($k_1^I K_{IBE}^{ad}$) que se lee en la **Tabla VIII.1** corresponde al cociente $(k_1^I K_{IBE}^{ad}) / (\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad}})$. Esta agrupación de parámetros disminuye en uno el número de parámetros independientes de la formulación “ D ”, de manera tal que el número de parámetros a optimizar de ambos

modelos resulta el mismo. En adición, la fuerza impulsora correspondiente a la hidrogenación de 1-buteno a través del radical 1-butílico resulta proporcional a $\sqrt{y_{H_2}}$.

Las observaciones adelantadas en los dos párrafos previos serán tratadas en detalle cuando se haya progresado en el análisis de los resultados de la regresión.

Tabla VIII.1. Valores óptimos de los parámetros e intervalos de confianza^[£].

MODELO " A "		MODELO " D "	
$(k_1 K_{1BE}^{ad})$ [mol/(g s)]	(2.832 ± 0.381)	$(k_1 K_{1BE}^{ad})$ [mol/(g s)]	(1.040 ± 0.375) 10⁻¹
$(k_2 K_{2BE}^{ad})$ [mol/(g s)]	(4.034 ± 2.617) 10⁻¹	$(k_2 K_{2BE}^{ad})$ [mol/(g s)]	(1.695 ± 0.591) 10⁻²
$(k_4 K_{1BE}^{ad})$ [mol/(g s)]	(1.461 ± 0.122)	$(k_4 K_{1BE}^{ad})$ [mol/(g s)]	(3.715 ± 1.236) 10⁻²
$(k_5 K_{1BE}^{ad})$ [mol/(g s)]	(2.353 ± 0.230)	$(k_5 K_{1BE}^{ad})$ [mol/(g s)]	(5.883 ± 1.964) 10⁻²
$(k_6 K_{2BE}^{ad})$ [mol/(g s)]	(1.467 ± 7.034) 10⁻¹	$(k_6 K_{2BE}^{ad})$ [mol/(g s)]	(2.343 ± 0.796) 10⁻²
K_{1BE}^{ad}	(4.336 ± 0.761) 10³	K_{1BE}^{ad}	(5.676 ± 2.070) 10²
K_{2BE}^{ad}	(8.646 ± 5.967) 10²	K_{2BE}^{ad}	(4.049 ± 6.684) 10¹
$K_{H_2}^{ad}$	(1.024 ± 0.166) 10¹	$K_{H_2}^{ad}$	(2.417 ± 0.570)
VALORES CALCULADOS DE LOS PARÁMETROS DEPENDIENTES			
MODELO " A "		MODELO " D "	
		$k_1^{II} K_{1BE}^{ad} = \frac{k_2 (k_5 K_{1BE}^{ad})}{k_6}$ [mol/(g s)]	4.256 10⁻²
$k_3 K_{2BE}^{ad} = \frac{(k_2 K_{2BE}^{ad}) k_5}{k_4 K_6^{eq}}$ [mol/(g s)]	1.622 10⁻¹	$k_3 K_{2BE}^{ad} = \frac{(k_2 K_{2BE}^{ad}) k_5}{k_4 K_6^{eq}}$ [mol/(g s)]	6.700 10⁻³
		$\beta = \frac{(k_2 K_{2BE}^{ad})}{(k_6 K_{2BE}^{ad}) \left(1 + \frac{k_4}{k_5}\right) + \frac{(k_4 K_{1BE}^{ad})}{K_4^{eq}}}$	4.11 10⁻¹

[£] Los coeficientes cinéticos están referidos a la unidad de masa de cáscara activa.

Los parámetros derivados de los mecanismos catalíticos postulados — viz. coeficientes cinéticos y constantes de equilibrio de adsorción — poseen un significado fisicoquímico que los limita a valores

positivos. En consecuencia, la inspección de los valores óptimos de los parámetros es una instancia valiosa de aproximación a la tarea de discriminación ([Froment & Hosten, 1981](#)). En adición, los intervalos de confianza de los parámetros deben ser considerados como elementos de juicio en la comparación ([Bos et al., 1993](#)).

Puede observarse en la [Tabla VIII.1](#) que ninguno de los valores de los parámetros estimados para las formulaciones “ D ” y “ A ” resultan negativos en un sentido estadístico. En consecuencia, mediante este criterio no es posible rechazar alguno de los dos modelos propuestos.

Previamente se adelantó que no fue posible calcular las constantes de equilibrio de adsorción individuales de los 2-butenos. En su lugar se calculó una única K_{2BE}^{ad} cuyo término de composición asociado es $(y_{cBE} + y_{iBE})$.

Los intervalos de confianza de K_{2BE}^{ad} resultan comparables al valor modal mismo del parámetro en el caso de ambos modelos (ver [Tabla VIII.1](#)). Este resultado puede tomarse como un indicio de que K_{2BE}^{ad} es irrelevante para la representación de los datos experimentales. Sin embargo, ensayos de regresión efectuados incluyendo y sin incluir K_{2BE}^{ad} justificaron la decisión de conservar el parámetro en cuestión debido a una ligera, pero apreciable, mejora en la estimación de las fracciones molares experimentales.

Mediante el estudio de las expresiones cinéticas de ambos modelos se deduce que para poner de manifiesto K_{2BE}^{ad} es necesario realizar experiencias con un alto contenido de 2-butenos, de manera tal que $K_{2BE}^{ad} (y_{cBE} + y_{iBE}) > 1 + K_{1BE}^{ad} y_{iBE}$. A tal fin, deberían diseñarse, por ejemplo, ensayos partiendo de una mezcla de 2-butenos puros.

Un elemento distintivo entre ambos modelos surge del contraste de los intervalos de confianza del resto de los parámetros cinéticos. El modelo “ A ” exhibe intervalos de confianza entre el **10 %** y el **65 %** de los valores de los parámetros, resultando perjudicada en particular la estimación de los coeficientes cinéticos de la hidrogenación de cis 2-buteno, k_2 , y la isomerización cis-trans, k_6 . Por el contrario, el modelo “ D ” muestra una precisión uniforme para el conjunto de parámetros con intervalos de confianza de \cong **30 %**.

VII.1.2.2 Medidas de los Errores de Estimación.

Una primera cuantificación de las diferencias en la bondad de ajuste puede obtenerse mediante el error relativo porcentual del conjunto de las respuestas, definido según

$$R = \frac{1}{R} \sum_{j=1}^R R_j. \quad (\text{VIII.5})$$

En la Ec. ([VIII.5](#))

$$R_j = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |R_{j,n}|, \quad (\text{VIII.6})$$

y

$$R_{j,n} = \frac{y_{j,n}^{\text{seno}} - f_{j,n}}{y_{j,n}^{\text{seno}}} 100; \quad (\text{VIII.7})$$

siendo los subíndices “ j ” y “ n ” indicadores de la j-ésima respuesta y del n-ésimo experimento, y los contadores N y R el número de experiencias y respuestas empleadas en el cálculo de los promedios P y P_j.

Los valores de P resultaron iguales a **11.15 %** y **7.17 %** para los modelos “ A ” y “ D ”, respectivamente. Los valores de P de ambas alternativas resultan aceptablemente bajos favoreciendo al modelo que postula la adsorción disociativa de H₂.

El indicador P tiene la virtud de ilustrar de manera inmediata la discrepancia entre los datos experimentales y sus estimaciones provistas por los modelos; y podría haber sido concluyente para la discriminación entre los modelos propuestos si las diferencias obtenidas hubieran sido notablemente amplias. Dados los valores calculados de P se considera necesario llevar a cabo un análisis ulterior.

Será apropiado llevar a cabo dicho análisis comparando los valores del determinante $|Y|$, Ec. (VIII.2), que el método de regresión minimizó (Bard & Lapidus, 1968; Burke *et al.*, 1994; Stewart *et al.*, 1998a).

El valor de $|Y|$ calculado para el modelo “ A ” resultó mayor que para la formulación “ D ”. A los fines de evaluar si estas diferencias son estadísticamente relevantes es necesario recurrir a un análisis de significación.

El análisis de significación puede expresarse en términos probabilísticos de una manera precisa mediante la metodología propuesta por Bard & Lapidus (1968). En primer lugar debe calcularse

$$\Pi = \frac{NR}{2} \ln \left[\frac{1}{\frac{|Y|_{H_0}}{|Y|_{H_2}}} \right], \quad (\text{VIII.8})$$

y si

$$\Pi > \ln \frac{1-p}{p}, \quad (\text{VIII.9})$$

la probabilidad de que el modelo “ A ” sea el correcto es menor que p.

El valor calculado de resulta $\Pi = 890$, y asignando $p = 0.01$ se verifica la restricción (VIII.9). En consecuencia, puede inferirse que la probabilidad de que la formulación “ A ” sea el modelo correcto es menor que el **1 %**.

VIII.1.2.3 Análisis de la Distribución de los Errores de Estimación de los Datos Experimentales.

El significado práctico de los errores entre los datos experimentales y sus estimaciones reside no sólo en el valor de los mismos sino además en la distribución de estos errores a lo largo del intervalo de experimentación. Por tal motivo, la distribución observada de las diferencias entre los datos experimentales y sus estimaciones constituye un elemento de juicio de importancia fundamental para la discriminación de modelos ([Froment & Hosten](#), 1981; [Bos et al.](#), 1993; [Buzzi-Ferraris](#), 1999).

Una metodología para llevar a cabo este análisis es representar los residuos de las estimaciones $P_{j,n}$, Ec. ([VIII.7](#)), en función de las variables independientes; Γ , $y_{H_2}^{(e)}$ y $y_{1BE}^{(e)}$ en el caso de este estudio cinético.

Previo al desarrollo del análisis de la distribución de residuos será conveniente recordar las diferencias formales entre los modelos desarrollados en VII.1.

La característica distintiva de los mecanismos postulados reside en las hipótesis adoptadas respecto del estado adsorbido del H_2 . Como resultado, los modelos se distinguen por la funcionalidad de las expresiones cinéticas respecto de la concentración de H_2 .

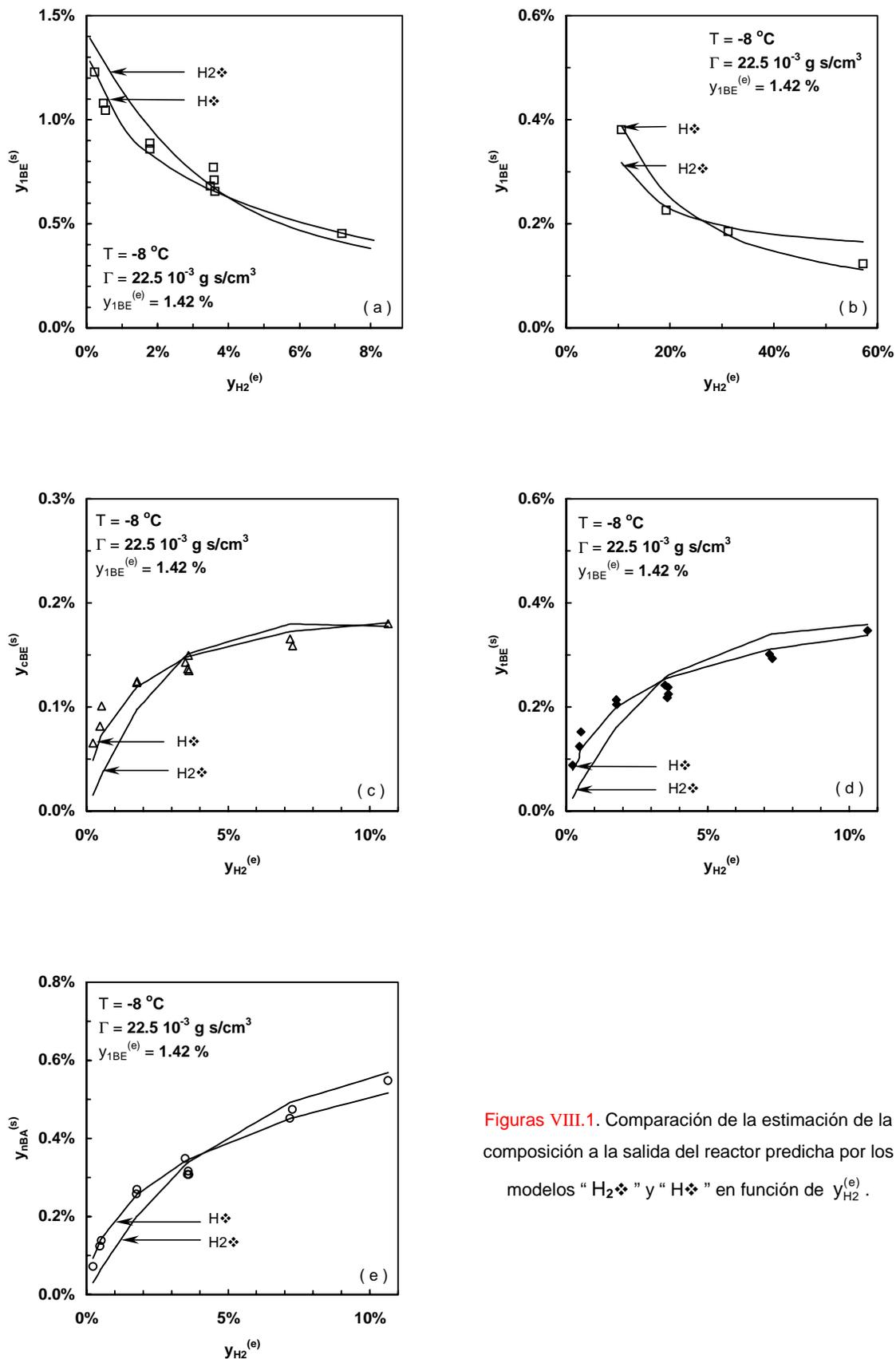
En el caso del mecanismo basado en la adsorción asociativa de H_2 se obtiene una única funcionalidad con la concentración de H_2 para todas las reacciones del sistema, Ec. ([VII.5](#)). Para el modelo que propone la adsorción disociativa de H_2 , “ D ”, las reacciones de hidrogenación y de hidro-isomerización de los n-butenos poseen fuerzas impulsoras proporcionales a y_{H_2} y $\sqrt{y_{H_2}}$, respectivamente, Ecs. ([VII.6](#)) - ([VII.8](#)).

Con base en las diferencias teóricas entre los modelos rivales, es posible pronosticar que la comparación del ajuste de los modelos a los datos experimentales correspondientes a los ensayos diseñados variando $y_{H_2}^{(e)}$ contendrá información relevante a los fines de la discriminación.

En las [Figuras VIII.1a – VIII.1e](#) se representa la variación experimental, símbolos, y las estimaciones provistas por los modelos “ A ” y “ D ”, curvas continuas, de las fracciones molares de las respuestas medidas en el efluente en función del contenido de H_2 en la alimentación.

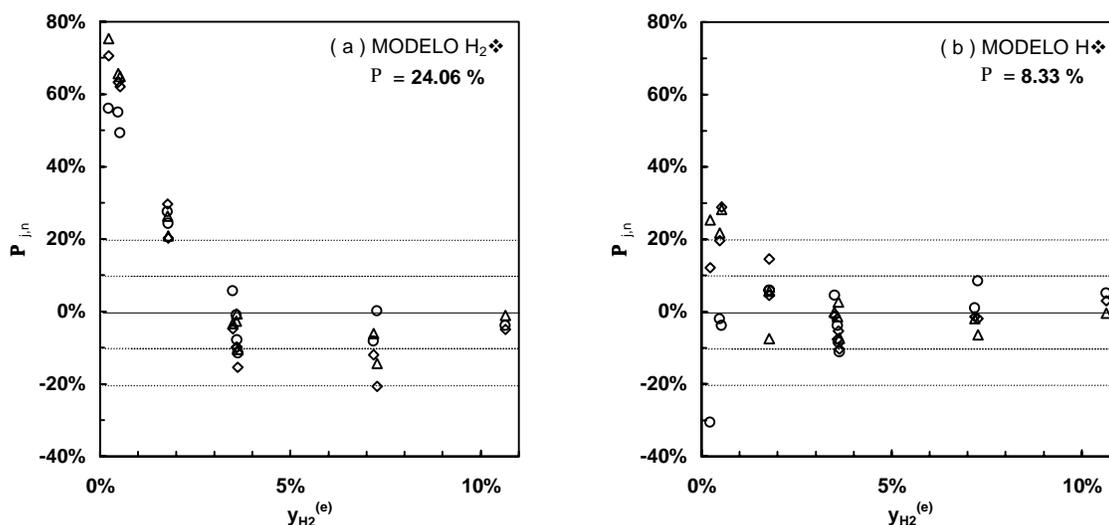
En las [Figuras VIII.1a](#) ($y_{H_2}^{(e)} < 10\%$) y [VIII.1b](#) ($y_{H_2}^{(e)} > 10\%$) puede observarse claramente que mediante el modelo “ D ” se obtiene una mejor estimación en todo el intervalo de $y_{H_2}^{(e)}$. En la [Figura VIII.1a](#) se destaca la mayor bondad de ajuste del modelo “ D ” para bajas concentraciones de H_2 . En ésta se observa que el modelo “ A ” sobre-estima sistemáticamente los datos experimentales

En las [Figuras VIII.1c – VIII.1e](#) se enfoca la atención en el intervalo $y_{H_2}^{(e)} < 10\%$ pues es la zona de mayor interés para la discriminación. Se demuestra que la falta de ajuste del modelo “ A ” a bajas concentraciones de H_2 genera una estimación por defecto de todos los productos de reacción — viz. 2-butenos y n-butano —.



Figuras VIII.1. Comparación de la estimación de la composición a la salida del reactor predicha por los modelos "H₂♦" y "H♦" en función de $y_{H_2}^{(e)}$.

La distribución de los residuos, $P_{i,n}$ en la Ec. (VIII.7), de los productos de reacción en función de $y_{H_2}^{(e)}$ se muestra en las Figuras VIII.2a y VIII.2b. El rango de la variable independiente se acotó a valores menores que **10 %** para permitir una mejor visualización de la comparación de modelos en la región de mayor interés para su discriminación.



Figuras VIII.2a y b. Distribución de residuos en función del contenido de H_2 en la alimentación.

$$T = -8 \text{ }^\circ\text{C}, \Gamma = 22.5 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3, y_{1BE}^{(e)} = 1.42 \text{ } \%$$

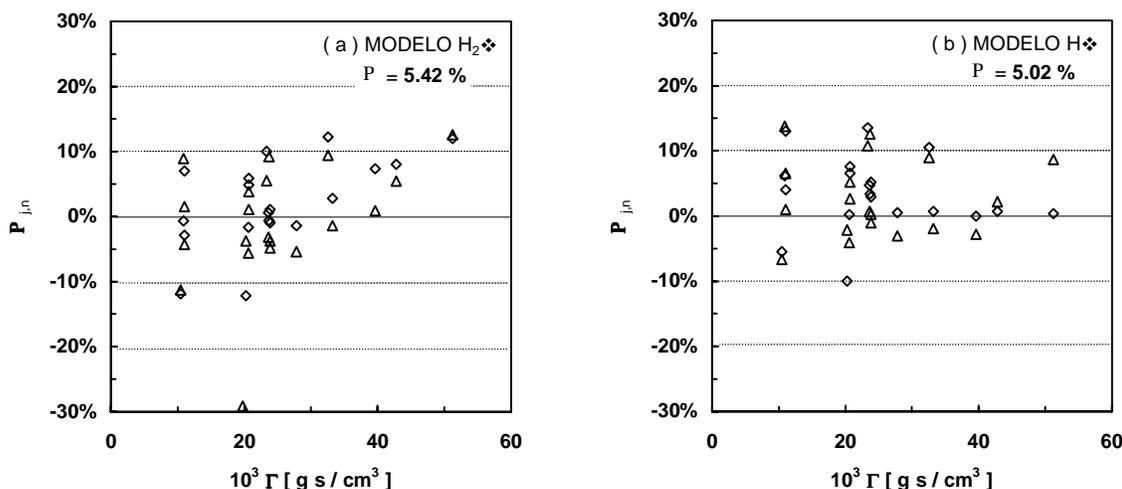
(Δ : cBE, \diamond :tBE y \circ : nBA).

El modelo “ A ” presenta un nivel de error mucho mayor que el correspondiente al modelo “ D ”, **24.06 %** y **8.33 %** respectivamente. Los residuos del modelo “ A ” evidencian una notable correlación con la variable independiente, presentando las desviaciones sistemáticas de mayor magnitud $y_{H_2}^{(e)} < 5 \text{ } \%$. Los residuos del modelo “ D ” presentan distribución más uniforme.

De acuerdo al análisis previo, el mejor ajuste provisto por la formulación “ D ” puede explicarse por la dependencia de la fuerza impulsora de las reacciones de hidro-isomerización y de hidrogenación del 1-buteno, *via* el radical 1-butílico en este último caso, con $\sqrt{y_{H_2}}$. La derivada de las velocidades de reacción en cuestión con respecto a la concentración de H_2 es proporcional a $(1/\sqrt{y_{H_2}})$ y por lo tanto adopta valores elevados a bajos niveles de $y_{H_2}^{(e)}$. Esta característica permite ajustar adecuadamente el rápido aumento observado de la velocidad de generación de productos en la región de bajas concentración de alimentación de H_2 .

Para completar este análisis se considerará la distribución de residuos de los 2-butenos en función del tiempo espacial, Figuras VIII.3a y VIII.3b, y del contenido de 1-buteno en la alimentación al reactor,

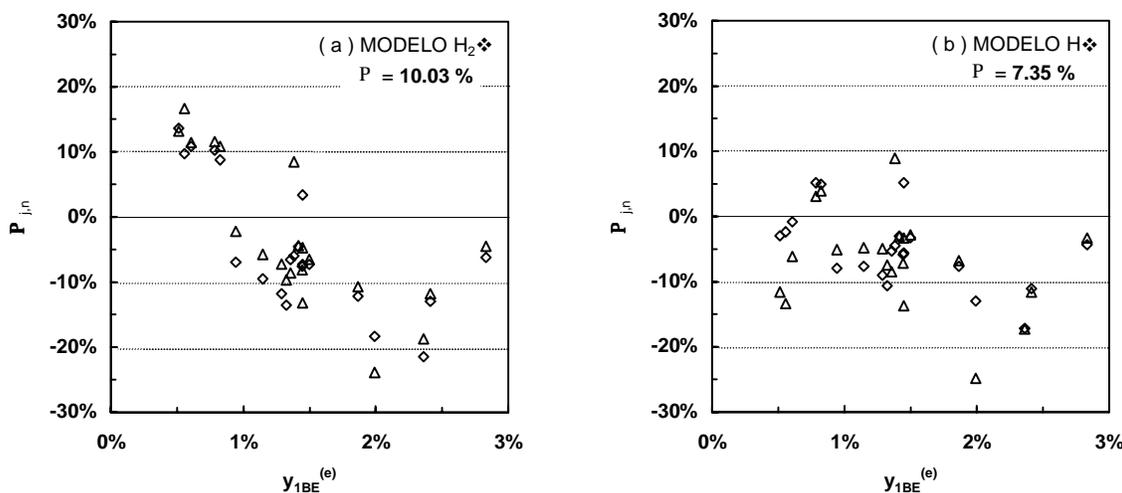
Figuras VIII.4a y VIII.4b.



Figuras VIII.3a y b. Distribución de residuos en función del tiempo espacial.

$$T = -8 \text{ }^\circ\text{C}, y_{1\text{BE}}^{(e)} = 1.43 \text{ } \%, y_{\text{H}_2}^{(e)} = 3.64 \text{ } \%$$

(Δ : cBE y \diamond :tBE).



Figuras VIII.4a y b. Distribución de residuos en función del contenido de 1-buteno en la alimentación.

$$T = -8 \text{ }^\circ\text{C}, \Gamma = 22.0 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3, y_{\text{H}_2}^{(e)} = 3.64 \text{ } \%$$

(Δ : cBE y \diamond :tBE).

En las Figuras VIII.3 los errores de estimación de cada modelo son comparables, aunque menores para el modelo “ D ”. Los residuos correspondientes al caso “ A ” evidencian una correlación positiva con Γ , indicando que el modelo subestima las fracciones molares experimentales de los 2-butenos en la

región de altos tiempos de contacto. Esta observación puede explicarse con base en las conclusiones expuestas previamente acerca de la falta de ajuste del modelo “ A ” a bajos valores de $y_{H_2}^{(e)}$: al incrementar el tiempo espacial la concentración promedio de H_2 en el reactor disminuye.

La comparación de las Figuras VIII.4 favorece al modelo “ D ” tanto por su menor error promedio, **7.35 %** contra **10.03 %** del caso “ A ”, como por la distribución más uniforme de residuos. El modelo “ A ” exhibe una notable desviación sistemática con $y_{IBE}^{(e)}$. Este problema se adjudica a que la falta de ajuste del modelo “ A ” a bajas concentraciones de H_2 perjudica en general los valores estimados de los parámetros, trasladando errores sistemáticos a otras zonas de experimentación.

VIII.1.2.4 Conclusiones del Análisis de Discriminación de Modelos.

Ambas formulaciones propuestas, “ A ” y “ D ”, proveen una estimación adecuada de los datos experimentales y de los parámetros cinéticos.

Sin embargo, a partir del análisis de discriminación desarrollado es posible seleccionar el modelo basado en la adsorción disociativa de H_2 como el “ mejor ” bajo cualquiera de los criterios analizados.

Las observaciones correspondientes a los ensayos en los cuales se varió la concentración de H_2 en la alimentación al reactor, contuvieron la información más relevante a los fines de la discriminación. Este resultado guarda coherencia con el hecho que las diferencias formales entre ambos modelos residen en la dependencia de las velocidades de reacción con la concentración de H_2 .

VIII.1.3 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL MODELO “ D ” A -8 °C.

La información tratada previamente ofrece indicios claros para afirmar que el modelo seleccionado representa de manera precisa los datos experimentales. No obstante, en este título se emplearán elementos de valoración adicionales que centran la atención sobre el modelo elegido.

En un ensayo cinético como el presentado en este trabajo, es usual no disponer de suficientes experiencias replicadas que brinden la información de los errores experimentales requerida para llevar a cabo un test de bondad de ajuste.

Sin embargo, algunos replicados han sido efectuados en los ensayos reportados previamente. Como fuera descrito en V.3.2, cada nuevo ensayo comenzó y finalizó situando el sistema en una condición experimental, definida como “ condición de test ”, a los fines de verificar el nivel de actividad del catalizador y la reproducibilidad del sistema experimental. El error experimental promedio para el conjunto de respuestas, correspondiente a las mediciones realizadas en la “ condición de test ”, es igual a **5.22 %**. El valor de P, acotado al mismo conjunto condiciones experimentales, resulta **5.77 %**. La comparación entre ambos valores, no obstante restringida a una condición experimental definida, pone de manifiesto una notable precisión en las estimaciones del modelo cinético seleccionado.

Aunque la realización de un test estadístico de ajuste no resulte factible, la aceptación de un modelo puede estar sujeta a la valoración de la finalidad a la cual servirá la formulación. En tal caso, el error relativo promedio de estimación del conjunto de las cuatro respuestas correspondiente al modelo "D", $P = 7.17 \%$, es completamente aceptable para su empleo, por ejemplo, en la simulación matemática de una unidad industrial de hidro-isomerización selectiva de 1-buteno.

En las Figuras VIII.5 – VIII.7 se comparan las fracciones molares de las cuatro respuestas medidas a la salida del reactor con las estimaciones de las mismas predichas por el modelo "D" para la totalidad de las condiciones operativas examinadas a $-8 \text{ }^\circ\text{C}$. Puede observarse que el modelo reproduce con un acuerdo satisfactorio el comportamiento experimental.

La finalidad de los siguientes párrafos es explicitar la consistencia que evidencian los valores de los parámetros cinéticos estimados para el modelo seleccionado respecto de los resultados experimentales obtenidos.

En el análisis de los resultados experimentales realizado en el Capítulo VI, se enfatizó sobre la relación entre la producción inicial de cis y trans 2-buteno a partir de 1-buteno. La relación trans/cis promedio en tal situación resultó **1.7**, valor que observó una llamativa regularidad en todo el intervalo de temperatura, composición de la alimentación y tiempos de contacto (*cf.* VI.1.3.1). En la Sección 1 del Capítulo VII se destacó la implicancia mecanística de este valor de la relación trans/cis. Por tal motivo, se considera importante remarcar que la relación entre los coeficientes cinéticos correspondientes a la producción de trans y cis 2-buteno a partir de 1-buteno es $k_5/k_4 \cong 1.6$. Este valor, que corresponde a la distribución inicial de trans a cis 2-buteno, presenta un excelente acuerdo con los resultados experimentales obtenidos y es consistente con el resultado predicho a partir del análisis configuracional del radical 2-butílico que da origen a los 2-butenos en el mecanismo postulado en esta Tesis (*cf.* VII.1.1.1).

La fase metálica activa, Pd, muestra una elevada selectividad a la adsorción de 1-buteno, siendo la secuencia de selectividad a la adsorción de los hidrocarburos e H_2 la siguiente: $K_{1BE}^{ad} > K_{2BE}^{ad} > K_{H_2}^{ad}$; en conformidad con la información relevada (*e.g.* Bond *et al.*, 1965).

Inicialmente, el parámetro α , que participa en la función de inhibición del H_2 involucrada en la hidrogenación del 1-buteno a través del radical 1-butílico (ver Tabla VII.3), fue incluido en el conjunto de parámetros cinéticos a optimizar.

Como resultado de este primer análisis de regresión se obtuvo $(k_1^I K_{1BE}^{ad}) = 7.964 \text{ mol/(g s)}$ y $\alpha = 6.646 \cdot 10^1$, con amplios intervalos de confianza en ambos casos. La matriz de covarianza de los parámetros indicó que $(k_1^I K_{1BE}^{ad})$ y α presentaban una fuerte correlación positiva entre sí con un coeficiente de correlación de **0.979**.

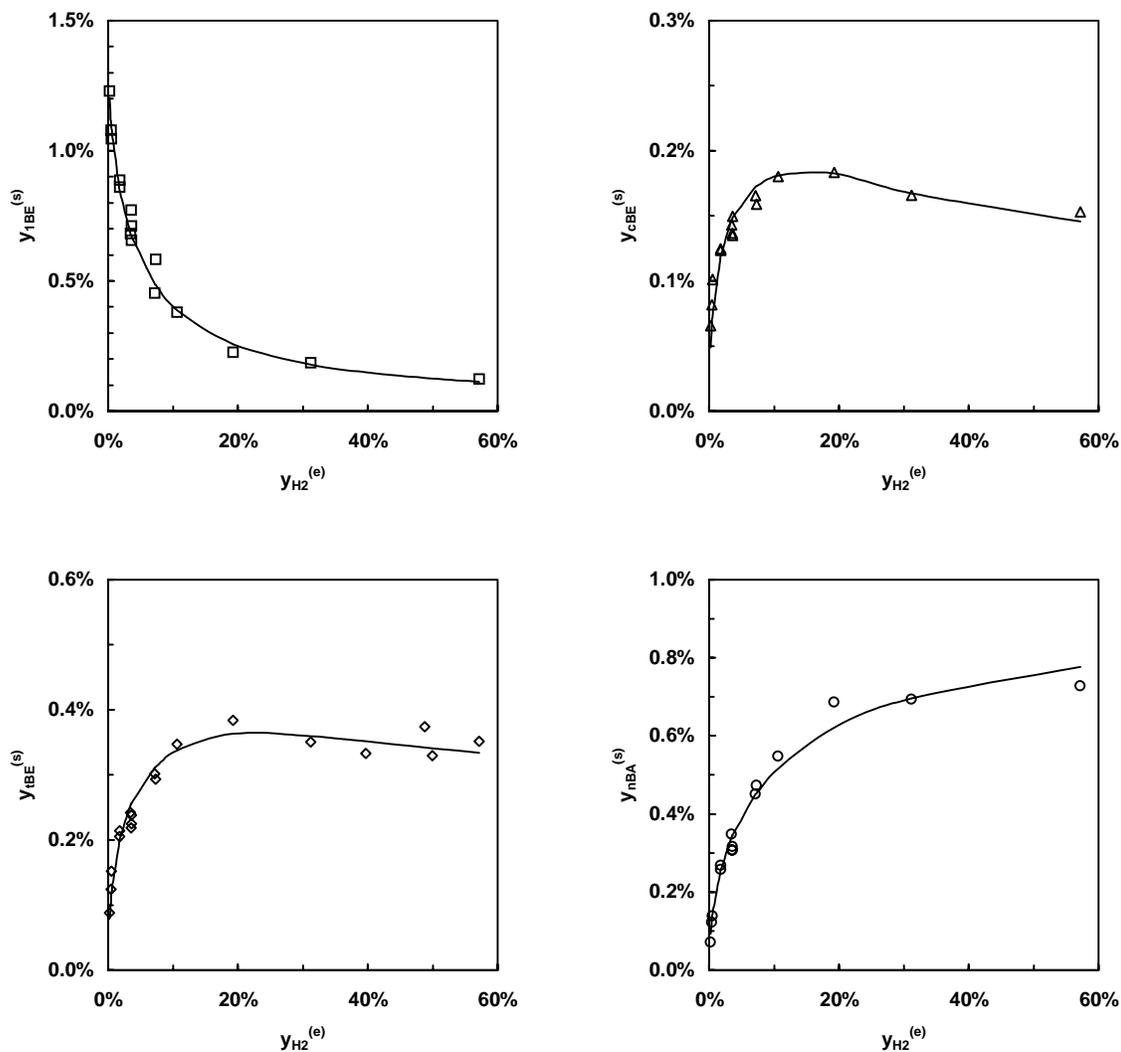


Figura VIII.5. Fracciones molares a la salida del reactor en función del contenido de H₂ en la alimentación.

Comparación entre los datos experimentales y sus estimaciones predichas por el modelo "D".

$$T = -8 \text{ }^\circ\text{C}, \Gamma = 22.5 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3, y_{IBE}^{(e)} = 1.42 \text{ \%}$$

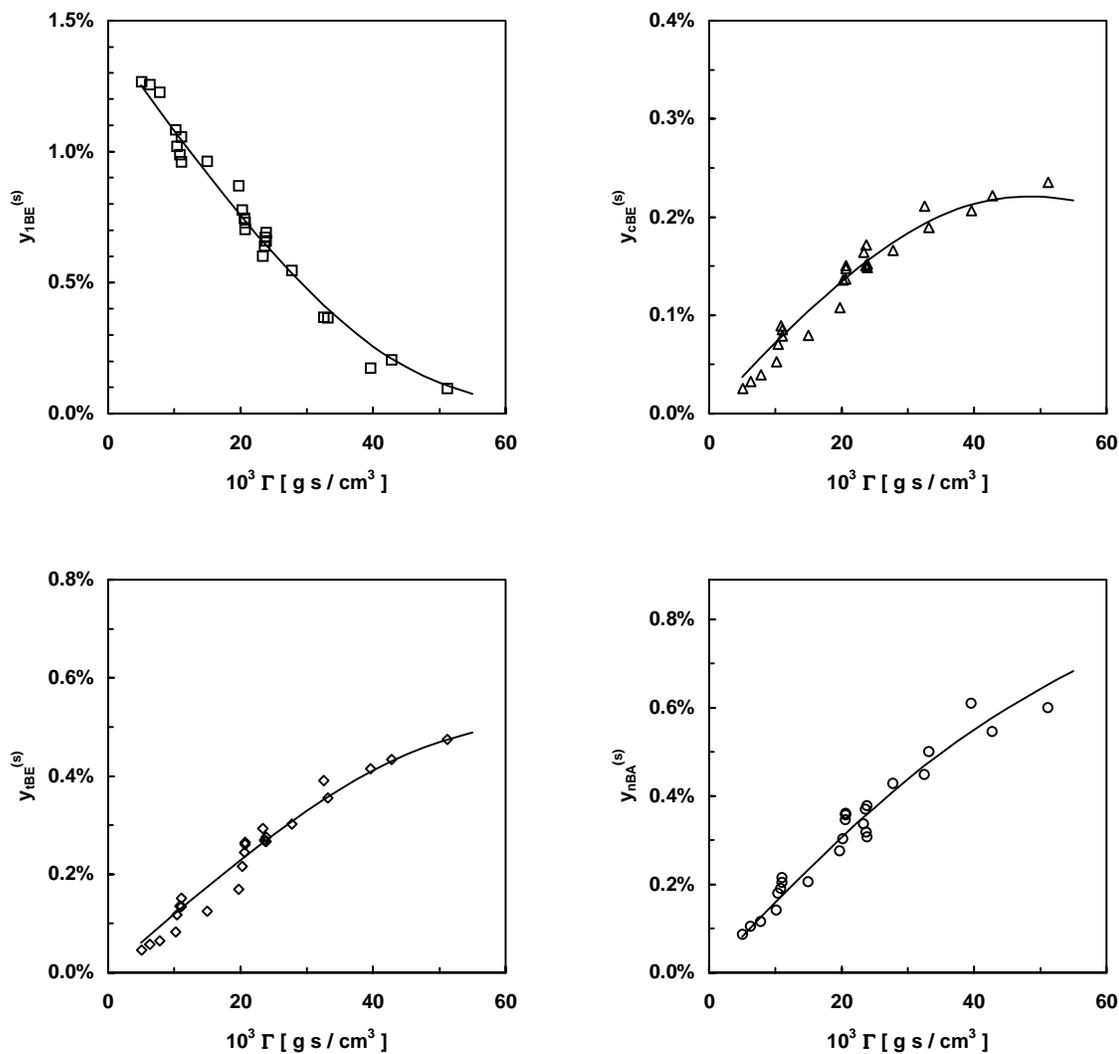


Figura VIII.6. Fracciones molares a la salida del reactor en función del tiempo espacial.

Comparación entre los datos experimentales y sus estimaciones predichas por el modelo " D " .

$$T = -8 \text{ } ^\circ\text{C}, y_{1BE}^{(e)} = 1.43 \text{ } \%, y_{H_2}^{(e)} = 3.64 \text{ } \%$$

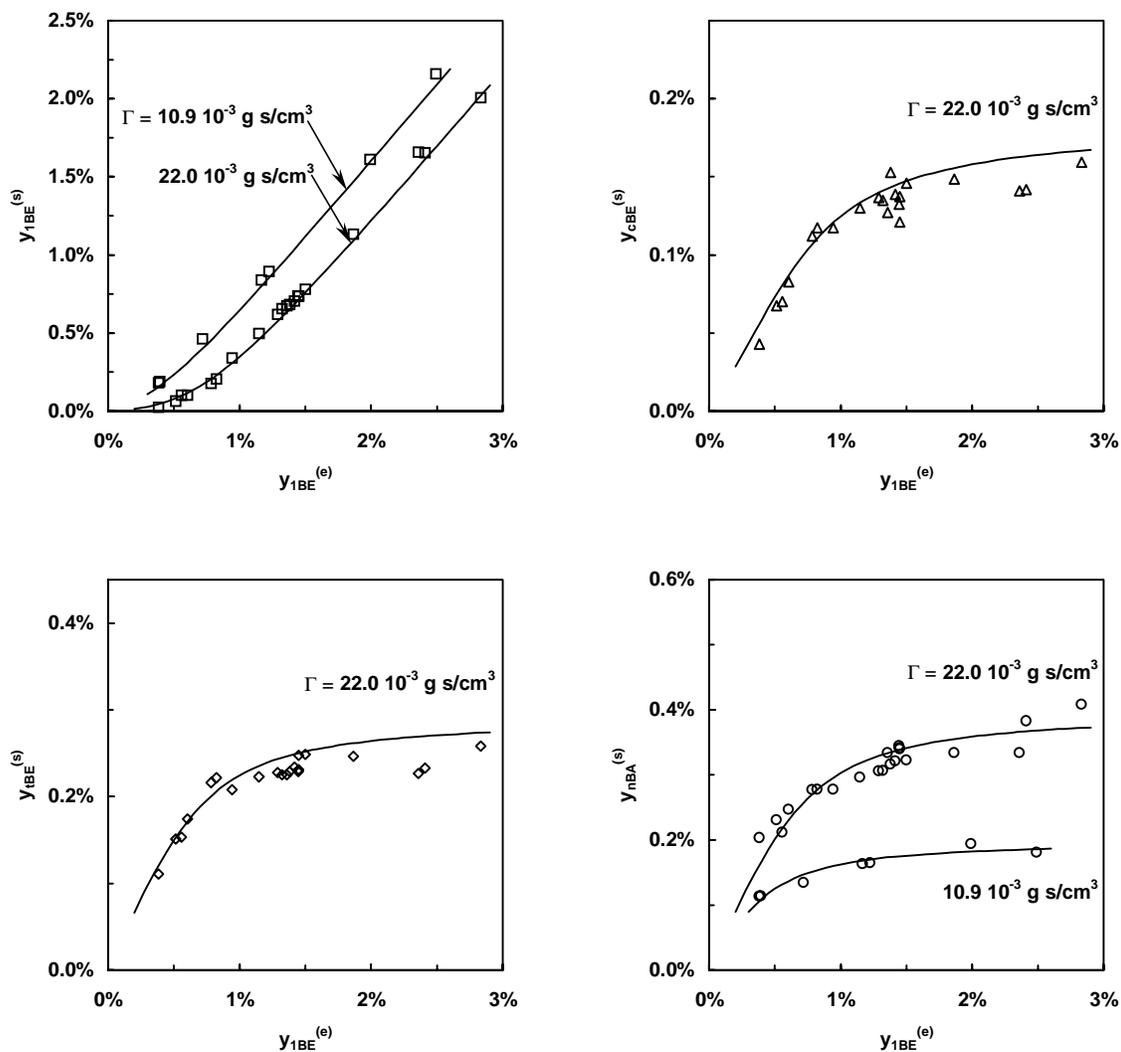


Figura VIII.7. Fracciones molares a la salida del reactor en función del contenido de 1-buteno en la alimentación.

Comparación entre los datos experimentales y sus estimaciones predichas por el modelo "D".

$$T = -8 \text{ }^\circ\text{C}, y_{H_2}^{(e)} = 3.64 \text{ } \%$$

A partir de los valores de α y $K_{H_2}^{ad}$ computados en este primer ensayo de regresión se evaluó que $\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \gg 1$ en la mayoría de las condiciones experimentales estudiadas. En particular, para el menor valor de concentración de H_2 alcanzado en los ensayos $\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \cong 6$. En consecuencia, se concluyó que para la base de datos disponible no sería factible estimar de manera independiente los parámetros ($k_1^I K_{1BE}^{ad}$) y α .

A continuación, se realizó un nuevo ensayo de regresión empleando como parámetro a estimar la relación ($k_1 K_{1BE}^{ad}$) = ($k_1^I K_{1BE}^{ad}$) / ($\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad}}$). La raíz cuadrada de y_{H_2} asociada al producto ($\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad}}$) se incorporó al numerador de la expresión cinética correspondiente a la hidrogenación del 1-buteno a través del radical $C_4H_9^\bullet$, conduciendo finalmente a una fuerza impulsora proporcional a $\sqrt{y_{H_2}}$.

Como resultado de este segundo intento se obtuvo ($k_1 K_{1BE}^{ad}$) = (**1.040 ± 0.375**) 10^{-1} mol/(g s) mientras que los valores del resto de los parámetros y la calidad en general de la regresión no sufrió modificaciones apreciables respecto del primer ensayo. Cabe destacar que el valor del cociente ($k_1^I K_{1BE}^{ad}$) / ($\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad}}$) = **7.402 10⁻² mol/(g s)**, computado en la regresión inicial, se encuentra dentro de los límites de confianza de ($k_1 K_{1BE}^{ad}$).

El parámetro α es la relación entre los coeficientes cinéticos correspondientes a la velocidad de consumo del radical $C_4H_9^\bullet$ por su hidrogenación a n-butano respecto de la desaparición del radical 1-butílico por su des-hidrogenación a 1-buteno adsorbido (*cfr.* Apéndice del Capítulo VII).

En la literatura revisada es aceptada la suposición que, en la secuencia de adición de dos átomos de H_2 al 1-buteno para formar n-butano, la adición del segundo átomo al intermediario $C_4H_9^\bullet$ es rápida (*Goetz et al.*, 1997). Dicha hipótesis avala el valor elevado de α obtenido en la regresión de los datos experimentales de esta Tesis.

El modelo " D " posee tres parámetros cinéticos dependientes: k_1^{II} , k_3 y β (*cfr.* VII.1.2.2). Éstos no fueron incluidos en el vector de parámetros a optimizar y sus valores fueron calculados a partir de las relaciones que los definen (ver **Tabla VIII.1**).

A los fines de verificar si la estimación de los parámetros de la **Tabla VIII.1** resulta adecuada, se realizaron dos nuevos ensayos de regresión: en el primero se incorporó a ($k_1^{II} K_{1BE}^{ad}$) como parámetro adicional, y en el segundo se incluyó a β . En cada caso, ($k_1^{II} K_{1BE}^{ad}$) y β resultaron **5.734 10⁻² mol/(g s)** y **4.053 10⁻¹**, estimaciones que presentan un acuerdo muy satisfactorio con los respectivos valores calculados mediante las relaciones formuladas en la **Tabla VIII.1**.

Finalmente, resta informar que la tortuosidad de medio poroso, incluida como un parámetro adicional a estimar (*cfr.* VII.2), resultó **1.516 ± 0.631**. Este valor modal se encuentra en completo acuerdo con las estimaciones de la tortuosidad realizadas mediante modelos que relacionan dicho parámetro con características estructurales del medio poroso. Para las características estructurales del

catalizador empleado (ver [Tabla V.1](#)) los modelos de Weisberg (en [Whitaker](#), 1999) y de [Friedman & Seaton](#) (1995) predicen valores de la tortuosidad de **1.4** y **1.5**, respectivamente.

VIII.1.4 ANÁLISIS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN EL INTERVALO DE TEMPERATURA -8 – 30 °C.

A los fines de estimar las energías de activación y entalpías de adsorción de los coeficientes cinéticos y constantes de equilibrio de adsorción de la [Tabla VIII.1](#), se realizó la regresión de los datos recabados de un conjunto de **50** condiciones experimentales examinadas de acuerdo a la planificación detallada en la [Tabla VI.2](#).

La funcionalidad de los coeficientes cinéticos y de las constantes de equilibrio de adsorción con la temperatura se expresó de la siguiente manera:

$$k(T) = k|_{265K} \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{265K} \right) \right], \quad (\text{VIII.10})$$

y

$$K^{ad}(T) = K^{ad}|_{265K} \exp \left[-\frac{\Delta H^{ad}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{265K} \right) \right]; \quad (\text{VIII.11})$$

en las cuales E_a simboliza la energía de activación, ΔH^{ad} la entalpía de adsorción, T indica el nivel de temperatura, R es la constante universal del estado gaseoso, $k|_{265K}$ y $K^{ad}|_{265K}$ son los coeficientes cinéticos y de las constantes de adsorción a **-8 °C (265 K)**.

En el uso de las expresiones ([VIII.10](#)) y ([VIII.11](#)), $k|_{265K}$ y $K^{ad}|_{265K}$ fueron fijados en los valores óptimos obtenidos de la regresión de los datos experimentales medidos a **-8 °C**, puesto que estos parámetros fueron computados a partir de una base experimental suficientemente amplia y numerosa. De esta manera, se evitaron los inconvenientes derivados de la fuerte correlación entre los factores pre-exponenciales y E_a ó ΔH^{ad} en expresiones de la forma de la Ley de Arrhenius ([Buzzi-Ferraris](#), 1999).

VIII.1.4.1 Ratificación de la Validez del Resultado de la Discriminación de Modelos.

Con el objetivo de extender la validez del resultado de la discriminación de modelos, realizado con base en los datos experimentales recabados a **-8 °C**, a las observaciones obtenidas en el intervalo de temperatura **0 – 30 °C**, se realizó la regresión de los datos experimentales en este rango de temperaturas empleando nuevamente ambas formulaciones “ A ” y “ D ”.

Todos los indicadores empleados para el contraste de modelos ratificaron a la formulación “ D ” como la “ mejor ” alternativa.

Por ejemplo, los valores del error relativo para el conjunto de respuestas P, Ec. (VIII.5), resultaron **14.52 %** y **11.17 %** para los modelos “ A ” y “ D ”, respectivamente.

Respecto de la estimación de los parámetros del modelo “ A ”, cabe mencionar que tanto los valores modales de los mismos, como su intervalos de confianza, no fueron satisfactorios. Las energías de activación computadas son significativamente menores a las obtenidas para el modelo “ D ”, que concuerdan razonablemente con las informadas en la bibliografía (cfr. VIII.1.6). Por ejemplo, la energía de activación de la hidrogenación del cis 2-buteno resultó (**1.171 ± 0.832**) **10³ cal/mol**, valor que observa una pobre precisión y cercano a un orden de magnitud menor que el obtenido con el modelo “ D ”, (**9.721 ± 1.031**) **10³ cal/mol**. Mediante el modelo “ A ” tampoco fue factible calcular con significado estadístico la energía de activación de la hidro-isomerización de 1-buteno a trans 2-buteno.

VIII.1.4.2 Resultados de la Regresión Empleando el Modelo Cinético Seleccionado.

Los valores óptimos de las energías de activación y entalpías de adsorción correspondientes al modelo “ D ” se informan en la **Tabla VIII.2**.

Tabla VIII.2. Valores óptimos de las energías de activación y entalpías de adsorción.

Ea ₁	(6.335 ± 0.541) 10³ cal/mol
Ea ₂	(9.721 ± 1.031) 10³ cal/mol
Ea ₄	(7.933 ± 0.527) 10³ cal/mol
Ea ₅	(9.072 ± 0.455) 10³ cal/mol
Ea ₆	(1.602 ± 1.301) 10³ cal/mol
ΔH_{1BE}^{ad}	- (4.014 ± 1.332) 10³ cal/mol

En la **Tabla VIII.2** puede observarse que los valores modales de las energías de activación presentan una excelente confiabilidad estadística, excepto, para la reacción de isomerización cis–trans que posee una energía de activación mucho menor que las correspondientes al resto de las reacciones. Esta falla en la estimación de Ea₆ puede asignarse a su mismo bajo valor, cuyo efecto es una escasa influencia de la temperatura sobre la velocidad de la reacción en cuestión. Por lo tanto, se requeriría una ampliación del intervalo de temperatura para obtener una estimación más precisa de Ea₆.

La entalpía de adsorción de los 2-butenos presentó un valor cercano a cero con amplios intervalos de confianza. Este resultado se considera previsible teniendo en cuenta que la propia estimación de $K_{2BE}^{ad}|_{265K}$ no fue estadísticamente significativa a **-8 °C (265 K)**.

Tampoco fue factible estimar con precisión razonable la entalpía de adsorción del H₂; cuya causa

se fundamentará en los siguiente argumentos.

En la regresión de los datos recabados a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtuvo un valor de $K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}$ relativamente bajo. De acuerdo a la información bibliográfica (Decker & Frennet, 1997), al aumentar la temperatura la constante de equilibrio de adsorción del H_2 disminuye, y por lo tanto la influencia de su función de inhibición sobre las velocidades de reacción será aún menor. En adición, la variación de las velocidades de reacción con la temperatura a través de la entalpía de adsorción del H_2 se ve moderada por la presencia de la raíz cuadrada que afecta a $K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}$ en las expresiones cinéticas. Estas anotaciones permiten concluir que el valor estadísticamente nulo del parámetro $\Delta H_{\text{H}_2}^{\text{ad}}$ se debe a que no fue posible ponerlo de manifiesto en forma relevante, en los rangos de temperatura y concentraciones estudiados.

En las Figuras VIII.8 – VIII.11 se presenta una comparación visual entre los datos experimentales y sus estimaciones correspondientes a los ensayos realizados a 6 niveles de temperatura entre $-8 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puede observarse que la estimación de los datos experimentales es satisfactoriamente precisa en el amplio intervalo de condiciones experimentales investigado.

El error relativo global computado para las cuatro respuestas, Ec. (VIII.5), resultó $P = 11.17\%$; verificándose la ausencia de grandes desviaciones sistemáticas.

En la Figura VIII.8 se ha representado la variación de $y_{1\text{BE}}^{(s)}$ en función de la temperatura para tres valores de concentración de 1-buteno en la alimentación, manteniendo constantes $y_{\text{H}_2}^{(e)}$ y Γ .

En esta figura se han graficado resultados correspondientes a condiciones operativas que cubren prácticamente la totalidad del intervalo de temperaturas y concentraciones estudiado. Por tal motivo, los datos experimentales abarcan toda la variación de órdenes de reacción del 1-buteno entre cero y uno. En efecto, para el mayor valor de $y_{1\text{BE}}^{(e)}$, 2.57 %, y la menor temperatura, el producto $(K_{1\text{BE}}^{\text{ad}} y_{1\text{BE}})$ tiene un valor promedio a lo largo del reactor $\cong 15$, dominante en la función de inhibición de los hidrocarburos. Al aumentar la temperatura y disminuir la concentración de 1-buteno puede verificarse que su término de inhibición es despreciable.

Puede concluirse que el acuerdo entre los datos experimentales y sus estimaciones es altamente satisfactorio en ambos extremos de órdenes de reacción y situaciones intermedias.

La mayor variación de $y_{1\text{BE}}^{(s)}$ con la temperatura observada al incrementar $y_{1\text{BE}}^{(e)}$, se debe a que,

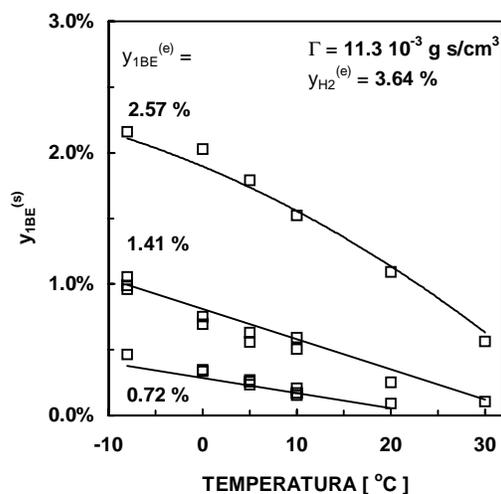
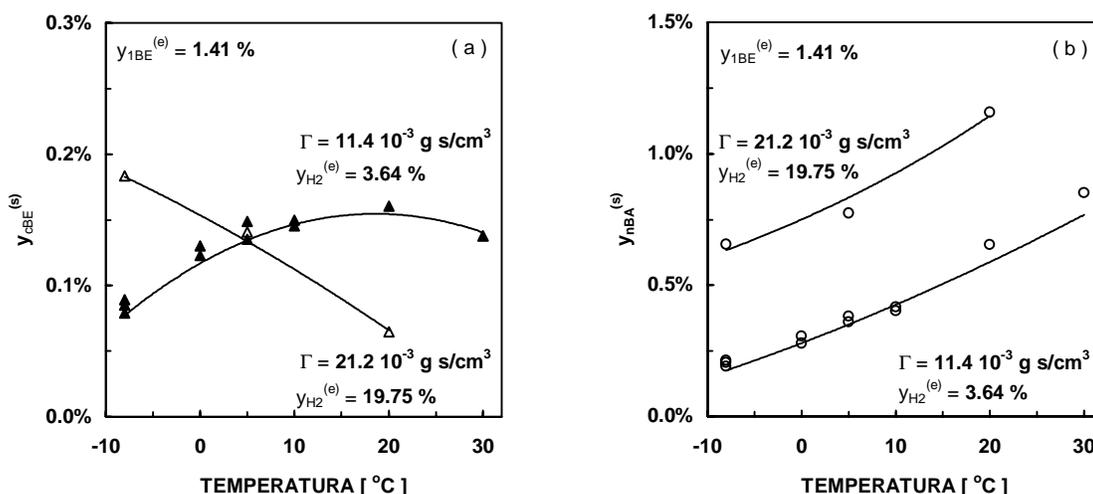


Figura VIII.8. Variación de la fracción molar de 1-buteno a la salida del reactor en función de la temperatura para diferentes valores de $y_{1\text{BE}}^{(e)}$

como fuera previamente ilustrado, en tales condiciones el 1-buteno tiende a un consumo en orden cero, y en consecuencia la energía de activación aparente es mayor que en la situación de orden uno. A los fines de aclarar esta conclusión, se tomará como ejemplo la reacción de hidro-isomerización de 1-buteno a trans 2-buteno. En la situación en la cual el 1-buteno reacciona siguiendo un orden cero respecto de sí mismo, condición correspondiente al máximo valor de $y_{1BE}^{(e)}$, r_5 es proporcional a k_5 . Por consiguiente, la energía de activación correspondiente es $E_{a_5} = 9.072 \cdot 10^3 \text{ cal/mol}$ (ver **Tabla VIII.2**). Al disminuir el contenido de 1-buteno su velocidad de reacción responde a una cinética de primer orden respecto de dicha mono-olefina. En este caso, su velocidad de consumo es proporcional a $(k_5 K_{1BE}^{ad})$. De esta manera, la influencia de la temperatura procede mediante la energía de activación aparente $(E_{a_5} + \Delta H_{1BE}^{ad}) = 5.058 \cdot 10^3 \text{ cal/mol}$. Extendiendo este ejemplo a todas las reacciones de consumo de 1-buteno, se explica la menor sensibilidad con la temperatura observada al disminuir $y_{1BE}^{(e)}$.

En las **Figuras VIII.9a y VIII.9b** se ha graficado $y_{cBE}^{(s)}$ e $y_{nBA}^{(s)}$ en función de la temperatura variando simultáneamente el contenido de H_2 en la alimentación y el tiempo espacial. Estas experiencias fueron obtenidas con un valor promedio de $y_{1BE}^{(e)}$ igual a **1.41 %**.



Figuras VIII.9a y b. Fracción molar de cis 2-buteno y n-butano a la salida del reactor en función de la temperatura, para dos condiciones operativas definidas por Γ e $y_{H_2}^{(e)}$.

En la curva correspondiente a $\Gamma = 11.4 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$ de la **Figura VIII.9a** se observa que la temperatura favorece la producción de cis 2-buteno hasta cierto valor a partir del cual el consumo del mismo por hidrogenación disminuye su velocidad de producción neta. El trans 2-buteno, no representado, muestra un comportamiento cualitativamente similar al cis 2-buteno. En los datos a **-8 °C** se evidencia que, al aumentar el tiempo espacial y el contenido de H_2 en la alimentación, se favoreció la producción de

cis 2-buteno. Sin embargo, para $\Gamma = 21.2 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$ e $y_{\text{H}_2}^{(e)} = 19.75 \%$, al aumentar la temperatura la conversión de 1-buteno es tan elevada y que la velocidad de hidrogenación de cis 2-buteno genera una disminución de su producción neta en todo el intervalo de temperatura.

La producción de n-butano representada en la **Figura VIII.9b**, sobre la curva resultante para valores de $\Gamma = 11.4 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$ e $y_{\text{H}_2}^{(e)} = 3.64 \%$, involucra condiciones operativas en la cuales el mismo es esencialmente formado a partir del 1-buteno. Para $\Gamma = 21.2 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$ e $y_{\text{H}_2}^{(e)} = 19.75 \%$ el n-butano se forma mayoritariamente a partir del 1-buteno en el dato a $-8 \text{ }^\circ\text{C}$ (ver **Figuras VIII.5**). Sin embargo, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ la hidrogenación de los 2-butenos contribuye esencialmente a producción de n-butano (ver **Figura VIII.9a**). La similar variación observada de la formación de n-butano con la temperatura, a bajos y altos valores $y_{\text{H}_2}^{(e)}$ y Γ , puede atribuirse a que las energías de activación correspondientes a las reacciones de hidrogenación de los n-butenos presentan valores próximos entre sí (ver **Tabla VIII.2**).

Se concluye que la representación de la formación de n-butano, predicha por el modelo " D ", es satisfactoriamente precisa independientemente del n-buteno que lo produzca.

En la **Figura VIII.10** se observa el acuerdo entre el modelo y las observaciones experimentales en experiencias en la cuales se varió $y_{\text{H}_2}^{(e)}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Dado que la información de mayor relevancia para la discriminación de modelos la contuvieron los ensayos realizados variando $y_{\text{H}_2}^{(e)}$ a $-8 \text{ }^\circ\text{C}$, se considera importante mostrar que el modelo también reproduce de manera precisa la variación de las observaciones experimentales con $y_{\text{H}_2}^{(e)}$ a mayores temperaturas.

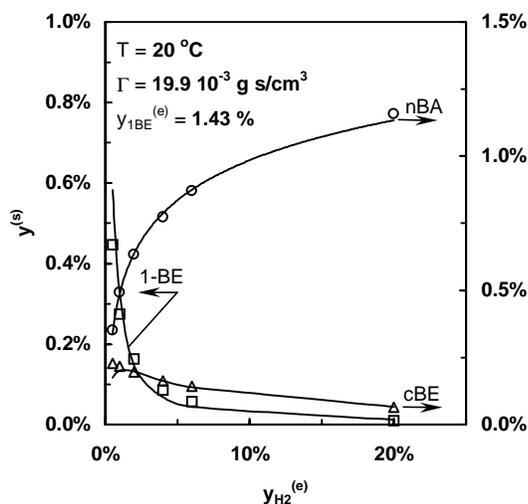
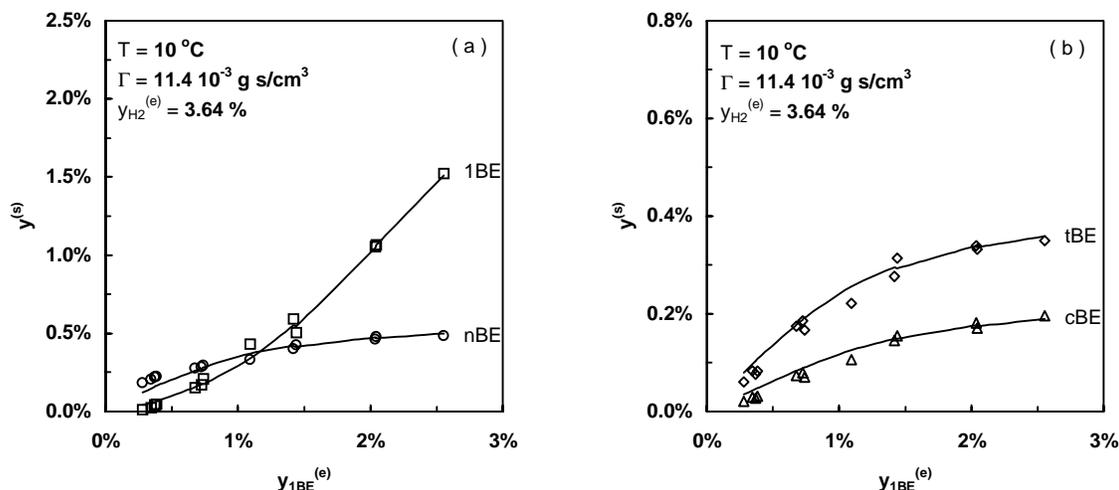


Figura VIII.10. Variación de la fracción molar de 1-buteno, cis 2-buteno y n-butano en función del contenido de H₂ en la alimentación a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

En las Figuras VIII.11a y VIII.11b se han representado las fracciones molares medidas y predichas por el modelo de las cuatro respuestas frente a variaciones de $y_{1BE}^{(e)}$ a 10 °C.

Con la incorporación de estas figuras se completa el reporte de la información experimental recabada en los ensayos a diferentes temperaturas y se puede concluir que se obtuvo un acuerdo satisfactorio entre los datos experimentales y el modelo para la totalidad de las condiciones operativas estudiadas.



Figuras VIII.11a y b. Composición a la salida del reactor en función del contenido de 1-buteno en la alimentación a 10 °C.

VIII.1.5 EFECTOS DIFUSIONALES EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA CATALÍTICA.

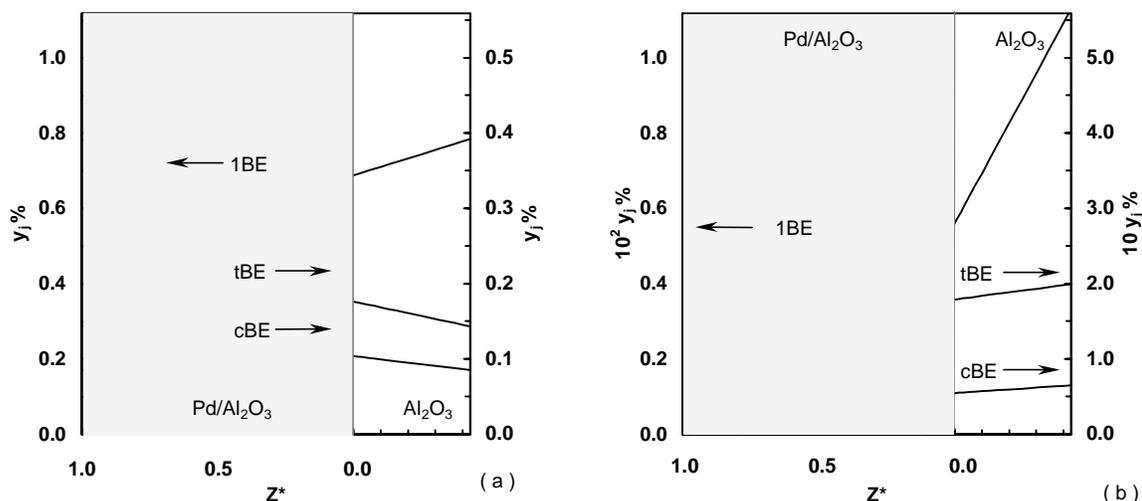
En el análisis de los resultados experimentales expuesto en el Capítulo VI se verificó una apreciable influencia de la velocidad del transporte de materia en el interior del catalizador sobre la velocidad observada de las reacciones químicas.

Por tal motivo, fue necesario desarrollar un modelo de la pastilla catalítica a los fines de resolver los balances de materia en su interior y calcular las velocidades de reacción observadas (*cfr.* VII.2).

Cabe recordar que la molienda de la pastilla esférica de catalizador original, del tipo “ cáscara de huevo ”, dio origen a partículas activas no uniformemente impregnadas. Mediante un procedimiento de normalización de estas partículas reales tridimensionales se definió la geometría de una pastilla hipotética equivalente que permitió la resolución numérica unidimensional de los balances de materia (*cfr.* VII.2.1). En las Figuras VIII.12a y VIII.12b se representan algunos perfiles de concentración en el interior de la pastilla equivalente con flujo unidimensional. Estos perfiles fueron calculados con el conjunto de parámetros cinéticos estimados mediante la regresión de los datos experimentales (ver Tablas VIII.1 y VIII.2).

En las Figuras VIII.12 la abcisa, Z^* , representa la coordenada espacial de la pastilla unidimensional adimensionalizada con el valor del espesor de la capa activa. Los perfiles corresponden a la composición del seno de la fase gaseosa a la salida del reactor para las condiciones operativas especificadas en cada figura. Para una mayor claridad, el n-butano no fue representado en ambas figuras.

En la fracción de pastilla no activa, formada sólo por Al_2O_3 , los perfiles de concentración lineales corresponden a la situación en la cual el único fenómeno existente es el transporte de materia por difusión en el medio poroso.



Figuras VIII.12a y b. Perfiles de concentración en el interior de la tableta equivalente.

Condiciones operativas: (a) $T = -8 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Gamma = 11.0 \cdot 10^{-3} \text{ g/(s cm}^3\text{)}$, $y_{1\text{BE}}^{(e)} = 1.21 \%$, $y_{\text{H}_2}^{(e)} = 3.64 \%$,

$$y_{1\text{BE}}^{\text{seno}} = 0.79 \%, y_{\text{cBE}}^{\text{seno}} = 0.085 \%, y_{\text{tBE}}^{\text{seno}} = 0.14 \%$$

(b) $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Gamma = 19.8 \cdot 10^{-3} \text{ g/(s cm}^3\text{)}$, $y_{1\text{BE}}^{(e)} = 1.44 \%$, $y_{\text{H}_2}^{(e)} = 20.0 \%$

$$y_{1\text{BE}}^{\text{seno}} = 0.011 \%, y_{\text{cBE}}^{\text{seno}} = 0.065 \%, y_{\text{tBE}}^{\text{seno}} = 0.20 \%$$

La Figura VIII.12a corresponde a una composición en el seno de la fase gaseosa en la cual se alcanza una producción neta de ambos 2-butenos.

Para la Figura VIII.12b se ha seleccionado una situación experimental en la cual la velocidad de hidrogenación promedio en la cáscara activa es similar para los tres n-butenos. En consecuencia, se observa, un consumo neto de los tres n-butenos en el interior de la partícula.

Se verifica que al aumentar la temperatura de $-8 \text{ }^\circ\text{C}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ el desarrollo de gradientes de concentración internos adquieren una significación relevante. Por otra parte, cabe mencionar que el H_2 no sufre caídas de concentración internas apreciables en cualquier condición operativa establecida.

A los fines de ilustrar cuantitativamente esta conclusión, se definirá el factor de efectividad del 1-buteno como la relación entre la velocidad de reacción observada del 1-buteno en la pastilla respecto de su velocidad de reacción calculada con la composición del seno de la fase gaseosa. Para los perfiles de la [Figura VIII.12a](#) y [Figura VIII.12b](#), el factor de efectividad del 1-buteno resultó igual a **0.96** y **0.34**, respectivamente.

VIII.1.6 COMPARACIÓN CON RESULTADOS PUBLICADOS EN LA LITERATURA.

En la [Tabla VIII.3](#) se comparan los resultados cinéticos obtenidos en este trabajo con respecto a los datos reportados en la literatura.

Aunque no hay disponible en la bibliografía un cuerpo de parámetros cinéticos correspondiente al sistema global de reacciones, fue posible recabar en la literatura información cinética puntual que permitió realizar la comparación propuesta.

En la comparación de velocidades de reacción se empleó como medida de la actividad el número de frecuencia de rotación, “turn over number”, definido como

$$\text{T.O.N.} = r \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}} \right] \frac{\text{PM}_{\text{Pd}}}{w \text{ } \mathcal{D}}, \quad (\text{VIII.12})$$

siendo: PM_{Pd} el peso molecular del Pd, w la fracción másica de Pd contenida en el catalizador, **0.214 %** en peso, y \mathcal{D} la dispersión de la fase metálica, **27 %** (ver [Tabla V.1](#)).

Los valores del T.O.N. informados en la bibliografía citada en la [Tabla VIII.3](#) corresponden a velocidades de reacción intrínsecas. Éstos fueron calculados en las condiciones de temperatura, presión y composición especificados en la tercer columna de la [Tabla VIII.3](#). En consecuencia, los T.O.N. propios se calcularon mediante los valores de r , Ec. ([VIII.12](#)), computados con las expresiones cinéticas del modelo “D” (ver [Tabla VII.3](#)), aplicadas en las condiciones experimentales de referencia, y empleando los valores de los parámetros intrínsecos obtenidos del análisis de regresión (ver [Tablas VIII.1](#) y [VIII.2](#)).

Los parámetros que reflejan la incidencia de la temperatura sobre las velocidades de reacción son las energías de activación, E_a , y las entalpías de adsorción, ΔH^{ad} . En la [Tabla VIII.3](#) también se comparan los valores propios de estos parámetros con los reportados en la bibliografía. En ambos casos, las energías de activación y entalpías de adsorción fueron obtenidos en intervalos de temperatura próximos entre sí.

A partir de los valores de T.O.N, E_a y ΔH^{ad} comparados en la [Tabla VIII.3](#) se concluye que existe una concordancia razonable entre los valores calculados por otros investigadores y los reportados en esta Tesis.

[Tabla VIII.3](#). Comparación de los resultados cinéticos propios con los publicados en la literatura.

REACCIÓN ESTUDIADA	MATERIAL CATALÍTICO	CONDICIONES EXPERIMENTALES	PARÁMETRO	VALOR INFORMADO	VALOR PROPIO
Hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno	Pd/Al ₂ O ₃ 0.45 % Pd D = 26 %	Fase Gaseosa T = 273 K P = 1 atm 4.95 % H ₂ Orden cero respecto del 1-Buteno	T.O.N.	4.0 s ⁻¹ [1]	5.7 s ⁻¹
Hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno	Pd/α-Al ₂ O ₃ 0.30 % Pd D = 26 %	Fase Gaseosa T = 273 K P = 1 atm 4.95 % H ₂ 0.92 % 1-Buteno	T.O.N.	6.5 s ⁻¹ [2]	5.3 s ⁻¹
Hidrogenación e hidro-isomerización de cis 2-buteno	Pd/α-Al ₂ O ₃ 0.30 % Pd D = 26 %	Fase Gaseosa T = 273 K P = 1 atm 4.95 % H ₂ 0.92 % cis 2-Buteno	T.O.N.	2.2 s ⁻¹ [2]	3.1 s ⁻¹
Hidrogenación e hidro-isomerización de trans 2-buteno	Pd/α-Al ₂ O ₃ 0.30 % Pd D = 26 %	Fase Gaseosa T = 273 K P = 1 atm 4.95 % H ₂ 0.92 % trans 2-Buteno	T.O.N.	1.9 s ⁻¹ [2]	1.0 s ⁻¹
Hidrogenación de n-butenos	Pd/Al ₂ O ₃ Comercial	Fase Gaseosa T = 333 – 413 K P = 1 atm	ΔH _{n-BE} ^{ad}	-3.6 Kcal/mol ^[3]	-4.0 Kcal/mol
Hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno	Pd/Al ₂ O ₃ 0.37 % Pd D = 44 %	Fase Líquida T = 293 – 373 K P = 20 atm	Ea ^[£]	9 – 10 Kcal/mol ^[4]	6 – 10 Kcal/mol

Referencias: [1] Hub *et al.* (1988), [2] Goetz *et al.* (1996), [3] Kripylo *et al.* (1975), [4] Boitiaux *et al.* (1985b).

[£] Intervalo de energías de activación correspondiente a las reacciones de hidro-isomerización e hidrogenación de 1-buteno.

CONCLUSIONES.

Se emplearon dos modelos cinéticos para interpretar los resultados de los ensayos de hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno. Uno de ellos postula la adsorción asociativa de H₂, modelo “ A ”, y el otro, identificado con “ D ”, se basa en suponer la adsorción disociativa de H₂.

Se destaca que mediante sendas formulaciones se obtuvo una representación adecuada de los datos experimentales.

Sin embargo, mediante un análisis estadístico de discriminación fue posible seleccionar el modelo “ D ” como la mejor de las dos alternativas propuestas. A tal fin se compararon los valores modales de los parámetros optimizados y sus intervalos de confianza, los errores entre los datos experimentales y sus estimaciones predichas por los modelos y la distribución de dichos errores. Cada uno de estos criterios favoreció la formulación “ D ” en todo el intervalo de temperatura, tiempo espacial y composición de la alimentación abarcado en este estudio cinético.

Del análisis realizado cabe destacar que mediante la distribución de residuos se identificaron las condiciones operativas para las cuales la representación obtenida mediante la alternativa “ D ” resultó claramente superior. Los residuos correspondientes al modelo “ A ” evidenciaron amplias y sistemáticas desviaciones particularmente en las condiciones de bajos contenidos de H₂ en la alimentación. Esta metodología permitió explicar las diferencias de estimación entre ambos modelos propuestos en términos de la diferente funcionalidad de las expresiones cinéticas con la concentración de H₂.

El modelo “ D ” permite una representación satisfactoriamente precisa del conjunto integral de observaciones experimentales, resultando un error relativo de estimación para el conjunto de las respuestas del **11.17 %**.

Mediante las experiencias realizadas a **-8 °C** fue factible estimar con razonable confiabilidad estadística **7** de los **8** parámetros cinéticos del modelo “ D ”. En particular, la constante de adsorción global de los 2-butenos evidenció amplios intervalos de confianza. Se concluyó que a los fines de computar con precisión estadística K_{2BE}^{ad} es necesario poner de manifiesto tal parámetro de manera adecuada, recurriendo a experiencias en las cuales la concentración de los 2-butenos sea suficientemente elevada.

Sobre la base experimental recabada en el intervalo **0 – 30 °C** se computaron los valores óptimos de las energías de activación y entalpías de adsorción. La energía de activación correspondiente a la reacción de isomerización cis-trans y las entalpías de adsorción de los 2-butenos y del H₂ resultaron nulas en un sentido estadístico. En otras palabras, estos parámetros resultaron irrelevantes en la minimización de la función objetivo del método de regresión dado el conjunto de datos experimentales disponibles. El resto de las energías de activación y la entalpía de adsorción del 1-buteno fueron estimados con una confiabilidad estadística altamente satisfactoria.

Cabe destacar que la representación del conjunto de datos experimentales obtenidos entre **-8 °C – 30 °C** mediante valores de energías de activación y entalpías de adsorción constantes en todo el

intervalo, es un indicio de que la validez de los mecanismos postulados puede extenderse a mayores temperaturas que las estudiadas en este trabajo.

A los fines de computar los valores intrínsecos de los parámetros cinéticos se incluyó en el modelo empleado en la regresión la resolución numérica de los balances de materia en el interior de la pastilla catalítica. Los gradientes internos de concentración computados confirmaron la existencia de importantes limitaciones difusionales internas en todo el intervalo de condiciones experimentales estudiado.

Se realizó una comparación de los valores propios de números de frecuencia de rotación, energías de activación y entalpías de adsorción con los informados en la bibliografía disponible. Los valores obtenidos en este estudio cinético y los reportados en las fuentes consultados presentan un acuerdo razonable, teniendo en cuenta la variedad de condiciones experimentales investigadas y la diversidad de catalizadores de Pd empleados.