

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Velocidad de reacción

En sistemas heterogéneos G-S y L-S catalítico,  $r$  se refiere a  $W$  (peso catalizador),  $V_{\text{cat}}$  (volumen catalizador),  $V_L$  (volumen de lecho)...preferentemente  $W$ :

$$r = \frac{d\xi}{\boxed{W} \cdot dt} = \frac{dn_j}{\nu_j \cdot \boxed{W} \cdot dt}$$

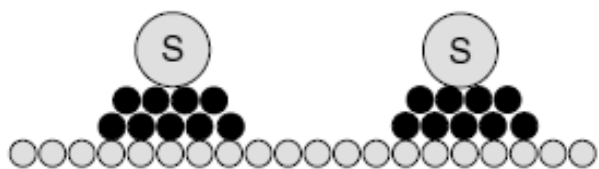
## Mecanismos de desactivación

El peso de catalizador  $W$  se refiere en realidad a la actividad del catalizador. Esta puede variar durante el uso del catalizador por diversos mecanismos:

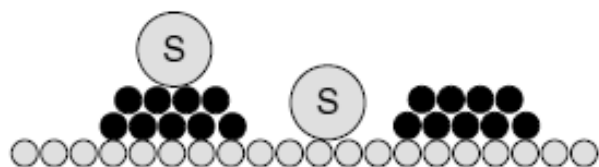
- 1) Envenenamiento: adsorción irreversible de compuestos o elementos que bloquean los centros activos
- 2) Envejecimiento: modificación estructural del soporte y/o de la fase activa que implica desactivación.
- 3) Ensuciamiento: bloqueo de poros y/o superficies porosas por deposición (subproductos, polímeros en la alimentación, etc).

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

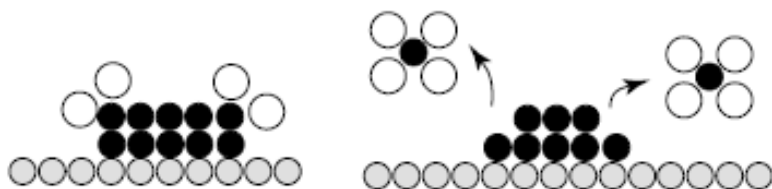
## Mecanismos de desactivación



Selective poisoning



Non-selective poisoning



Leaching

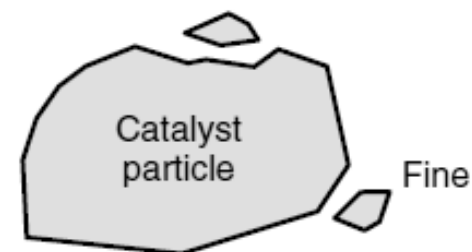


Sintering

Pore plugging



Fouling



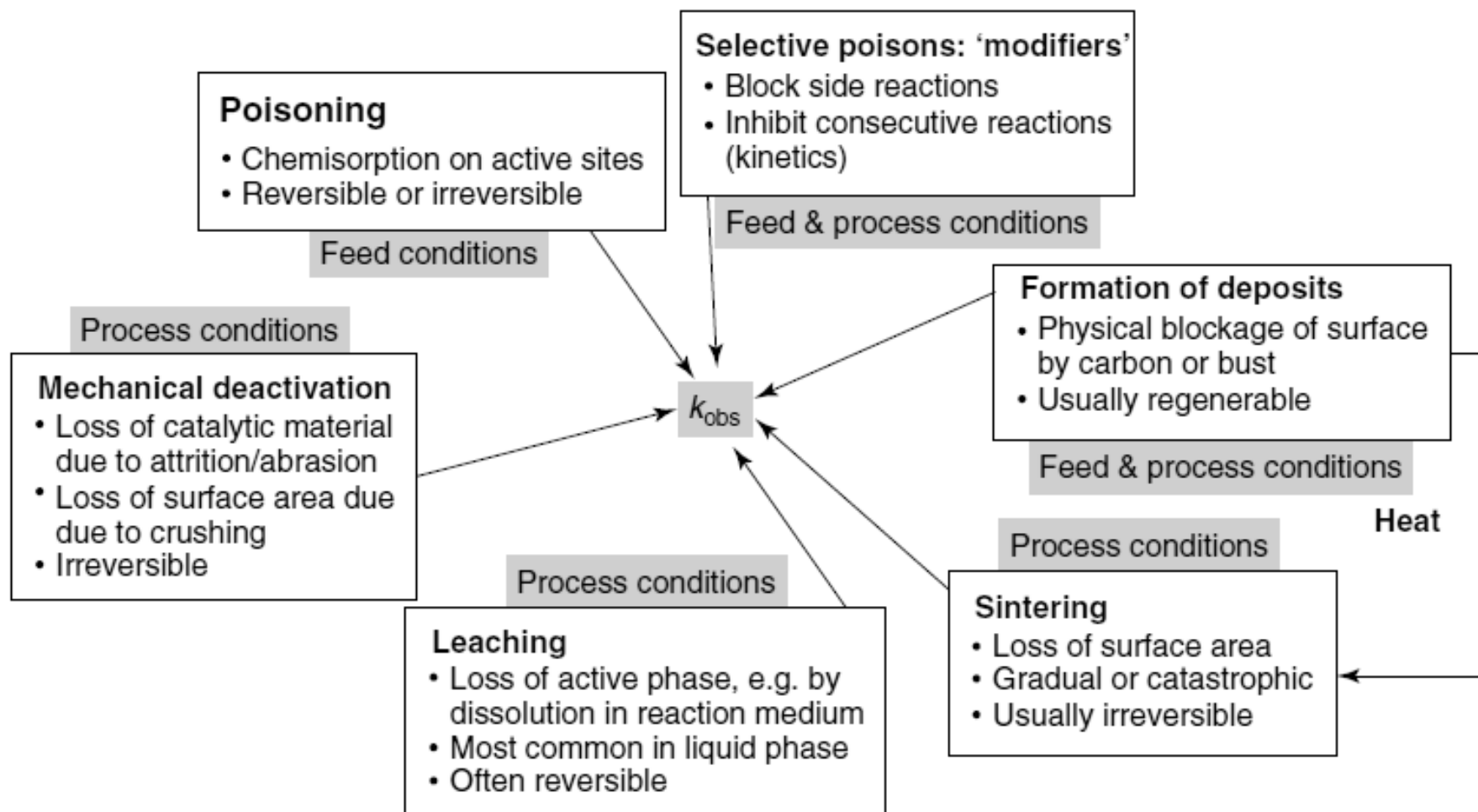
Attrition

- = active site
- = support
- = species in reaction medium

(Fuente: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH. 2008).

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Mecanismos de desactivación: causas, efectos, soluciones



Regeneración: posible si la desactivación es reversible (lixiviados, depósitos)

Prevención: modificación de proceso (limpieza, + o - temperatura, reactor...)

(Fuente: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH. 2008).

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Actividad remanente

Las modificaciones estructurales de los componentes del catalizador suelen afectar a su actividad y a su selectividad. Simplificando, se puede aceptar solo el cambio de actividad y definir la actividad remanente (o residual) como:

$$a = \frac{\text{velocidad de reacción a tiempo } t}{\text{velocidad de reacción inicial}} = \frac{(-R_A)}{(-R_A)_0}$$

Así, la velocidad de evolución del componente A, en una reacción simple, será:

$$(-R_a) = a(t) \cdot f(k_i(T), K_j(T), C_A, C_B \dots C_j)$$

Y la velocidad de desactivación será:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = g(a) \cdot \varphi(k_i(T), K_j(T), C_A, C_B \dots C_j)$$

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Desactivación por envenenamiento

Los procesos de envenenamiento son procesos de quimisorción irreversible sobre los centros de la fase activa. Suponiendo un solo tipo de centro activo y que el bloqueo es mol a mol, se suele aceptar una cinética de orden 1:



$$a = \frac{C_L}{C_{L0}} = e^{-k_d t} \Rightarrow -\frac{da}{dt} = k_d \cdot a$$

(Fuente: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH. 2008).

**Tab. 2** Examples of catalyst poisons

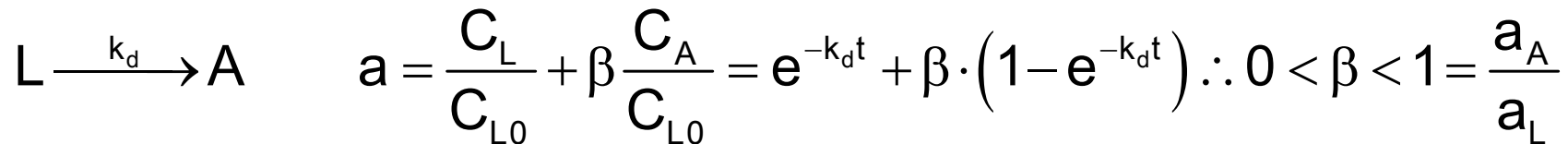
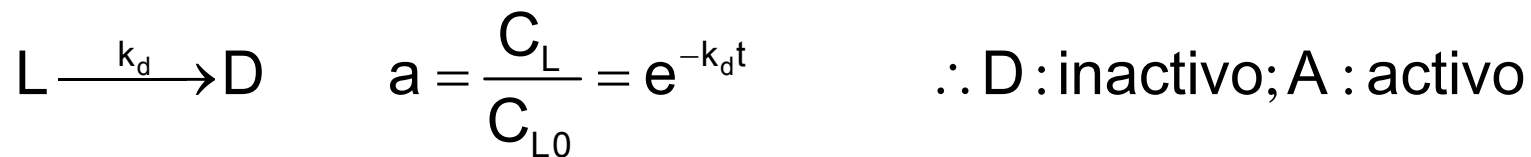
<i>Type of poison</i>	<i>Examples</i>	<i>Reaction</i>
Strong chemisorbers	H <sub>2</sub> S in Pt catalysts H <sub>2</sub> S in Ni catalysts NH <sub>3</sub> in acid catalysts CO in Fe catalysts	Hydrogenation, catalytic reforming Hydrogenation, steam reforming Hydrocracking Ammonia synthesis
Metals	V, Ni in Co and Mo sulfides Pb in noble metal catalysts	Hydrotreating Oxidation of CO, hydrocarbons
High molecular weight product	Coke from dienes, acetylenes Coke in acid catalysis	Pyrolysis gas selective hydrogenation FCC

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

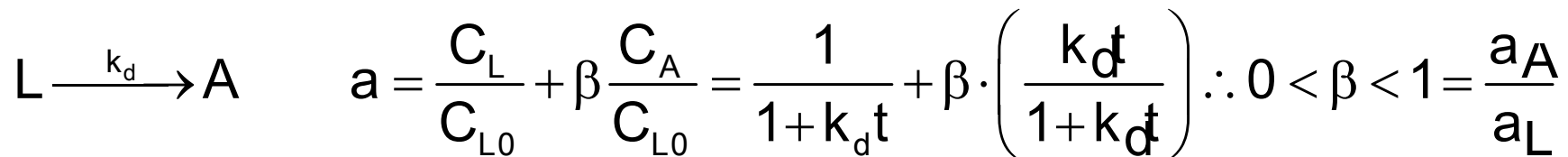
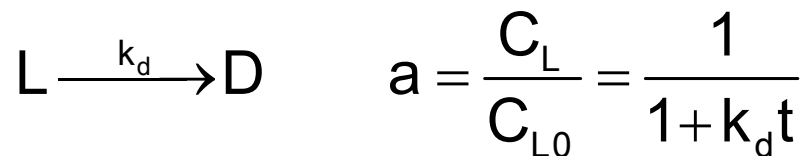
## Desactivación por envejecimiento

En procesos de desestructuración de la fase activa (p.ej. enzimas, sinterización) y del soporte se acepta muchas veces cinéticas de orden 1 o 2 con o sin actividad remanente final (desactivación parcial o total).

### Esquemas para modelos de orden 1



### Esquemas para modelos de orden 2

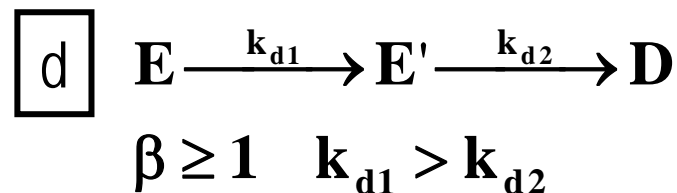
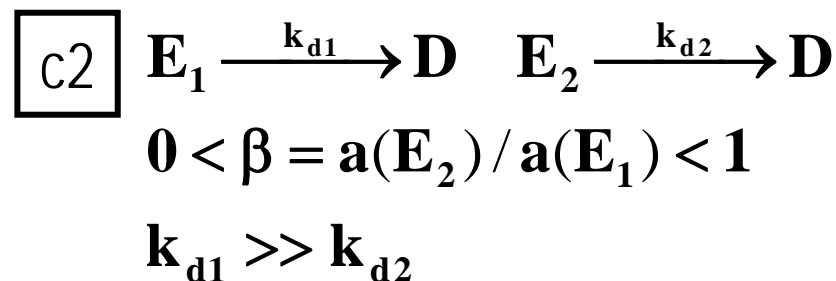
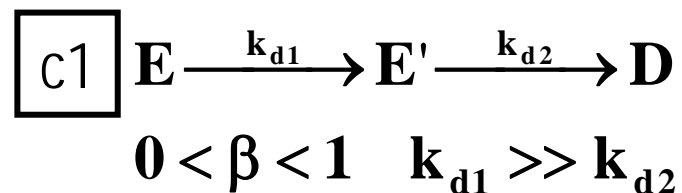
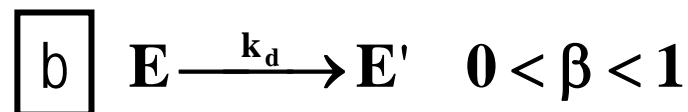
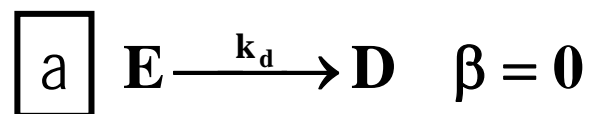
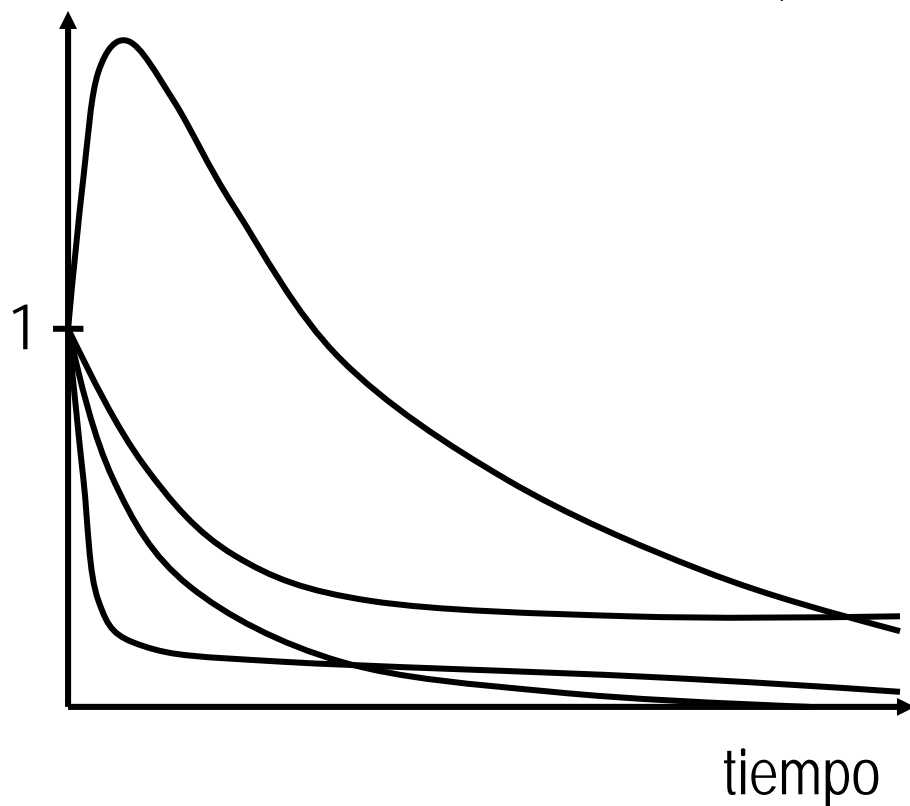


# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Desactivación por envejecimiento

Algunos catalizadores evolucionan a especies intermedias con cierta actividad, que luego se desactivan (por ejemplo, enzimas).

$$\text{a.r.} = \frac{a}{a_0} \quad \beta, \beta_1, \beta_2 \dots = \frac{a(\mathbf{E} \neq \mathbf{E}_0, \mathbf{E}_{\text{ref}})}{a(\mathbf{E}_0, \mathbf{E}_{\text{ref}})}$$

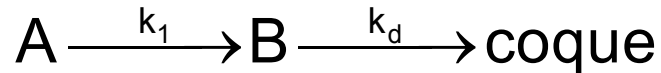


# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Desactivación por ensuciamiento

La deposición de coque se da en muchas reacciones en refinería y petroquímica. El bloqueo o "plugging" es típico de sistemas soportados con alimentaciones particuladas... El bloqueo puede ser de poro o de Superficie. Si el precursor del coque se forma en fase fluida: modelo de Szepe y Levenspiel (separable):

En serie



$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_d C_A^m a^d \propto r = k C_A^m$$

Modelos empíricos

$$r_{\text{real}} = \Phi_C r_{\text{teórica}}$$

$$\Phi_C = 1 - \gamma t$$

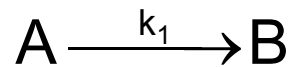
$$\Phi_C = \exp^{-\gamma t}$$

$$\Phi_C = \frac{1}{1 + \gamma t}$$

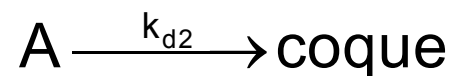
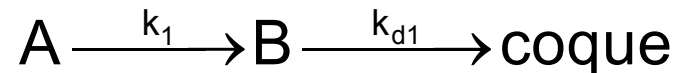
$$\Phi_C = \frac{\gamma}{t^\beta}$$

$$\Phi_C = (1 + \gamma t)^{-n}$$

En paralelo



En serie-  
paralelo



$$r_d = k_d (C_A + C_R)^m a^d$$



# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Desactivación por ensuciamiento

Muchas veces el coque se forma a partir de un radical adsorbido en superficie, ya que reactivos y productos pueden estar adsorbidos (cinéticas LHHW). Así, el efecto de desactivación aparece en las constantes cinéticas y en las de equilibrio. Estos modelos se llaman modelos no separables y, como los separables, son modelos mecanísticos (no empíricos).

(Fuente: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH. 2008).

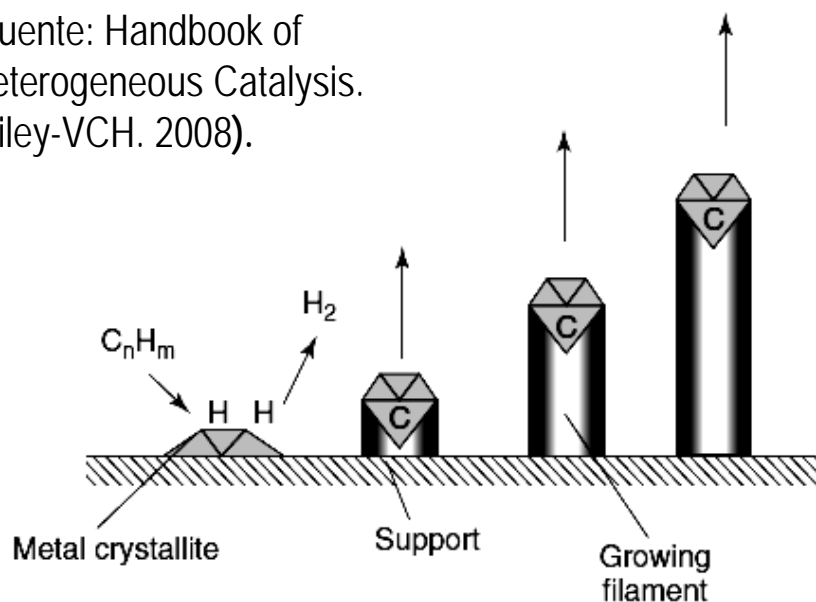


Fig. 11 Schematic of carbon formation on a supported metal catalyst.

Tab. 4 Examples of rate equations for coke formation,  $r_C^a$

Type of reaction	Rate equation
Parallel $A \begin{cases} \rightarrow B \\ \rightarrow C \end{cases}$	$r_C = \frac{k_{AC}^0 N_T K_A \Phi_C \cdot p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (16)$
Series $A \rightarrow B \rightarrow C$	$r_C = \frac{k_{BC}^0 N_T K_B \Phi_C \cdot p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (17)$

<sup>a</sup>A represents the reactant, B the desired product and C coke;  $k_{AC}^0$  and  $k_{BC}^0$  are the rate constants for formation of C from A and B, respectively,  $K_A$  and  $K_B$  are the respective adsorption equilibrium constants and  $p_A$  and  $p_B$  are the partial pressure of A and B.

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Velocidad de reacción

En sistemas heterogéneos G-S y L-S catalítico,  $r$  se refiere a  $W$  (peso catalizador),  $V_{\text{cat}}$  (volumen catalizador),  $V_L$  (volumen de lecho)...preferentemente  $W$ :

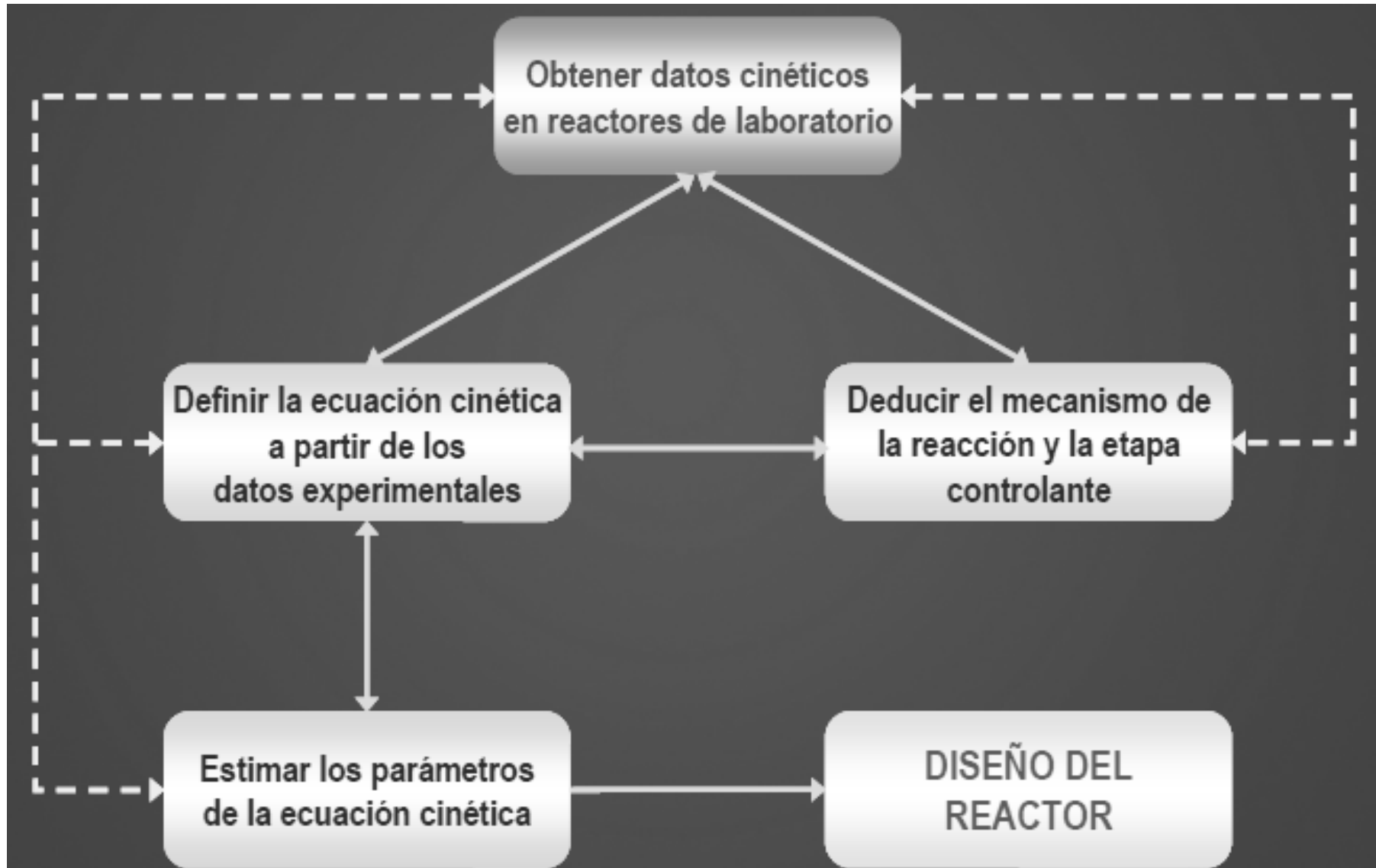
$$r = \frac{d\xi}{W \cdot dt} = \frac{dn_j}{\nu_j \cdot W \cdot dt}$$

## Objetivos de la aplicación de los métodos cinéticos

- 1) Desarrollo de la metodología de obtención de datos cinéticos
- 2) Aplicación de métodos para discriminación entre varios modelos cinéticos mecanísticos
- 3) Obtención de parámetros cinéticos óptimos

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Diagrama de flujo de información cinética



# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Posibles equipos experimentales

- 1) **Lecho fijo (FBR):** integral y diferencial. Recirculación. Problema: isothermicidad.
- 2) **Lecho fluidizado:** integral y diferencial. Problema: descripción de su fluidodinámica.
- 3) **Reactor tanque cesta (BSTR):** Flujo en mezcla completa. Problema: precio.
- 4) **Microrreactor uniparticular:** Problema: no es representativo.

## Datos experimentales obtenidos en cada equipo

### **Lecho fijo (FBR) y fluidizado**

Datos integrales ( $X_A$  vs.  $t$ ) y diferenciales ( $r$  vs. tiempo).  $r = X_A / (W/F_{A0})$ .

### **Reactor tanque cesta (BSTR)**

Datos diferenciales

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Condiciones para la obtención de datos experimentales

**Reactor isoterma y generalmente operando en continuo**

**Ausencia de controles difusionales externo e interno: control R.Q.**

Selección de la velocidad lineal de paso de los gases (difusión externa) y el tamaño de partícula (difusión interna) adecuados. Estudio a la  $T$  y  $C_{\text{cat}}$  máximas (velocidad R.Q. máxima)

**Empleo de reactores (continuos) con comportamiento lo más próximo a los modelos ideales  $\Rightarrow$  Hipótesis de mezcla perfecta // Hipótesis de flujo pistón**

**Facilidad de operación, muestreo y análisis**

**Facilidad de construcción y bajo coste**

**Unidades ( $r$ ,  $-R_A$ ) en reacciones catalíticas heterogéneas**

$\text{mol (masa de catalizador)}^{-1} (\text{tiempo})^{-1} : \text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

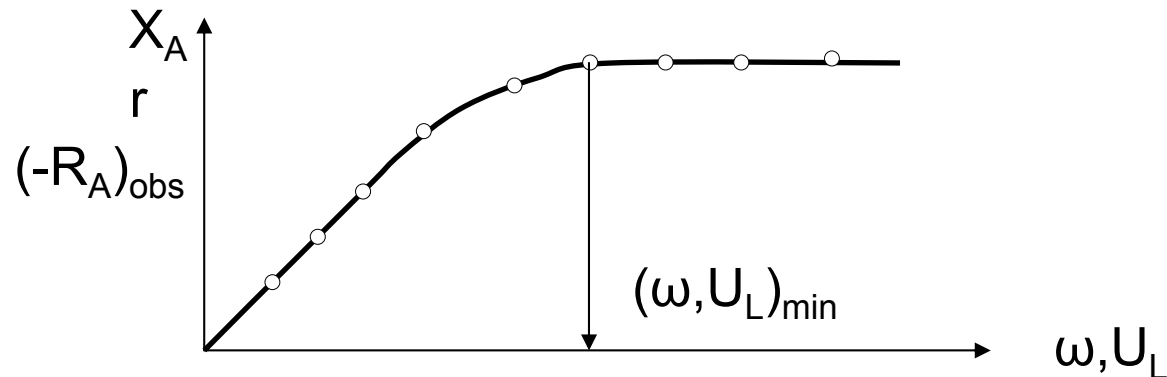
# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Ausencia de control por parte de los fenómenos de transporte

### Transporte externo

#### Ausencia de controles difusionales externos

- 1) Determinación experimental del flujo mínimo ( $Re$  mínimo,  $h$  y  $k_c$  mínimos)



- 2) Aplicación del criterio de Mears en esferas ( $C_{Ai} = 0,95 C_{AF}$ ,  $T_i = 0,95 T_F$  como mínimo)

No hay gradiente de  $C$  si:

$$\frac{(-R_A)_{obs} R_p \rho_p n}{k_c C_{AF}} < 0,15$$

No hay gradiente de  $T$  si:

$$\left| \frac{(-\Delta H_R)(-R_A)_{obs} \rho_p R_p E_a}{h \cdot R \cdot T_F^2} \right| < 0,15$$

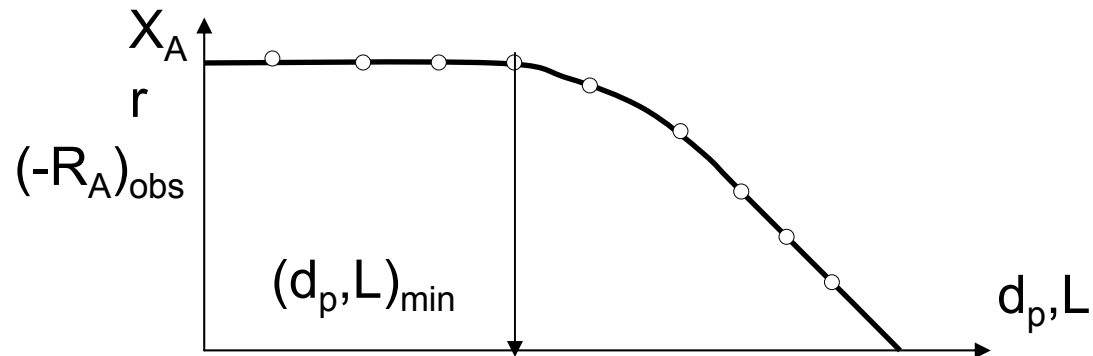
# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Ausencia de control por parte de los fenómenos de transporte

### Transporte interno

#### Ausencia de controles difusionales internos

- 1) Determinación experimental del tamaño de partícula mínimo, de  $C_{cat}$  mínima



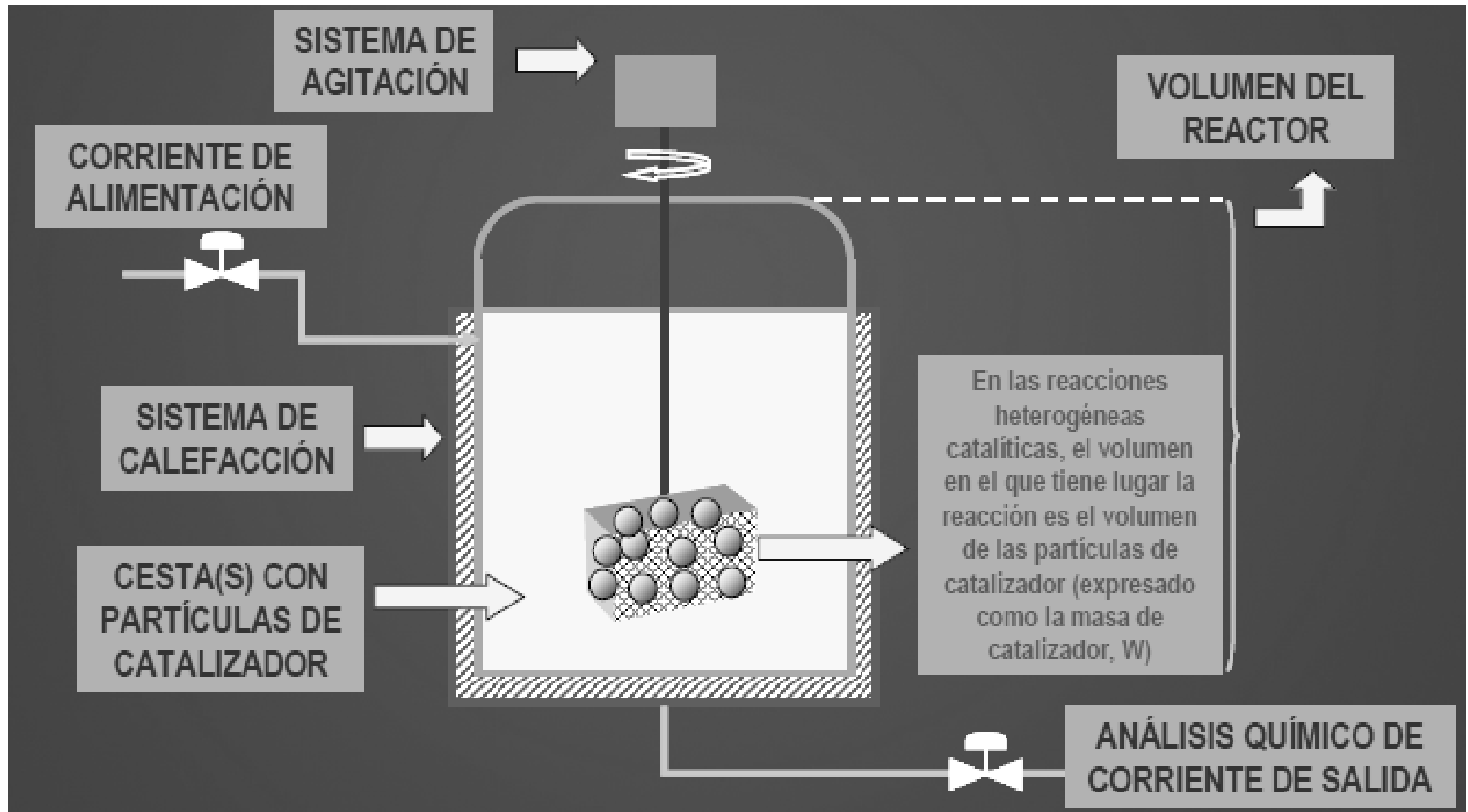
- 2) Aplicación del criterio de Weisz-Prater ( $C_{Al} = 0,95 C_{AF}$ ,  $T_I = 0,95 T_F$  como mínimo)

Para ordenes 0 a 1, no hay gradiente de C si:

$$C_{WP} = \eta \phi^2 = \frac{(-R_A)_{obs} R_p^2 \rho_p}{D_e C_{Al}} \leq 0,3$$

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

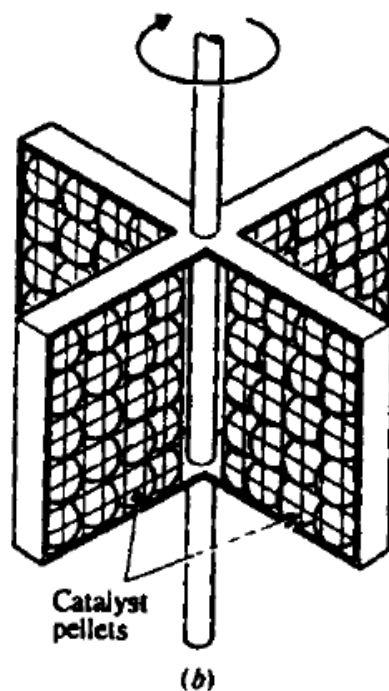
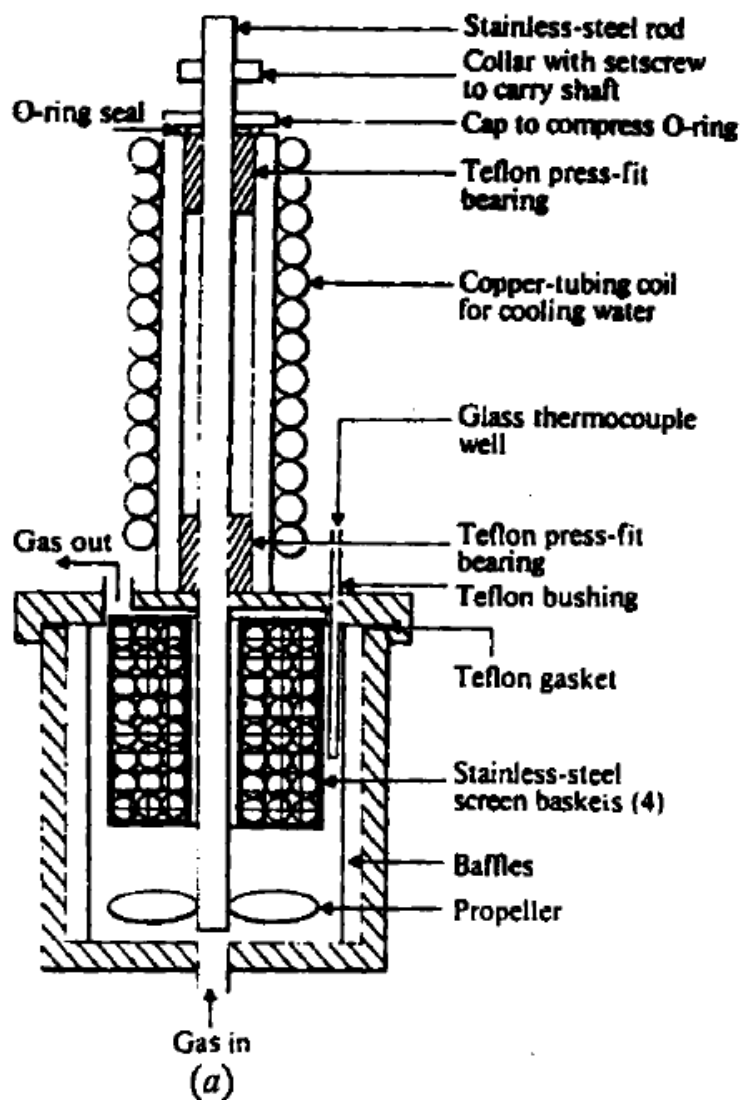
## Equipos experimentales: reactor cesta o BSTR (mezcla perfecta)





# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Equipos experimentales: reactor de cesta giratoria o BSTR G-S (mezcla perfecta)



Wichgaarden, R.J. y col. (1998). *Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts and Processes*. Wiley-VCH.

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Equipos experimentales: reactor cesta o BSTR (mezcla perfecta)

1. Un experimento realizado a un determinado  $W$  y  $F_{A0}$  proporciona un valor de conversión  $X_A$  y un valor de velocidad.
2. Se necesitan una serie de experimentos realizados a diferentes  $W/F_{A0}$  para obtener diferentes pares de valores  $X_A$  y  $(-R_A)$ .
3. Esos pares de valores se utilizarán para la determinación de los parámetros cinéticos (métodos diferenciales)

$$F_{A0} \text{ (mol/tiempo)} = C_{A0} \text{ (mol/volumen)} \times Q \text{ (volumen/tiempo)}$$

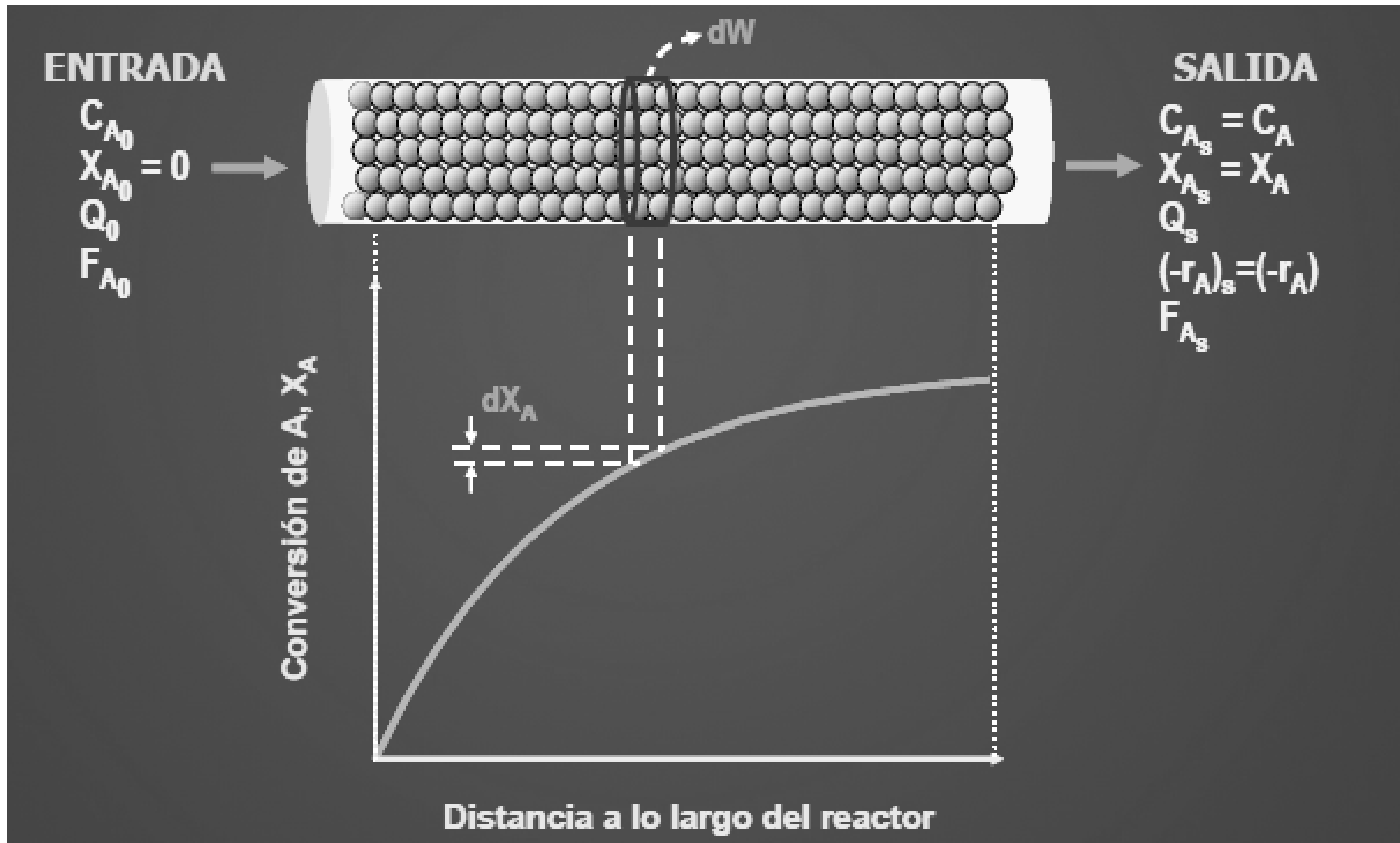
### Balance de materia (isotermo)

$$F_{A0} = F_A + (-R_A) \cdot W = F_{A0} (1 - X_A) + (-R_A) \cdot W$$

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_A}{(-R_A)} \Rightarrow (-R_A) = \frac{X_A}{(W/F_{A0})}$$

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Equipos experimentales: reactor de lecho fijo (flujo pistón)



# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Equipos experimentales: reactor de lecho fijo (flujo pistón)

1. Un experimento realizado a un determinado  $W$  y  $F_{A0}$  proporciona un valor de conversión  $X_A$ .
2. Se necesitan una serie de experimentos realizados a diferentes  $W/F_{A0}$  para obtener una curva de conversión  $X_A$  frente al tiempo espacial. Su diferenciación da valores de  $(-R_A)$ .
3. Si se supone la ecuación cinética, la integración del balance de materia (isotermo) permitirá la obtención de los parámetros cinéticos.

### Balance de materia (isotermo)

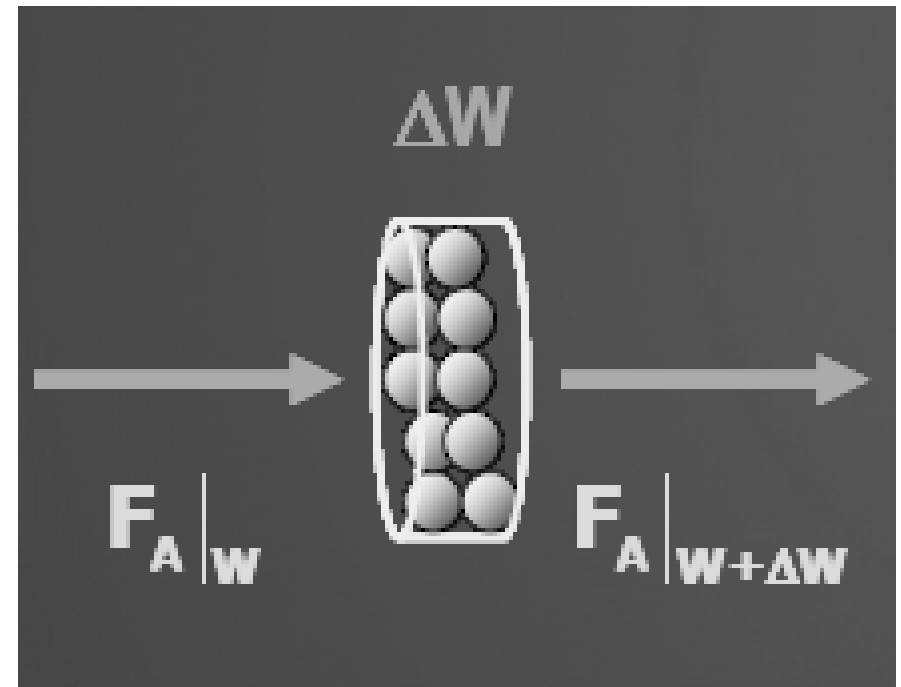
$$F_{A|W} = F_{A|W+dW} + (-R_A) \cdot dW$$

$$F_{A|W} = F_{A|W} \cdot (1 - dX_A) + (-R_A) \cdot dW$$

$$\rightarrow F_{A0} dX_A = (-R_A) \cdot dW$$

$$\frac{dW}{F_{A0}} = \frac{dX_A}{(-R_A)} \Rightarrow (-R_A) = \frac{dX_A}{d(W/F_{A0})}$$

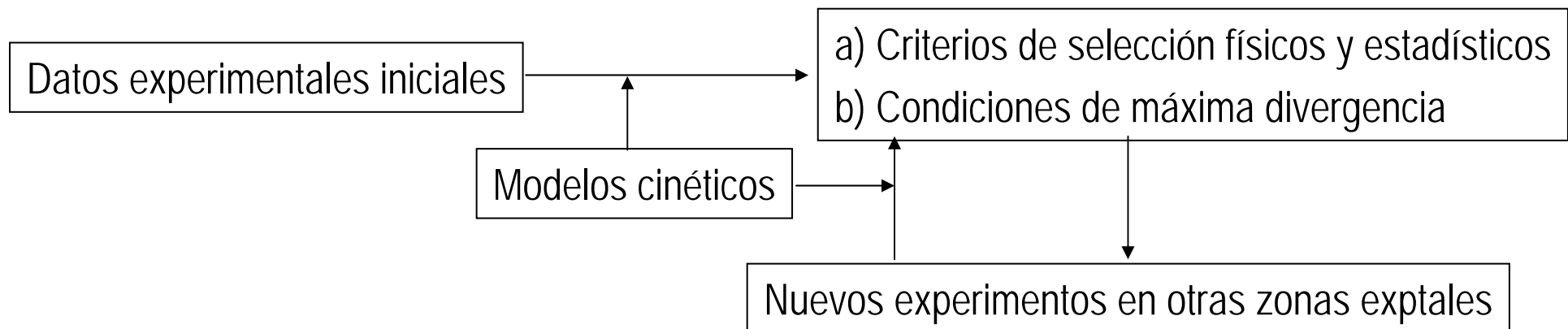
$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_A=X_{Ae}}^{X_A=X_{As}} \frac{dX_A}{(-R_A)}$$



# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Estrategias experimentales para la obtención e interpretación de datos cinéticos

1. Diseño de experimentos clásico: estudio de las variables una a una (las otras, en valores ctes).  
Es importante, en general:
  - a) Cubrir la zona experimental bien (número elevado de experimentos)
  - b) Considerar los datos entre el 30 y el 90% de conversión si se aplica el método integral. Si es el diferencial, usar datos a conversión menor del 20% reduciendo error experimental.
  - c) Realizar experimentos a varias relaciones molares iniciales de reactivos y productos.
2. Diseños factoriales: para estudiar el efecto de las variables. Varios cambios a la vez, estudio de efectos sinérgicos (efectos de dos, tres...variables juntas).
3. Diseño secuencial: diseño específico para discriminación de modelos cinéticos.



# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Interpretación de datos

Aspectos:                    propuesta de modelos y manipulación matemática de los mismos  
                                  cálculo de parámetros cinéticos y su estadística en cada modelo  
                                  discriminación de modelos (elección del más adecuado)  
                                  validación del modelo elegido: precisión del mismo

Manipulación de modelos (reacciones simples)

Métodos clásicos: Diferencial ( $r=f(C)$ ) e integral ( $C=f(t)$ )

Métodos especiales: Aislamiento, velocidades iniciales, vida media, del exceso

Método diferencial: interpretación de datos diferenciales  $r$  vs.  $C$  o datos obtenidos de la derivación de los datos integrales  $C$  vs.  $t$ .

$$r = \frac{1}{X} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{W} \frac{dn_j}{v_j dt} \xrightarrow{v=\text{cte}} r = \frac{1}{\rho_p v_j} \frac{dC_j}{dt}$$

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

Método diferencial (un solo reactivo):

Modelos potenciales  $r=kC^n \dots \ln r = \ln k + n \ln C$  (regresión lineal o.o=  $\ln k$ ; pdte= $n$ )

Modelos hiperbólicos linealización, por ej., por dobles inversas  $1/r=f(C)$

Método diferencial (varios reactivos):

$r=kC_A^n C_B^m \dots \ln r = \ln k + n \ln C_A + m \ln C_B$  (regresión lineal múltiple)

Datos (C,t)

Datos (r,C)

## Derivación

1) Métodos gráficos

2) Métodos numéricos

a) Métodos de incrementos

b) Ajuste a funciones  $C=f(t)$ ,  $R=f'(t)$

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Métodos especiales

Método del exceso: La cantidad de un reactivo es mucho mayor que la del otro

$$r = k C_A^n C_B^m \dots \dots \dots \quad \text{si } C_B \gg C_A \Rightarrow r = k' C_A^n \dots \quad \ln r = \ln k' + n \ln C_A$$

$$\text{si } C_A \gg C_B \Rightarrow r = k'' C_B^m \dots \quad \ln r = \ln k'' + m \ln C_B$$

Método de las cantidades estequiométricas: evolución sincronizada

$$t=0 \dots C_{A0}/n_A = C_{B0}/n_B \Rightarrow t=t \dots C_A/n_A = C_B/n_B$$

$$r = k C_A^n C_B^m = k C_A^n (n_B C_A / n_A)^m = k' C_A^{n+m}$$

Método de velocidades iniciales: evolución de los sistemas a X baja

$$r = k C^n \text{ y } C(t) = 90-95\% \text{ de } C(t=0) \Rightarrow r = -1/n_A \frac{dC}{dt} \approx -1/n_A \frac{DC}{Dt}$$



# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

Método integral:

Modelos potenciales      suponer  $n$  e integrar

ajustar los datos exp. a  $C=f(t)$  con o sin linealización

Modelos hiperbólicos      integrar  $t=f(C)$  analítica o  $C=f(t)$  numéricamente y ajustar

Métodos integrales especiales

Vida Media: tiempo necesario para que  $C_A$  sea la mitad de  $C_{A0}$

Del exceso: un gran exceso de un reactivo supone que su concentración es constante

De las cantidades estequiométricas

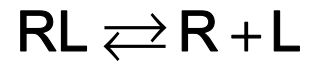
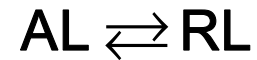
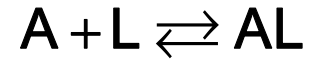
Método del aislamiento: reducir el número de reacciones en redes de reacciones

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Aplicación del método de velocidades iniciales (cualitativo) – Cinéticas LHHW-

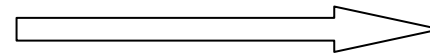
Control de la R.Q. superficial

$$r = r_s = \frac{k_s K_A L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{1 + K_A P_A + K_R P_R}$$



Condiciones iniciales  $X < 10\%$

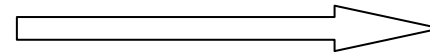
$$\therefore P_R \approx 0; P_A \approx P_{A0}$$



$$r_0 = r_{s0} = \frac{k_s K_A L P_A}{1 + K_A P_A} = \frac{k_1 L P_A}{1 + K_A P_A}$$

Control de la Adsorción de A

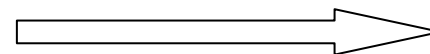
$$r = r_a = \frac{k_A L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{1 + \frac{K_R}{K_s} P_R + K_R P_R}$$



$$r_0 = r_{a0} = k_A L P_A$$

Control de la Desorción de R

$$r = r_d = \frac{k_R K L \left[ P_A - \frac{P_R}{K} \right]}{1 + K_A P_A + K_R K P_A}$$



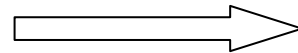
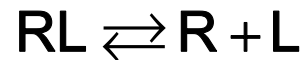
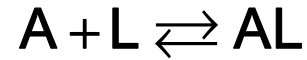
$$r_0 = r_{d0} = \frac{k_R K L P_A}{1 + K_A P_A + K_R K P_A} = \frac{k_2 L P_A}{1 + K' P_A}$$

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Aplicación del método de velocidades iniciales (cualitativo) – Cinéticas LHHW-

Control de la R.Q. superficial

$$r = r_s = \frac{k_1 L \left[ P_A - \frac{P_R P_P}{K} \right]}{\left[ 1 + K_A P_A + K_R P_R \right]}$$



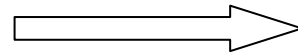
Condiciones iniciales  $X < 10\%$

$$\therefore P_R = P_P \approx 0; P_A \approx P_{A0}$$

$$r_0 = r_{s0} = \frac{k_1 K_A L P_A}{1 + K_A P_A} = \frac{k_1 L P_A}{1 + K_A P_A}$$

Control de la Adsorción de A

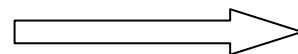
$$r = r_a = \frac{k_2 L \left[ P_A - \frac{P_R \cdot P_S}{K} \right]}{1 + K_R P_R + \frac{K_R P_R P_S}{K_S}}$$



$$r_0 = r_{a0} = k_2 L P_A$$

Control de la Desorción de R

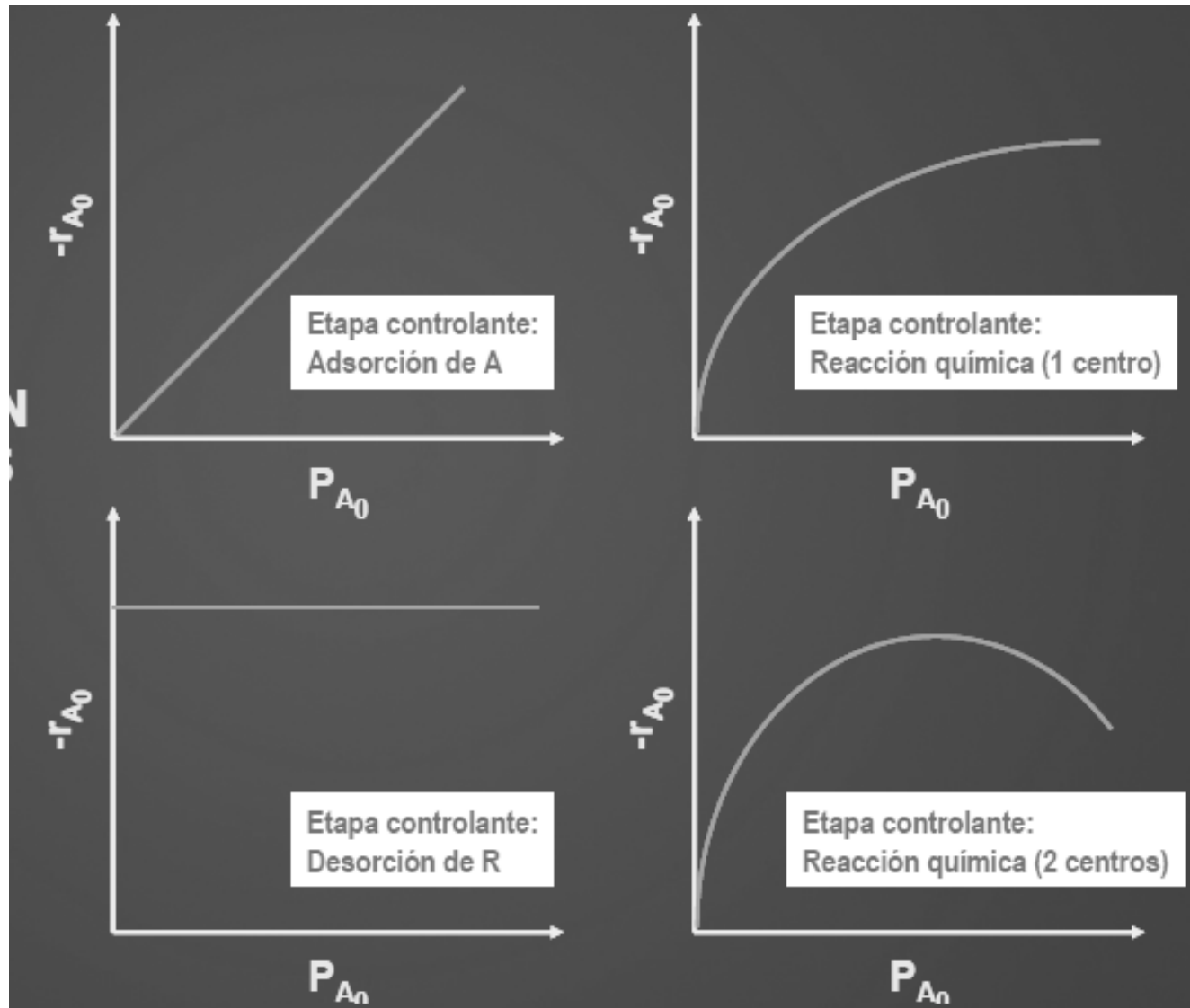
$$r = r_d = \frac{k_3 L \left[ P_A - \frac{P_R \cdot P_P}{K} \right]}{P_P \left( 1 + K_A P_A + K_R K \frac{P_A}{P_P} \right)}$$



$$r_0 = r_{d0} = \frac{k_3 L}{K_R K} = K''$$

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Aplicación del método de velocidades iniciales (cualitativo) – Cinéticas LHHW-



# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Métodos de regresión para la estimación de parámetros

### Modelos lineales en los parámetros

$$y_{\text{calc}} = b_0 + b_1 f_1(x_i) + b_2 f_2(x_i) + \dots + b_n f_n(x_i)$$

- Linealizaciones:
- a) en ausencia de herramientas de análisis no lineal
  - b) para obtener valores válidos iniciales para el análisis no lineal multiparamétrico

$$r = r_s = \frac{k_1 \left[ P_A - \frac{P_R P_P}{K} \right]}{1 + K_A P_A + K_R P_R} \longrightarrow \frac{\left[ P_A - \frac{P_R P_P}{K} \right]}{r_s} = \frac{1}{k_1 L} + \frac{K_A}{k_1 L} P_A + \frac{K_R}{k_1 L} P_R$$

### Problema:

La linealización se basa en variables Dependientes y/o independientes no experimentales. Modificación del error.

$$y = a + b \cdot x_1 + c \cdot x_2$$

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

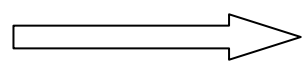
## Métodos de regresión para la estimación de parámetros

### Modelos no lineales en los parámetros

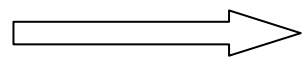
$$y_{\text{calc}} = f(b_0, b_1, \dots, b_n; x_1, x_2, \dots, x_k)$$

Objetivo: calcular  $b_0 \dots b_n$  tal que la suma de residuos al cuadrado sea mínima.

$$\min \sum_{i=1}^N (y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}})^2$$



1) Estrategias de función objetivo: Método Simplex o de Nelder y Mead



2) Estrategias de máximo cambio o pendiente:

Método de Gauss-Newton

Método de Marquardt-Levenberg (modificación del anterior)

### Problemas:

1) Correlación entre parámetros (cambios de variables)

2) Presencia de mínimos locales (partir de varios valores iniciales)

3) Robustez de la solución (uso de varias estrategias de cálculo)

4) En métodos basados en gradientes, evitar que las variables difieran mucho en el orden de magnitud.

# Tema XI: Desactivación y Métodos Cinéticos en Catálisis Heterogénea

## Criterios de discriminación entre modelos cinéticos propuestos

### Criterios físicos

- 1) Valor positivo de las constantes cinéticas
- 2) Evolución de la constante cinética en función de la ecuación de Arrhenius o similares.
- 3) Valores razonables de las energías de activación (<200 kJ/mol, en general)

### Criterios estadísticos

- 1) Valor R o  $R^2$ , mejor  $R^2$  ajustado ("adjusted  $R^2$ ") para sistemas lineales  
lo más cercano a 1
- 2) Valor F de Fischer al 95% de confianza (lo mayor posible)  
Suma de residuos al cuadrado (SRC) (lo menor posible)  
Valor de los parámetros de los criterios de información (Akaike, Schwartz...) (lo menor posible)  
...para todos los sistemas (lineales y no lineales).
- 3) Significación de los parámetros estimados (error standard, t de Student al 95% de confianza...)

**Objetivo:** máxima sencillez del modelo y significación de los parámetros junto con el mejor ajuste