



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

**Estudi cinètic de la síntesi d'MTBE en fase líquida:
extensió de l'aplicació dels models LHHW a sistemes
heterogenis amb activitat catalítica fortament dependent
de la polaritat del medi de reacció**

Carles Fité Piquer



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.

This doctoral thesis is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.

UNIVERSITAT DE BARCELONA
FACULTAT DE QUÍMICA
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA

**ESTUDI CINÈTIC DE LA SÍNTESI D'MTBE
EN FASE LÍQUIDA. EXTENSIÓ DE L'APLICACIÓ
DELS MODELS LHHW A SISTEMES HETEROGENIS
AMB ACTIVITAT CATALÍTICA FORTAMENT DEPENDENT
DE LA POLARITAT DEL MEDI DE REACCIÓ**

MEMÒRIA

que per a optar al grau de Doctor en Química

presenta

en CARLES FITÉ PIQUER

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700279938

Barcelona, octubre 1996

En JAVIER TEJERO SALVADOR i na MONTSERRAT IBORRA URIOS, Professors Titulars d'Enginyeria Química del Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia de la Universitat de Barcelona

CERTIFIQUEN: Que en Carles Fité Piquer, llicenciat en Química, ha realitzat al laboratori del Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia de la Universitat de Barcelona, i sota la nostra direcció, el treball que, amb el títol

ESTUDI CINÈTIC DE LA SÍNTESI D'MTBE EN FASE LÍQUIDA.
EXTENSIÓ DE L'APLICACIÓ DELS MODELS LHHW A
SISTEMES HETEROGENIS AMB ACTIVITAT CATALÍTICA
FORTAMENT DEPENDENT DE LA POLARITAT DEL MEDI DE
REACCIÓ

presenta en aquesta Memòria i que constitueix la seva Tesi per a optar al grau de Doctor en Química.

I per a que consti als efectes corresponents, presentem a la Universitat l'esmentada Tesi, signant el present certificat a Barcelona, el mes d'octubre de 1996

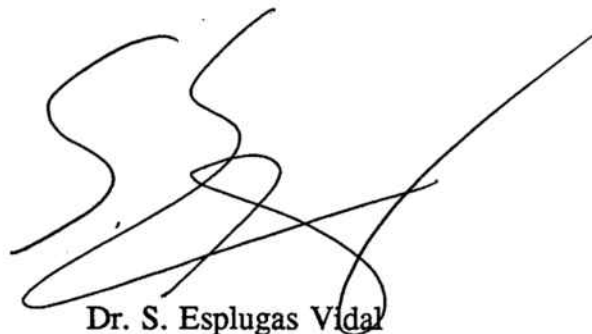
Vist-i-plau



Dr. J. Tejero Salvador



Dra. M. Iborra Urios



Dr. S. Esplugas Vidal

Professors Titulars d'Enginyeria Química del
Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia de la
Universitat de Barcelona

Director i Catedràtic del
D e p a r t a m e n t
d'Enginyeria Química i
Metal·lúrgia de la
Universitat de Barcelona

Der Krieg ist ein Element,
der von Gott eingesetzten Ordnung.

Helmuth v. Moltke

Amb aquestes línies vull mostrar el meu agraïment més sincer a les persones que han fet possible que aquest treball hagi esdevingut una realitat:

- Els Directors d'aquest treball Drs. Javier Tejero i Montserrat Iborra per llur ajut, col·laboració, consells, recolzament, ..., oferts en tot moment.
- Els companys del Grup de Recerca dintre del qual s'ha realitzat aquest treball, especialment en David Parra, Adrián Calvo, Ramon Balcells, Adela Calderón, i els Drs. Fidel Cunill i José Felipe Izquierdo.
- La meva família, presents i absents, sense qui aquest treball no s'hagués pogut presentar, crec que ni s'hagués començat i ni tan sols hagués tingut sentit.
- Els meus amics.
- Els col·legues del Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia.

ÍNDEX

0	Resum	1
1	Introducció	7
1.1	Les gasolines reformulades i els compostos oxigenats	7
1.1.1	Els èters asimètrics	9
1.1.2	Processos industrials d'obtenció d'MTBE	11
1.2	Catalitzadors de la reacció	13
1.2.1	Les resines de bescanvi iònic	14
1.2.1.1	Tipus de resines	15
1.2.1.2	Accessibilitat	17
1.2.1.3	Mecanismes catalítics de les resines	17
1.3	Estudis de la reacció de síntesi d'MTBE	20
1.3.1	Equilibri de la reacció	21
1.3.2	Cinètica de la reacció	21
1.3.2.1	Primers estudis cinètics	24
1.3.2.2	Efecte de l'èter sobre la velocitat de reacció	25
1.3.2.3	Consideració de la no-idealitat de la fase líquida	26
1.3.2.4	Influència de la presència d'èter i de la no-idealitat de la mescla líquida	27
2	Justificació i objectius	29
3	Dispositius i procediments experimentals	33
3.1	Descripció dels dispositius experimentals	33
3.1.1	Sistema de microreacció en continu	33
3.1.2	Sistema de reacció en discontinu	35
3.2	Materials	37
3.2.1	Productes químics	37
3.2.2	Catalitzador i diluent	37
3.2.3	Gasos auxiliars de cromatografia	38
3.3	Procediments experimentals	38
3.3.1	Preparació del catalitzador	38
3.3.2	Determinació del contingut d'aigua del catalitzador	39

3.3.3	Preparació del diluent del catalitzador per al microreactor	40
3.3.4	Preparació del llit del microreactor	40
3.3.5	Operació del sistema de microreacció en continu	41
3.3.6	Operació del sistema de reacció en discontinu	42
3.3.7	Anàlisi cromatogràfica	44
3.3.7.1	Sistema de microreacció en continu	44
3.3.7.2	Sistema de reacció en discontinu	45
4	Resultats experimentals i discussió	47
4.1	Experiments previs	47
4.1.1	Efecte paret	47
4.1.2	Dilució i distribució del llit	47
4.1.3	Influència de les etapes de transferència de matèria sobre la velocitat de reacció	49
4.1.3.1	Influència de la transferència interna de matèria (T.I.M.)	49
4.1.3.2	Influència de la transferència externa de matèria (T.E.M.)	51
4.1.4	Règim diferencial	54
4.2	Experiments cinètics en règim diferencial	56
4.2.1	Condicions experimentals	56
4.2.2	Dades experimentals	58
4.2.3	Influència de la concentració en la velocitat de reacció	70
4.2.3.1	Isobutè	70
4.2.3.2	Metanol	74
4.2.3.3	MTBE	74
4.2.4	Influència de l'activitat en la velocitat de reacció	74
4.2.4.1	Isobutè	78
4.2.4.2	Metanol	78
4.2.4.3	MTBE	78
4.2.5	Estimació de l'energia d'activació aparent	78
4.2.6	La necessitat d'una nova equació cinètica	80
4.3	Recerca de l'equació cinètica a partir dels experiments en règim diferencial	84

4.3.1	Descripció cinètica en base a models homogènis	84
4.3.1.1	Obtenció de l'equació cinètica	84
4.3.1.2	Ajust de les dades experimentals a l'equació cinètica en funció de concentracions	85
4.3.1.3	Ajust de les dades experimentals a l'equació cinètica en funció d'activitats	86
4.3.1.4	Conclusions de la consideració d'un mecanisme catalític homogeni	87
4.3.2	Formalisme Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)	87
4.3.2.1	Fonament teòric del formalisme LHHW	88
4.3.2.2	Adsorció d'isobutè, metanol i MTBE sobre catalitzadors àcids	91
4.3.2.3	Etaques elementals considerades en la reacció de síntesi d'MTBE	93
4.3.2.4	Exemple d'obtenció de l'equació cinètica	96
4.3.2.5	Formes possibles de l'equació cinètica de la reacció de síntesi d'MTBE	97
4.3.3	Anàlisi dels models LHHW	102
4.3.3.1	Models LHHW l'ajust dels quals convergeix	102
4.3.3.2	Discriminació de models per criteris matemàtics	103
4.3.3.3	Discriminació de models per criteris físico-químics	108
4.3.4	Correcció empírica dels models LHHW	109
4.3.4.1	Anàlisi de les característiques del sistema de reacció	110
4.3.4.2	Correlació entre els residus dels models LHHW i el paràmetre de solubilitat	114
4.3.4.3	Anàlisi dels models LHHW modificats pel factor $1/\delta_m$	117
4.3.5	Correcció físico-química dels models LHHW	118
4.3.5.1	Inclusió de δ_m en l'equació cinètica	118
4.3.5.2	Models LHHW- Ψ , l'ajust dels quals convergeix	120
4.3.5.3	Discriminació de models per criteris matemàtics	121

4.3.5.4	Discriminació de models per criteris físico-químics	123
4.3.5.5	Utilització de valors indicats a la literatura	142
4.3.5.6	Models LHHW- Ψ que resulten de la discriminació	144
4.3.6	Primera simplificació dels models LHHW- Ψ : models LHHW- $\Psi(-1)$	144
4.3.6.1	Models LHHW- $\Psi(-1)$, l'ajust dels quals convergeix	145
4.3.6.2	Discriminació de models per criteris matemàtics	146
4.3.6.3	Discriminació de models per criteris físico-químics	147
4.3.6.4	Utilització de valors indicats a la literatura	154
4.3.6.5	Models LHHW- $\Psi(-1)$ que resulten de la discriminació	155
4.3.7	Segona simplificació dels models LHHW- Ψ : models LHHW- $\Psi(-2)$	155
4.3.7.1	Models LHHW- $\Psi(-2)$, l'ajust dels quals convergeix	156
4.3.7.2	Discriminació de models per criteris matemàtics	157
4.3.7.3	Discriminació de models per criteris físico-químics	158
4.3.7.4	Utilització de valors indicats a la literatura	163
4.3.7.5	Models LHHW- $\Psi(-2)$ que resulten de la discriminació	163
4.4	Experiments cinètics en règim integral	164
4.4.1	Condicions experimentals	164
4.4.2	Dades experimentals	165
4.5	Recerca de l'equació cinètica a partir dels experiments en règim integral	168
4.5.1	Simulació del reactor integral	168
4.5.1.1	Relació molar IB:MeOH 1:1.29	168
4.5.1.2	Relació molar IB:MeOH 1:1.29	170
4.5.2	Equació cinètica resultant per a la reacció de síntesi d'MTBE	171
5	Conclusions	175
6	Recomanacions	179

7	Apèndixs	181
7.1	Estimació de propietats	181
7.1.1	Densitat de mescles	181
7.1.1.1	Mètode Hankinson-Brost-Thomson	181
7.1.1.2	Llistat del programa	183
7.1.2	Paràmetre de solubilitat δ de Hildebrand	185
7.1.2.1	Paràmetre de solubilitat de la mescla de reacció	185
7.1.2.2	Paràmetre de solubilitat del catalitzador	188
7.1.3	Coefficients d'activitat	189
7.1.3.1	Mètode UNIFAC	189
7.1.3.2	Llistat del programa	193
7.2	Calibratges	199
7.2.1	Bomba impulsora	199
7.2.1.1	Calibratge de la línia d'alcohol	199
7.2.1.2	Calibratge de la línia d'isobutè	200
7.2.2	Cromatògraf de gasos de la instal·lació contínua	201
7.2.2.1	Obtenció dels punts de calibratge del detector FID	201
7.2.2.2	Relació entre la massa injectada i l'àrea cromatogràfica	203
7.2.2.3	Superfície de resposta	203
7.2.2.4	Rectes de calibratge en un espai de dimensió 3	208
7.2.2.5	Llistat del programa	213
7.2.3	Cromatògraf de gasos de la instal·lació discontinua	217
7.3	Elaboració de dades	217
7.3.1	Sistema de microreacció en continu	217
7.3.1.1	Seguiment d'un experiment	217
7.3.1.2	Cromatograma típic obtingut	217
7.3.1.3	Càlculs d'un experiment	220
7.3.2	Sistema de reacció en discontinu	225
7.3.2.1	Seguiment d'un experiment	225
7.3.2.2	Cromatograma típic obtingut	225
7.3.2.3	Càlculs d'un experiment	225

7.3.3	Simulació d'un experiment integral	227
7.3.3.1	Llistat del programa	227
7.4	Procediments matemàtics	233
7.4.1	Stepwise Regression	233
7.4.1.1	Obtenció de l'equació de regressió	234
7.4.1.2	Llistat del programa	235
7.4.2	Ajust no linial	248
7.4.2.1	Mètode de Box-Kanemasu	249
7.4.2.2	Dificultats pràctiques en l'ajust no linial	251
7.4.2.3	Obtenció de valors inicials	252
7.4.2.4	Llistat del programa	254
7.5	Models i equacions cinètiques	318
7.5.1	Nomenclatura emprada en la designació dels models	318
7.5.1.1	Deducció de l'equació cinètica	320
7.5.1.2	Exemple d'obtenció de l'equació cinètica a partir del nom del model	320
7.5.2	Models LHHW i LHHW- Ψ	322
7.5.2.1	Factors de les equacions cinètiques	323
7.5.2.2	Variables independents i exponent del terme d'adsorció	338
7.5.2.3	Valor dels paràmetres ajustats per als models LHHW	351
7.5.2.4	Error dels paràmetres ajustats per als models LHHW	355
7.5.2.5	Valor dels paràmetres ajustats per als models LHHW- Ψ	358
7.5.2.6	Error dels paràmetres ajustats per als models LHHW- Ψ	362
7.5.3	Models LHHW- $\Psi(-1)$	367
7.5.3.1	Factors de les equacions cinètiques	367
7.5.3.2	Variables independents i exponent del terme d'adsorció	373
7.5.3.3	Valor dels paràmetres ajustats per als models LHHW- $\Psi(-1)$	379

7.5.3.4	Error dels paràmetres ajustats per als models LHHW- $\Psi(-1)$	382
7.5.4	Models LHHW- $\Psi(-2)$	384
7.5.4.1	Factors de les equacions cinètiques	385
7.5.4.2	Variables independents i exponent del terme d'adsorció	391
7.5.4.3	Valor dels paràmetres ajustats per als models LHHW- $\Psi(-2)$	397
7.5.4.4	Error dels paràmetres ajustats per als models LHHW- $\Psi(-2)$	400
8	Nomenclatura	405
9	Bibliografia	409

RESUM

En aquest treball s'ha estudiat la cinètica de la reacció d'obtenció de metil *terc*-butil èter (MTBE) en fase líquida per addició de metanol a isobutè i catalitzada per la resina Bayer K2631, de tipus sulfònic macroporós amb matriu d'estirè-divinilbenzè. S'hi han emprat només reactants purs en absència d'inerts i de diluents.

Els experiments s'han realitzat a una pressió d'1.6 i 2.1 MPa. L'interval de temperatures explorat és de 45 a 90°C i una relació molar isobutè:metanol s'ha variat d'1:2 a 2:1. En aquestes condicions el catalitzador ha resultat ser molt selectiu, ja que en cap experiment s'ha detectat la presència de subproductes.

En la realització d'aquest estudi s'han utilitzat dos dispositius experimentals diferents. El primer consisteix en un microreactor tubular de llit fix que operava en continu. S'hi ha treballat en les condicions, determinades prèviament, en què no hi existia control per les etapes de transferència de matèria i s'ha assegurat que el reactor es comportés diferencialment. L'aliment del reactor ha consistit en mescles isobutè-metanol i isobutè-metanol-MTBE per a estudiar-hi la influència del producte en la velocitat de reacció.

La determinació de la composició de l'entrada i sortida del reactor ha estat realitzada en base a un nou mètode de calibratge cromatogràfic que ha calgut desenvolupar.

S'hi ha considerat l'equació cinètica basada en un sistema catalític homogeni, però aquesta no s'ajusta coherentment a les dades experimentals, pel que no poden explicar-se per catàlisi homogènia.

Considerant que hi té lloc una catàlisi de tipus heterogeni, han estat plantejats

sistemàticament tots els possibles mecanismes de reacció on cada espècie implicada en la reacció pot adsorbir-se sobre el catalitzador en una relació d'una molècula per centre actiu, dues molècules per centre actiu o una molècula per dos centres actius, o bé que no s'hi adsorbeix. També s'ha considerat que l'etapa controlant de la velocitat de reacció pot ser l'adsorció d'un dels reactants, la reacció a la superfície del catalitzador o la desadsorció de producte. Les equacions cinètiques han estat obtingudes mitjançant l'aplicació del formalisme de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). En total, se n'originen 415 equacions cinètiques diferents.

L'ajust matemàtic de les equacions cinètiques a les dades experimentals s'ha realitzat amb un programa informàtic desenvolupat que es basa en el mètode de Box-Kanemasu modificat d'optimització de paràmetres per minimització de la suma quadràtica.

Cap dels models ajustats ha satisfet el criteri matemàtic de l'aleatoreïtat dels residus, el que s'ha atribuït a que les interaccions entre la mescla de reacció i el catalitzador poden influenciar l'activitat catalítica de la resina i, per tant, la velocitat de reacció. Per això, s'ha inclòs en l'equació cinètica un factor, que s'ha anomenat Ψ , que contempli aquelles les interaccions. Aquest factor es basa en la diferència entre els paràmetres de solubilitat de la mescla líquida i el catalitzador, que dóna idea de l'afinitat existent entre ambdós sistemes. Això suposa la consideració de nou de les 415 equacions cinètiques anteriors modificades pel factor Ψ .

L'ajust de les equacions cinètiques que inclouen el factor Ψ (models LHHW- Ψ) mostra una reducció molt significativa de la suma quadràtica, que no és només atribuïble a l'augment del nombre de paràmetres a ajustar per a cada equació cinètica, sinó també a una millora de l'equació cinètica. A partir dels valors dels paràmetres ajustats, s'han obtingut l'energia d'activació de la reacció, les entalpies i entropies standard d'adsorció i el paràmetre de solubilitat de la resina, valors que s'han utilitzat per a la discriminació de models.

En general, per als ajustos anteriors s'ha observat que els paràmetres ajustats presenten una elevada correlació entre ells. Això pot atribuir-se, matemàticament, a que l'equació conté més paràmetres dels necessaris. Aquest fet es tradueix en el sistema físico-químic en que l'adsorció d'algun dels compostos sobre el catalitzador pot ser menyspreable en front de l'extensió de l'adsorció d'un altre reactant. Tenint en compte aquesta possibilitat, s'han simplificat les equacions cinètiques, menyspreant-hi l'adsorció d'una (models LHHW- $\Psi(-1)$) o de dues espècies (models LHHW- $\Psi(-2)$) i s'han ajustat a les dades experimentals, amb el

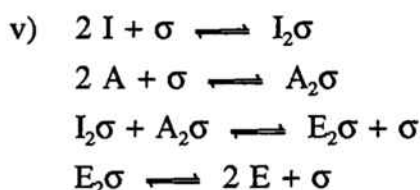
que s'han ajustat 324 noves equacions cinètiques. Anàlogament a com s'ha procedit anteriorment, la discriminació de models s'ha realitzat en base a criteris matemàtics i físico-químics.

Com a resultat, s'han obtingut un conjunt de 51 models cinètics diferents que han superat totes les etapes de discriminació, pel que fins aquest moment són models plausibles.

El segon dispositiu experimental és un reactor tanc agitat discontinu que opera en règim integral. L'objectiu plantejat és simular el comportament del sistema a partir de les equacions cinètiques i comparar-lo amb l'evolució experimental de la composició de la mescla de reacció amb el temps. Per a assolir-ho, s'han dut a terme dos experiments a 62°C, amb raons molars inicials isobutè/metanol iguals a 0.79 i 1.25.

Els models resultants de la discriminació descriuen correctament la cinètica de la reacció de síntesi d'MTBE en fase líquida. Aquests models consideren que l'etapa controlant de la velocitat de reacció és la reacció a la superfície del catalitzador. Les etapes elementals implicades en cadascun d'ells són les següents:

- i) $I + \sigma \rightleftharpoons I\sigma$
 $A + \sigma \rightleftharpoons A\sigma$
 $2 I\sigma + 2 A\sigma \rightleftharpoons E_2\sigma + 3 \sigma$
 $E_2\sigma \rightleftharpoons 2 E + \sigma$
- ii) $I + 2 \sigma \rightleftharpoons I\sigma_2$
 $A + 2 \sigma \rightleftharpoons A\sigma_2$
 $2 I\sigma_2 + 2 A\sigma_2 \rightleftharpoons E_2\sigma + 7 \sigma$
 $E_2\sigma \rightleftharpoons 2 E + \sigma$
- iii) $2 I + \sigma \rightleftharpoons I_2\sigma$
 $A + \sigma \rightleftharpoons A\sigma$
 $I_2\sigma + 2 A\sigma + \sigma \rightleftharpoons 2E\sigma_2$
 $E\sigma_2 \rightleftharpoons E + 2 \sigma$
- iv) $2 I + \sigma \rightleftharpoons I_2\sigma$
 $2 A + \sigma \rightleftharpoons A_2\sigma$
 $I_2\sigma + A_2\sigma \rightleftharpoons 2E\sigma$



Tots aquests models coincideixen en considerar que hi és menyspreable l'extensió de l'adsorció de l'isobutè i de l'MTBE en front de l'adsorció del metanol, que el nombre de centres actius lliures en el catalitzador és menyspreable en front dels centres actius ocupats i que dues molècules de metanol reaccionen amb dues molècules d'isobutè per a originar dues molècules d'MTBE.

Matemàticament, l'equació cinètica per a tots els models anteriors és la mateixa. Aquesta equació és la següent

$$r = \Psi k \left(\frac{a_I^2}{a_A^2} - \frac{a_E^2}{K^2 a_A^4} \right)$$

on a_I , a_A i a_E són, respectivament, l'activitat de l'isobutè, del metanol i de l'MTBE, K és la constant d'equilibri de la reacció i

$$k \left[\frac{\text{mol}}{\text{h g}} \right] = (0.351 \pm 0.021) \exp \left\{ - (9707 \pm 134) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{340.65} \right) \right\}$$

$$\Psi = \exp \left\{ \frac{\bar{V}_m \phi_p^2}{R T} \left[\delta_m - (22.03 \pm 0.63) 10^3 \right]^2 \right\}$$

essent-hi \bar{V}_m el volum molar de la mescla líquida, δ_m el seu paràmetre de solubilitat, expressat en $(\text{J/m}^3)^{1/2}$, i ϕ_p la porositat, en tant per u, del polímer o resina.

El valor de l'energia d'activació aparent que s'obté a partir de l'anterior equació cinètica és

$$E_{ap} = (80.70 \pm 1.11) \text{ kJ mol}^{-1}$$

que està d'acord amb els valors indicats a la literatura.

D'altra banda, per al paràmetre de solubilitat de la resina s'obté

$$\delta_p = (22.03 \pm 0.63) 10^3 J^{1/2} m^{-3/2}$$

que és molt semblant a $22.73 10^3 J^{1/2} m^{-3/2}$, valor estimat pel mètode contribució de grups.

No ha estat possible, però, determinar el valor de l'energia d'activació de la reacció, ja que per a tots els models la forma matemàtica de l'equació és la mateixa, mentre que per a cadascun d'ells la constant k de l'equació cinètica correspon a un productori diferent de constant cinètica i constants d'equilibri d'adsorció. Tampoc no ha estat possible deduir-ne els valors d'entalpies i entropies d'adsorció per la forma de l'equació cinètica.

INTRODUCCIÓ

1.1 LES GASOLINES REFORMULADES I ELS COMPOSTOS OXIGENATS

En 1989 l'Environmental Protection Agency (EPA) va promulgar als Estats Units unes normes adreçades a la reducció dels efectes contaminants de les gasolines fruit d'estudis sobre la toxicitat i la reactivitat atmosfèrica de llurs components, així com les emissions que produeixen. Això va obligar les refineries a modificar-ne la composició per a produir les anomenades gasolines reformulades. Bàsicament, el que hom intenta és reduir els constituents hidrocarbonats de la gasolina que tenen efectes perjudicials pel medi ambient. Entre aquests components s'inclouen el butà per la seva elevada volatilitat, els aromàtics, en particular benzè i xilè, i olefines, que presenten una alta reactivitat fotoquímica per a formar ozó. Cal, doncs, reemplaçar-los per altres constituents de la gasolina amb característiques de combustió equivalents o millors i amb una volatilitat menor.

Per assolir-ne els objectius indicats, hom pot emprar tant els alquilats com els compostos oxigenats, amb l'avantatge de que ambdós poden ser produïts a partir d'olefines lleugeres. Aquests compostos redueixen el potencial de formació d'ozó de la gasolina per llur baixa reactivitat fotoquímica i llur reduïda pressió de vapor. A més, els oxigenats tenen l'avantatge de contenir oxigen en llur molècula. D'entre els oxigenats, els èters, en particular els èters asimètrics, s'utilitzen preferentment als alcohols, ja que generalment els primers produeixen menors emissions atmosfèriques per combustió i, a més, els alcohols solubilitzen aigua en la gasolina.

De cara a disminuir les emissions per evaporació dels compostos orgànics volàtils (VOC) que produeixen ozó, l'EPA va establir regulacions per a reduir-ne la pressió de vapor Reid (Rvp) de les gasolines, que és una mesura de llur volatilitat. A la primera fase de l'aplicació de la normativa, la màxima Rvp es va reduir a una mitja de 70 kPa. Per a assolir-

ho, els productors varen reduir la quantitat de butà mesclat a la gasolina i van afegir-hi oxigenats, essent-ne el metil *terc*-butil èter (MTBE) el més emprat per a elevar-ne l'índex d'octà, i alquilats. A la segona fase (1992) calia reduir les emissions pels tubs d'escapament dels vehicles de monòxid de carboni, òxids de nitrogen, VOC's i compostos tòxics (benzè, butadiè, acetaldehid i formaldehid, entre altres). Novament, es va usar l'MTBE per a aconseguir-ne els objectius mantenint-ne els requeriments d'índex d'octà. A aquesta segona fase, la màxima Rvp havia de ser de 55 kPa.

Les especificacions de les gasolines reformulades són

Oxigen (% en pes)	2.0
Benzè, màxim (% en volum)	1.0
Aromàtics, màxim (% en volum)	25
Rvp, màxims (kPa)	49.4 – 43.9

Respecte Europa, el Consell Europeu de la CE va emetre una directiva al desembre de 1985 que regula l'ús d'oxigenats en les gasolines. Els seus propòsits varen ser:

- El bon funcionament del parc automobilístic existent.
- L'ús de components que n'augmenten l'índex d'octà per addició als que provenen directament del petroli.
- Compensar la disminució de l'índex d'octà per la reducció dels additius que contenen plom.
- Harmonitzar la qualitat de la gasolina a Europa.

En particular, la directiva de la CE sobre els combustibles oxigenats que ha de ser acomplerta per tots els països membres en fixa els següents límits:

	% en volum
Metanol	3
Etanol	5
Isopropanol	5
<i>Terc</i> -butanol	7
Isobutanol	7
Èters, amb cinc o més àtoms de carboni	10
Altres oxigenats	7
Contingut total d'oxigen (% en pes)	2.5

Fins l'actualitat, els compostos oxigenats que han estat més emprats amb aquells objectius són l'etanol, el metil *terc*-butil èter (MTBE) i l'etil *terc*-butil èter (ETBE), encara que per aquest últim la seva implantació comercial ha sigut molt reduïda. Algunes de llurs propietats es presenten a continuació (Piel, 1992):

	MTBE	ETBE	EtOH
Índex d'octà (RON+MON)/2	110	112	115
Rvp de mescla (kPa)	49	24	110
Contingut d'oxigen (% en pes)	18.2	15.7	35
Volum d'oxigenat necessari per a obtenir un 2.0% d'oxigen en volum	11	12.8	5.7

De tots tres compostos, l'etanol té el major índex d'octà i és del que en cal menor quantitat per a obtenir un 2.0% d'oxigen en la gasolina. No obstant, el seu ús n'eleva força la Rvp. Amb l'ús de l'etanol no es podrien acomplir les especificacions de les gasolines en termes de VOC's en àrees i èpoques més restrictives (certes zones d'Estats Units a l'estiu). A més, les emissions d'òxids de nitrogen són més elevades amb l'ús d'etanol comparades amb l'MTBE i ETBE. Un altre dels desavantatges de l'etanol és que cal mesclar-lo amb la gasolina just abans de ser transportat cap a les estacions de servei degut a les seves propietats hidrofíliques. Això implica un augment de les despeses en transport i emmagatzematge. En canvi, MTBE i ETBE es poden mesclar amb les gasolines en la refinaria i es poden transportar a través de conduccions (Peaff, 1993).

1.1.1 ELS ÈTERS ASSIMÈTRICS

Els èters que s'utilitzen com a components de les gasolines són èters asimètrics. Aquests es produeixen, en presència d'un catalitzador àcid, per l'addició d'alcohol a olefines que tinguin el doble enllaç en un carboni terciari. Actualment, el catalitzador emprat per pràcticament tots els llicenciataris de processos d'eterificació, independentment de la configuració del reactor, és una resina macroreticular sulfonada de bescanvi iònic amb matriu d'estirè-divinilbenzè. Amb ella s'obté un alt rendiment i selectivitat per a la reacció d'eterificació (Sarathy, 1993). Durant els últims anys, gairebé l'únic èter mesclat amb gasolina comercial és l'MTBE, obtingut per addició de metanol a isobutè. L'etil *terc*-butil èter (ETBE), que s'obté per addició de l'etanol a l'isobutè, es presenta com una alternativa a l'MTBE i

ofereix, en general, unes característiques més addients per a utilitzar-lo en la mescla de gasolines. El gran desavantatge que presenta és el preu més elevat de l'etanol, pel que el procés no és econòmicament viable si l'Administració no el subvenciona. Només en alguns països en vies de desenvolupament, com l'Índia, l'etanol és força més barat que el metanol ja que s'obté per fermentació amb un menor cost (Jayadeokar i Sharma, 1993a). Les isoolefines solen provenir d'una unitat de FCC (Fluid Catalytic Cracking) o d'SC (Steam Cracking), bàsicament de les fraccions C_4 i C_5 .

L'ETBE pot obtenir-se emprant la mateixa tecnologia de procés que en el cas de l'MTBE, pel que les plantes de producció es poden dissenyar per a obtenir-hi qualsevol dels dos èters o bé una mescla d'ambdós. Aquesta versatilitat és important a l'hora de considerar el preu de mercat de cadascun dels alcohols per tal de aconseguir una major rendabilitat econòmica. Els avantatges que presenta l'ETBE en front de l'MTBE són (Unzelman, 1992):

- Menor pressió de vapor de mescla i temperatura d'ebullició.
- Major índex d'octà.
- Menor percentatge en pes d'oxigen, pel que se'n pot afegir més a la gasolina per a arribar al límit imposat per la normativa de gasolines.

Amb l'augment de la demanda d'isobutè per a la fabricació d'oxigenats, la producció de fracció C_4 podria arribar a no ser suficient. Johnson i Peterson (1991) opinen que l'ETBE no sembla ser una opció atractiva per l'escassetat d'isobutè. També, l'ETBE competeix amb l'MTBE per l'isobutè.

Donat aquesta escassetat, també han estat emprats èters obtinguts a partir d'altres olefines més abundants que l'isobutè. Un d'aquests èters és el TAME (*terc*-amil metil èter), obtingut a partir de metanol i isoamilens (2-metil-1-butè i 2-metil-2-butè) provinents de la fracció C_5 . El procés de producció del TAME presenta els següents avantatges (Unzelman, 1992):

- Afegeix oxigen a la gasolina amb un component de baixa Rvp.
- Elimina de la fracció C_5 les olefines reactives fotoquímicament d'una forma més econòmica que per alquilació.
- Augmenta l'octanatge de mescla de la fracció C_5 alimentada.
- Constitueix una font d'oxigenats sense competir per l'isobutè.

Anàlogament al que succeeix en el cas de l'MTBE, l'etanol també pot substituir el metanol en la reacció amb els isoamilens per a formar TAEE (*terc*-amil etil èter).

El DIPE (diisopropil èter) té propietats semblants a les del TAME i ETBE. La seva obtenció industrial és reacció entre propè i alcohol isopropílic, obtingut de la hidratació del propè, sobre una resina de bescanvi iònic com la usada en la producció de l'MTBE. Per tant, hom pot obtenir-lo a partir de productes només de refinaria (fracció C₃ i aigua), sense subministrament d'alcohol. A més, presenta unes bones propietats per a mesclar amb la gasolina, especialment la baixa Rvp de mescla (Keyworth i Reid, 1992). El DIPE presenta el desavantatge de captar oxigen durant el seu emmagatzematge per a formar hidroperòxids, el que requereix, per exemple, l'ús d'inhibidors.

L'extensió de l'ús dels èters en la gasolina fa que calgui considerar llurs emissions per evaporació, ja que els oxigenats constitueixen una font potencial de formació d'aldehids, amb predomini del formaldehid (Bravo et al., 1991). L'MTBE s'elimina de l'atmosfera només per reacció amb radicals ·OH. Sota condicions atmosfèriques en presència d'òxids de nitrogen (NO_x), els productes que en resulten són format de *terc*-butil, formaldehid, acetat de metil, alcohol *terc*-butílic i acetona. La vida mitja troposfèrica d'una molècula d'MTBE és de 3.9 dies (Smith et al., 1991). La principal forma de degradació del TAME, ETBE i DIPE també és la reacció amb radicals ·OH, essent molt més lents els processos de fotòlisi, reacció amb ozó i amb radicals ·NO₃. Els principals compostos que originen són els èsters corresponents i compostos orgànics petits que contenen grups carbonil (Wallington et al., 1993; Langer i Ljungström, 1994).

1.1.2 PROCESSOS INDUSTRIALS D'OBTENCIÓ D'MTBE

L'obtenció industrial d'MTBE es realitza en presència d'una resina macroporosa àcida per addició de metanol a isobutè, que s'introdueix com a fracció C₄. El metanol s'hi troba en lleuger excés respecte l'isobutè per a minimitzar-hi l'aparició de reaccions secundàries com la dimerització de l'olefina que origina diisobutè, la formació d'alcohol *terc*-butílic i la condensació de l'alcohol per a donar dimetil èter. La temperatura de treball és suau, entre 40 i 90°C, i la pressió és prou alta, de l'ordre de 1.5 MPa, per tal que tots els components es trobin en fase líquida.

Els diversos processos industrials existents són força semblants entre sí. Com exemple, a la figura 1.1-1 es representa l'esquema del procés Hüls.

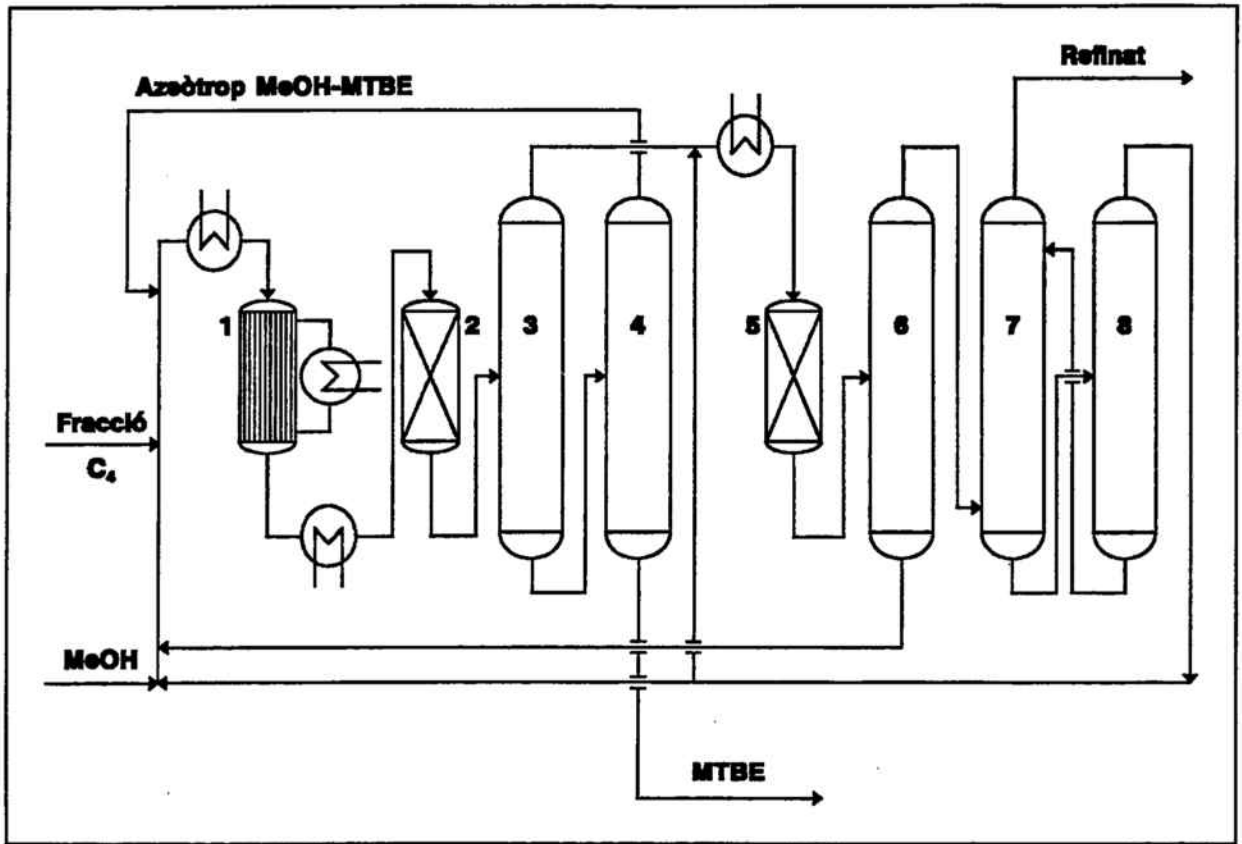


Fig. 1.1-1: Esquema del procés Hüls: (1) Reactor multitubular, (2) Reactor adiabàtic, (3) Primera columna de destil·lació de C_4 , (4) Columna de destil·lació de l'azeòtrop MeOH-MTBE, (5) Reactor secundari, (6) Segona columna de destil·lació de C_4 , (7) Extracció de MeOH, (8) Recuperació de MeOH (Scholz et al., 1990)

En general, hom hi pot distingir tres parts ben diferenciades (Scholz et al., 1990):

- 1) *Zona de reacció*: Consisteix en dos reactors. El primer és el reactor principal, on es treballa a 70-80°C i es produeix la major part de la reacció. El segon és el reactor d'acabat, que treballa a 40-50°C i permet obtenir una màxima conversió final. Per l'elevada exotermicitat de la reacció de formació d'MTBE, el procés es realitza en dos reactors, degut a que a temperatures altes s'assoleix una major velocitat de reacció, però la conversió és baixa. El contrari succeeix a temperatures baixes.
- 2) *Zona debutenitzadora*: Està formada per una columna de destil·lació, el residu de la qual és MTBE i el destil·lat és la fracció C_4 pràcticament sense isobutè. Per a afavorir l'eliminació del metanol del residu, se sol treballar a pressió alta. D'aquesta forma,

els azeòtrops que formen els compostos de la fracció C_4 amb el metanol augmenten el contingut en l'alcohol.

- 3) *Zona de purificació de la fracció C_4 i de recuperació de metanol*: És la zona que presenta més variants en els processos industrials. Generalment inclou un rentat amb aigua de la fracció C_4 per a eliminar-ne el metanol i reutilitzar-la. El metanol és separat de l'aigua en una altra columna de destil·lació per a recircular-lo al reactor principal.

Actualment, han estat descrits processos per a l'obtenció d'MTBE mitjançant destil·lació reactiva, que consisteix en realitzar la reacció i la separació dels productes simultàniament en una columna de destil·lació en la que hi ha una zona de reacció, on el rebliment és el catalitzador, i altres zones en les que el rebliment, si n'hi ha, és inert. Aquest mètode presenta els següents avantatges (Smith, 1990; Sundmacher i Hoffmann, 1993):

- Eliminació del producte de la zona de reacció tant aviat com es produeix, el que afavoreix:
 - i) la minimització de possibles reaccions posteriors del producte, com la descomposició i polimerització,
 - ii) una elevada força impulsora de la reacció, perquè el producte n'és eliminat immediatament i no pot contribuir a la reacció inversa, i
 - iii) el desplaçament de l'equilibri químic per eliminació de productes.
- Menor processament del corrent del producte.
- Control senzill de la temperatura del reactor, fixada pel punt d'ebullició de la mescla reaccionant a la pressió del sistema.
- Utilització de la calor de reacció per a l'evaporació de la fase líquida, reduint-hi despeses energètiques.
- Desaparició de limitacions imposades per mescleres azeotròpiques.

1.2 CATALITZADORS DE LA REACCIÓ

Com s'ha indicat, la reacció de síntesi d'èters ha de tenir lloc en presència d'un catalitzador àcid. El tipus de catàlisi pot ser homogènia o heterogènia, depenent de si el catalitzador es troba en la mateixa fase que el medi de reacció o no. Industrialment han estat utilitzats tots dos tipus de catàlisi, però preferentment s'hi usa catàlisi heterogènia.

El procés MAFKI (Lee, 1986) utilitza àcid sulfúric com a catalitzador de la reacció d'obtenció d'MTBE. Entre els desavantatges de la catàlisi homogènia són l'existència d'una etapa de separació i recirculació del catalitzador i la introducció d'espècies químiques al·lienes a la reacció d'interès, com pot ser l'hidròxid de sodi, emprat en el procés anterior per a eliminar l'àcid residual de la fase orgànica. A més, l'àcid sulfúric no presenta una selectivitat elevada respecte la reacció d'eterificació.

La reacció de síntesi d'èters pot ser catalitzada heterogèniament per gran nombre de catalitzadors, tots ells de natura àcida. Tant llur preparació, com el tractament posterior, la composició, la natura de la superfície i la natura dels centres actius influencien notablement en la reacció química (Meunier i Chaumette, 1991). Actualment el catalitzador emprat en els processos industrials de producció d'MTBE és una resina sulfònica macroporosa àcida.

Si hom empra les resines de bescanvi iònic com a catalitzadors, el sòlid pot trobar-se en suspensió o formant un llit fix en el reactor. En particular, per a processos en continu s'usen preferentment els segons. L'ur desavantatge és, però, que per a reaccions exotèrmiques el control de la temperatura és més difícil i que poden presentar una pèrdua de càrrega important degut a les partícules de catalitzador. Per aquests motius, en la producció industrial d'MTBE s'acostumen a utilitzar reactors multitubulars, refrigerats per aigua que es fa circular per la carcassa.

Com a catalitzador alternatiu, s'hi poden utilitzar zeolites aluminosilicatades. Aquestes presenten l'avantatge d'una major estabilitat tèrmica en front de la de les resines, amb una major vida mitja i més facilitat de regeneració. Algunes de les zeolites, com per exemple la ZSM-5 i la ZSM-11, mostren fins i tot una major selectivitat en la formació d'MTBE, atribuïda a llur estructura de porus (Chu i Kühl, 1987). Per contra, són menys eficaces que les resines (Adams et al., 1986).

1.2.1 LES RESINES DE BESCANVI IÒNIC

Les resines de bescanvi iònic són materials sòlids formats per una matriu, o esquelet, i un conjunt de grups funcionals suportats sobre aquella (figura 1.2-1). La matriu consisteix en una xarxa tridimensional de cadenes hidrocarbonades entrecruades, amb característiques hidrofòbiques. Els grups funcionals fixats sobre la matriu polimèrica són hidrofílics (Helfferich, 1962). Les resines presenten una major fortalesa física i resistència al trencament mecànic o per fricció com major és el seu grau d'entrecruament o reticulació, a més de

conferir-li caràcter insoluble en dissolvents que no trenquin els enllaços entre carbonis de la matriu.

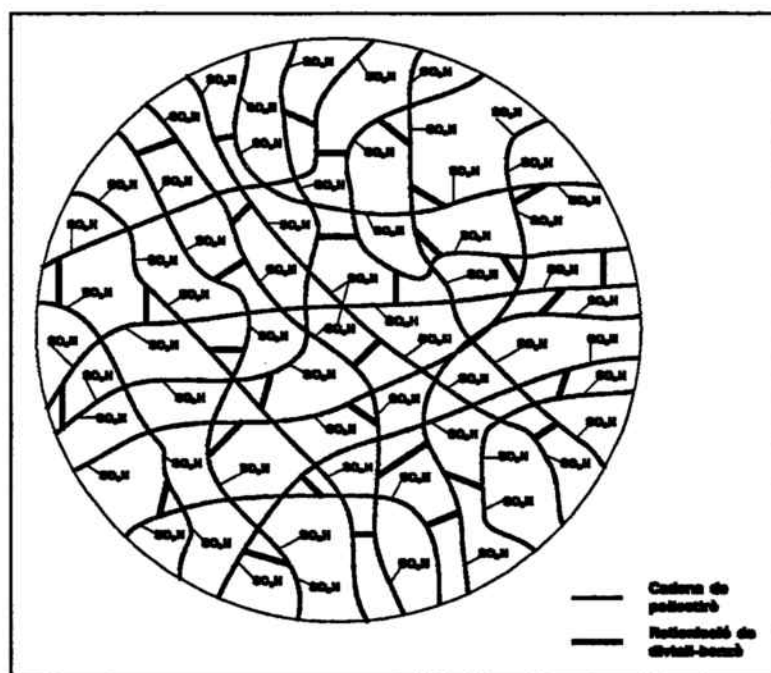


Fig.1.2-1: Esquema d'una partícula microporosa de resina sulfònica d'estirè-divinilbenzè (adaptat de Pitochelli, 1980)

Els espais entre les cadenes polimèriques i els entrecreuaments formen els porus (Kunin, 1983). Per absorció de solvents a l'interior dels porus, i gràcies a l'elasticitat de la matriu, aquesta pot augmentar de volum, el que origina l'inflament de la resina. Aquesta capacitat d'inflament i la mobilitat de les espècies químiques al seu interior venen determinades pel grau de reticulació de la resina. L'amplada de malla de la matriu pot anar des d'uns pocs micròmetres, en resines amb un grau alt de reticulació, a varis centenars, en resines amb grau de reticulació molt baix (Helfferich, 1962).

El comportament químic de les resines i llur estabilitat química, tèrmica i mecànica depenen principalment de l'estructura, del grau de reticulació de la matriu i de la natura i nombre de grups funcionals. El nombre d'aquests grups determina la capacitat de la resina.

1.2.1.1 Tipus de resines

Considerant l'estructura de les resines, aquestes poden ser classificades en dos tipus generals (Guyot, 1988a):

- *Geliformes* o *microporoses*: a escala microscòpica, tenen una matriu homogènia sense discontinuïtats. Presenten microporus no permanents, amb tamany entre 15 i 350 Å, per a un grau de reticulació entre un 16 i un 1% DVB, respectivament (Millar,1983). En medis que no inflen la resina, la matriu està col·lapsada i els centres actius interns no són accessibles. La mobilitat de les espècies químiques al seu interior és molt limitada, ja que la reticulació en fa augmentar la viscositat. Com a conseqüència, la resina pràcticament no mostra activitat catalítica, ja que els únics centres actius que poden participar en la reacció són els superficials, el nombre dels quals és molt inferior al dels interns.
- *Macro-reticulars* o *macroporoses* (fig. 1.2-2): consisteixen en aglomerats de microesferes molt petites que formen macroporus. Hom les obté gràcies a l'ús de diluents (porògens) durant la polimerització. Estan constituïdes per grans aglomerats de microesferes, de 100 a 200 nm de tamany. Aquestes microesferes estan formades per nuclis més petits, de 10 a 30 nm. Entre aquests nuclis hi ha una primera família de porus molt petits, de 5 a 15 nm, anomenats microporus. Entre les microesferes existeix una segona família de porus intermedis, de 20 a 50 nm, els mesoporus. Els macroporus (50-1000 nm) es troben entre els aglomerats i són els responsables de l'alt volum dels porus (Guyot,1988a). Aquestes resines es poden utilitzar en medis que no inflen la resina, per la gran àrea superficial que presenten en l'estat sec. Les molècules orgàniques petites poden difondre's cap a l'interior de la resina a través de la xarxa de porus, accedint als grups funcionals que s'hi troben.

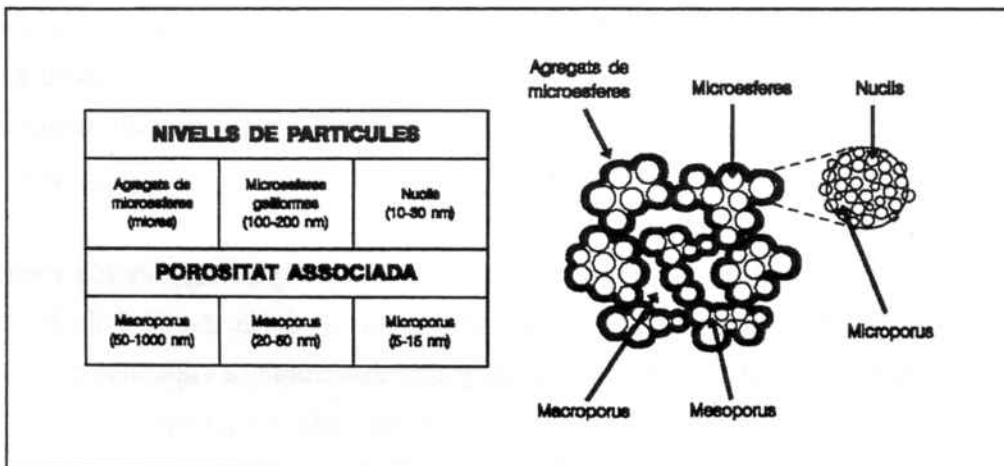


Fig. 1.2-2: Esquema dels nivells de partícules i porositat associada en l'estructura de les resines macroporoses (Guyot, 1988a)

1.2.1.2 Accessibilitat

Les resines són materials semi-rígid, perquè el medi que les envolta influencia llur estructura. La major part dels grups sulfònics de les resines macroporoses es troben a l'interior de les micropartícules. L'inflament de la resina permet l'accessibilitat de les molècules del medi de reacció a centres actius que inicialment eren inaccessibles. La proporció de centres actius accessibles depèn de les característiques intrínseques de la resina (grau de reticulació, estructura, tipus i distribució dels grups funcionals) i del medi de reacció. La interacció del medi amb la resina determina el grau d'inflament de l'esquelet semi-rígid, que permet, si el polímer està funcionalitzat en tota la seva massa, accedir a centres actius situats a l'interior (Gates i Johanson, 1969 i 1971; Setinek i Beranek, 1973; Prokop i Setinek, 1974; Rodríguez i Setinek, 1975; Setinek i Prokop, 1976; Jerabek, 1977 i 1979; Martinec, 1978; Pitochelli, 1980; Sivanand et al., 1981; Dooley et al., 1982; Diemer et al., 1982; Gates i Lieto, 1985; Widdecke et al., 1986; Jerabek i Setinek, 1987; Guyot 1988b).

Buttersack (1989) distingeix entre dos tipus d'accessibilitat:

- *Accessibilitat de no-interacció*: referida a la morfologia de la resina sotmesa a un medi inert. Hom pot quantificar-la a partir de l'àrea superficial obtinguda per adsorció de nitrogen (mètode BET). L'accessibilitat de no-interacció pot utilitzar-se per a definir un estat de referència en base al qual es poden indicar la influència del solvent i de les substàncies adsorbides. Per tant, l'accessibilitat de no-interacció depèn de les característiques intrínseques de la resina: àrea superficial, distribució dels centres actius i tamany de porus.

- *Accessibilitat d'interacció*: determinada per la influència del solvent i de les molècules adsorbides en l'estructura de la resina. La seva quantificació es realitza restant l'accessibilitat de no-interacció de la accessibilitat total. Així, aquest tipus d'accessibilitat depèn de característiques no intrínseques de la resina: tamany de les molècules que accedeixen als centres actius, polaritat del medi i la seva interacció amb les cadenes polimèriques, que en provoquen l'inflament.

1.2.1.3 Mecanismes catalítics de les resines

L'ús de les resines com a catalitzador es va iniciar amb dissolucions aquoses diluïdes. La catàlisi en fase líquida per resines àcides sense control per la difusió era descrita com una

reacció homogènia dins de la massa de catalitzador. La concentració de les espècies químiques hi eren considerades en equilibri de distribució amb la concentració del medi extern. El mecanisme de reacció era considerat el mateix que en catàlisi homogènia i les diferències experimentals eren atribuïdes a l'inflament selectiu de la xarxa polimèrica (Ancillotti et al., 1977).

En sistemes diferents de dissolucions aquoses diluïdes, el raonament anterior no s'adiu amb els resultats experimentals. La interpretació millorada seria que s'hi dona una adsorció competitiva d'una o més molècules de reactants o productes amb els protons dels centres àcids. Això provocaria concentracions locals d'espècies adsorbides diferents de les del líquid de l'interior dels porus (Ancillotti et al., 1977)

Quan una molècula adsorbida està envoltada per varis grups àcids, la interacció amb la resina depèn de la distància entre els centres de manera que els coeficients d'adsorció locals varien i condueixen a una distribució heterogènia de les característiques dels centres àcids. Així, alguns centres poden considerar-se que tenen una capacitat d'adsorció reduïda i d'altres que són inaccessibles (Buttersack, 1989).

Els mecanismes catalítics que tenen lloc en presència de resines depèn fortament de la polaritat del medi de reacció (Gates i Rodríguez, 1973; Thornton i Gates, 1974). Hom pot explicar llur comportament catalític des de mecanismes essencialment homogenis fins a heterogenis. L'estat homogeni ideal es dona quan la resina està totalment inflada i els grups sulfònics estan completament dissociats (catàlisi específica). En aquest cas, la reacció transcorre per mecanismes homogenis a l'interior dels porus. L'estat heterogeni es caracteritza per la interacció directa dels reactants amb els grups sulfònics (catàlisi general). La reacció implica la participació d'espècies que es troben adsorbides sobre els centres àcids. Aquests mecanismes estan d'acord amb estudis d'espectres d'IR, que mostren l'existència d'una xarxa de ponts d'hidrogen entre els grups sulfònics en condicions apolars. Aquesta xarxa es trenca quan hi són presents substàncies polars. En concentracions baixes, aquestes substàncies s'insereixen en l'estructura de ponts d'hidrogen. Augmentant-n'hi la concentració, els protons s'arriben a dissociar i són solvatats totalment (Thornton i Gates, 1974).

La major part de les reaccions es poden classificar com a quasi-homogènies, per exemple la hidròlisi d'èsters carboxílics, o com a quasi-heterogènies, cas de l'alquilació de benzè amb olefines. Però en algunes reaccions, com per exemple en síntesi d'MTBE, es dona la dissociació parcial dels grups sulfònics en un grau que depèn del poder solvatant del medi

de reacció (Buttersack, 1989; Chakrabarti i Sharma, 1993). Els protons dissociats estableixen un determinat pH a l'interior dels porus del polímer que determina la velocitat de reacció (Buttersack, 1989).

En particular, en les reaccions d'eterificació d'olefines amb alcohols, com la síntesi d'MTBE, ETBE i TAME, hom considera que hi ha una transició de catàlisi general, amb comportament catalític quasi-homogeni, a catàlisi específica, amb comportament quasi-heterogeni, depenent de la concentració de l'alcohol. En particular, en la síntesi d'MTBE, quan la concentració de metanol és baixa, els grups sulfònics no estan dissociats i són molt actius. A mida que la concentració de metanol augmenta, els grups sulfònics es dissocien i els protons solvatats esdevenen els agents catalítics, que són menys actius. A concentracions molt altes de metanol, l'alcohol ja no influeix a la velocitat de reacció ni com reactant ni com solvent. Per a modelitzar globalment aquest comportament, hi ha treballs on s'utilitza un model pseudohomogeni (Voloch et al., 1986; Subramaniam i Bhatia, 1987). No obstant, en la literatura apareix un major nombre de treballs on s'utilitza models basats en la teoria de Langmuir-Hinshelwood i Rideal-Eley (Gicquel i Torck, 1983; Cunill et al., 1989; Rehfinger i Hoffmann, 1990a, b i c; Sundmacher i Hoffmann, 1992), que poden ser aplicats i extrapolats a un rang de concentracions més ampli.

La velocitat d'una reacció catalitzada per una resina és funció de l'acidesa i de l'accessibilitat dels centres actius. L'acidesa és funció del tipus i nombre de grups àcids, el contingut de DVB i el medi de reacció, mentre que l'accessibilitat depèn del contingut de DVB, tamany de partícula, porositat, medi de reacció i difusivitat (Widdecke, 1988). Per a un determinat catalitzador, un contingut alt de DVB redueix la possibilitat d'inflament, pel que hi disminueix l'accessibilitat d'interacció. Quan el medi de reacció és més polar, els grups sulfònics estan més dissociats i, per tant, n'hi disminueix l'acidesa. A més, l'inflament de la resina és major, augmentant-hi l'accessibilitat (Chakrabarti i Sharma, 1993).

En general, la velocitat de reacció es pot expressar, en absència de control per la difusió, mitjançant un model simple pseudohomogeni o per un model més complex basat en el mecanisme Langmuir-Hinshelwood. El primer considera que a l'interior de la massa polimèrica té lloc catàlisi homogènia i que hi ha un equilibri entre la composició a l'interior del catalitzador i a l'exterior.

Jayadeokar i Sharma (1993b) compararen en l'eterificació d'etilenglicol amb isobutè l'activitat d'un catalitzador homogeni, l'àcid *p*-toluensulfònic monohidratat, amb un

heterogeni, l'Amberlyst-15. En condicions comparables d'acidesa total de catalitzador, hi varen observar que la conversió d'etilenglicol era de l'ordre de 16 cops més alta en el cas de la catàlisi heterogènia que en l'homogènia. Els autors atribueixen aquesta diferència a que en l'interior dels porus de la resina la concentració de protons és molt alta en comparació a la de l'àcid homogeni. A més, indiquen que la velocitat de reacció no és proporcional a la concentració molar d'àcid, sinó que segueix una funció d'acidesa de Hammett, que expressa l'efectivitat de la força àcida del medi. Rys i Steinegger (1979) varen determinar que l'acidesa efectiva de la resina Amberlyst-15 en forma protonada era comparable, en termes de funció de Hammett, a l'acidesa d'una dissolució d'àcid sulfúric del 35% en pes, mesurant-ne el grau de protonació de la 2- i 4-nitroanilina. La funció de Hammett augmenta exponencialment amb la concentració de protons, de tal manera que la velocitat de reacció amb el catalitzador heterogeni és molt més elevada que en el cas de la catàlisi homogènia àcida.

En la reacció d'hidratació de l'isobutè, estudis d'NMR mostren que l'aigua lliure esdevé aigua lligada que participa directament en la reacció. A més, hom hi constata que el mecanisme transcorre a través d'un estat intermedi que implica la formació d'un carbocatió $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ (Meunier i Chaumette, 1991). Aquest mateix mecanisme podria ser el que tingué lloc en la síntesi d'MTBE i ETBE. Per protonació de l'isobutè es formaria un carbocatió terciari, que en seria la forma més estable, i l'alcohol adsorbit sobre la resina reaccionaria amb el carbocatió per a formar l'èter.

Diversos autors han proposat també aquest mecanisme en reaccions anàlogues. Randriamahefa i Gallo (1988) en la reacció d'obtenció de TAME proposen l'addició electrofílica amb la formació d'un intermedi carbocatiònic, on l'etapa controlant de la velocitat de reacció és la protonació de l'alquè. Jayadeokar i Sharma (1993a) indiquen que durant la hidratació o eterificació amb etanol de l'isoamilè, hi té lloc simultàniament la isomerització del doble enllaç de 2-metil-1-butè i 2-metil-2-butè. Això suggereix que la reacció es dona a través de la formació d'un carbocatió terciari de l'isoamilè com a primer etapa de la reacció. Aquest és atacat per l'oxigen del grup hidroxil de l'aigua o l'etanol per a formar-hi alcohol *terc*-amflic o TAEE. El mecanisme que proposen és un mecanisme de tipus Rideal-Eley, amb un centre únic i controlant-hi la reacció a la superfície. L'aigua o etanol adsorbits sobre la resina reaccionen amb l'isoamilè que es troba en la fase líquida.

1.3 ESTUDIS DE LA REACCIÓ DE SÍNTESI D'MTBE

L'MTBE és un dels compostos amb un major creixement de la producció mundial en

els últims anys (2.16 10⁶ tones al 1985, 6.37 10⁶ tones al 1988, 7.76 10⁶ tones al 1990), preveient-se una producció de 17.85 10⁶ tones a l'any 2000, el que el situaria en el 19è lloc aquell any (Baker, 1990). Donat aquest interès creixent, hi ha un gran nombre de treballs publicats a la literatura que fan referència a aquest compost. Malgrat això, el nombre de treballs que discuteixen amb profunditat els mecanismes de la reacció és reduït.

1.3.1 EQUILIBRI DE LA REACCIÓ

La no idealitat de la mescla de reacció és considerada a la pràctica totalitat de tots els treballs publicats recentment sobre l'equilibri de la síntesi d'MTBE en fase líquida en presència de resines sulfòniques macroporoses (Colombo et al., 1983a; Gicquel i Torck, 1983; Rehfinger i Hoffmann, 1990a; Izquierdo et al., 1992 i 1994; Zhang i Datta, 1995). En aquests treballs, l'estimació dels coeficients d'activitat s'ha realitzat majoritàriament mitjançant el mètode UNIFAC. Altres mètodes emprats han estat l'NRTL (Gicquel i Torck, 1983) i l'UNIQUAC (Rehfinger i Hoffmann, 1990a).

La constant d'equilibri termodinàmica expressada en activitats s'obté com

$$K = K_\gamma K_x = \frac{\gamma_{MTBE}}{\gamma_{IB} \gamma_{MeOH}} \frac{x_{MTBE}^e}{x_{IB}^e x_{MeOH}^e}$$

on γ_i i x_i^e són, respectivament, el coeficient d'activitat i la fracció molar a l'equilibri del compost i (IB: isobutè; MeOH: metanol; MTBE: metil *terc*-butil èter). En general, tots els autors coincideixen en que el compost que s'aparta més de la idealitat és el metanol, mentre que els coeficients d'activitat dels altres dos són propers a la unitat.

Les relacions de la constant d'equilibri amb la temperatura trobades a la literatura s'indiquen a la taula 1.3-1.

1.3.2 CINÈTICA DE LA REACCIÓ

Els estudis més rellevants sobre la cinètica i mecanisme de la reacció de síntesi d'MTBE són els que s'indiquen als següents apartats. Les condicions en què s'han realitzat s'exposen a la taula 1.3-2. L'energia d'activació que es desprèn dels estudis es comparen amb els obtinguts en sistemes catalítics homogenis a la taula 1.3-3.

Taula 1.3-1: Expressions per a la constant d'equilibri, expressada en activitats i en funció de la temperatura, de la reacció de síntesi de l'MTBE en fase líquida publicades a la literatura

Referència	Catalitzador	T (°C)	Font d'IB	ln K
Colombo et al. (1983a)	Amberlyst 15	40-80	Fracció C ₄	$- 10.0982 + 4254.05 T^{-1} + 0.2667 \ln T \quad (P < 2.0 \text{ MPa})$
Rehfinger i Hoffmann (1990a)	Amberlyst 15	50-90	IB + 1-butè	$357.094 - 1492.77 T^{-1} - 77.4002 \ln T + 0.507563 T - 9.12739 10^{-4} T^2 + 1.10649 10^{-6} T^3 - 6.27996 10^{-10} T^4$
Izquierdo et al. (1992)	Bayer K2631	40-80	IB	$1144.8 - 14633.7 T^{-1} - 232.76 \ln T + 1.0656 T - 1.0774 10^{-3} T^2 + 5.3056 10^{-7} T^3$
Izquierdo et al. (1994)	Bayer K2631	40-80	Fracció C ₄	$1145.0257 - 14714.411 T^{-1} - 232.7593 \ln T + 1.065597 T - 1.0775 10^{-3} T^2 + 5.30525 10^{-7} T^3$
Zhang i Datta (1995)	Amberlyst 15	40-90	IB	$- 13.482 + 4388.7 T^{-1} + 1.2353 \ln T - 0.013849 T + 2.5923 10^{-5} T^2 - 3.1881 10^{-8} T^3$

Taula 1.3-2: Condicions d'operació dels estudis cinètics de la reacció de síntesi d'MTBE realitzats en rangs de concentració d'isobutè i de metanol amb interès tècnic.

	Ancillotti et al. (1977)	Ancillotti et al. (1978)	Rehfinger i Hoffmann (1990a)	Gicquel i Torck (1983)	Parra et al. (1994)
Catalitzador	Amberlyst-15, àcid <i>p</i> -toluensulfònic	Amberlyst-15	Amberlyst-15	Amberlyst-15	Bayer K2631
Temperatura (°C)	60-80	60	50-90	49-89	45-90
Pressió	Pressió de saturació	Pressió de saturació	2.1 MPa	No especificada	1.6 MPa
Sistema de reacció	Reactor discontinu termostatitzat	Reactor discontinu termostatitzat	Reactor continu tanc agitat termostatitzat	Reactor discontinu termostatitzat	Micro-reactor tubular de lit fix
Alimentació	Fracció C ₄ amb alt i baix contingut d'IB (50.3%-2.8%)	Mescles d'IB i 1-butè	Mescles d'IB i 1-butè	Fracció C ₄ amb 5.5-47.5% IB	Fracció C ₄ amb 40-55% IB
Rang de concentració (mol L ⁻¹)	IB: 1-4 MeOH: 1-8	IB: 1-6 MeOH: < 8	IB: 0.8-6.15 MeOH: 3-19	IB: 0.6-4 MeOH: 0.3-5.7	IB: 1.45-4.75 MeOH: 0.95-11.2 MTBE: 0.4
Tipus d'anàlisi cinètica	Velocitats inicials de reacció	Velocitats inicials de reacció	Velocitats de reacció en estat estacionari	Integral	Velocitats de reacció en estat estacionari

Taula 1.3-3: Valors de l'energia d'activació aparent i real referenciats a la literatura per a la reacció de síntesi d'MTBE

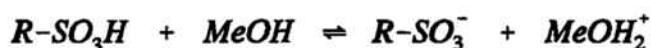
Catalitzador	E_{ap} (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	Referència
Amberlyst 15	76.9 ± 0.9	71.1	Ancillotti et al. (1977)
Amberlyst 15		82.0 ± 6.7	Gicquel i Torck (1983)
Amberlyst 15	86.4 ± 4.5	82.4	Rehfinger i Hoffmann (1990a)
Bayer K2631	78.9 ± 2.2	81.1 ± 4.2	Parra et al. (1994)
Àc. <i>p</i> -toluensulfònic		101.5	Evans i Halpern (1952)
Àc. <i>p</i> -toluensulfònic		104.1	Ancillotti et al. (1977)
Àc. metilsulfúric		91.2	Gicquel i Torck (1983)
Àc. sulfúric		90.4	Csikos et al. (1980)

1.3.2.1 Primers estudis cinètics

Els primers estudis cinètics realitzats en condicions d'interès tècnic i on s'indiquen mecanismes de la reacció d'addició d'alcohols a isobutè (IB) en fase líquida són els publicats per Ancillotti et al. (1977 i 1978). En particular en el segon, els autors examinen la dependència entre la velocitat inicial de reacció (r) i la relació molar IB/MeOH (R_{VA}). Hi observen que, per a $R_{VA} \leq 1.7$, r presenta una dependència d'ordre zero respecte el metanol i de primer ordre respecte l'isobutè. Per a valors superiors de R_{VA} , i per tant per a concentracions de metanol més baixes, r augmenta fins un màxim quan $R_{VA} = 10$. Per a relacions molars IB/MeOH més grans, la dependència de r és de primer ordre respecte el metanol i d'ordre zero respecte l'isobutè.

A partir de les dades experimentals s'hi proposa un canvi en l'activitat del catalitzador en funció de la concentració de metanol. L'activitat del catalitzador seria més elevada a [MeOH] baixes, on els protons catalítics es troben associats als grups sulfònics de la resina, i disminuiria a mida que hi augmenta [MeOH], on els protons dels grups $-SO_3H$ estan dissociats i solvatats pel metanol. Per tant, es passaria d'una catàlisi quasi-heterogènia a una catàlisi quasi-homogènia.

Així, doncs, a $R_{VA} \leq 1.7$ es proposa un mecanisme de tipus iònic. En aquestes condicions, l'equilibri



es troba totalment desplaçat cap a la dreta. L'isobutè es protona amb el H^+ solvatat pel metanol i després el carbocatió interacciona amb el metanol per a formar l'MTBE. La protonació de l'isobutè n'és l'etapa controlant de la velocitat de reacció.

A $R_{VA} > 1.7$ l'anterior equilibri comença a moure's cap a l'esquerre i la velocitat de reacció d'obtenció d'MTBE augmenta, ja que el grup $-SO_3H$ és més àcid que el $MeOH_2^+$. L'existència d'una espècie catalítica més activa es suggereix perquè hi augmenta la velocitat d'isomerització de l'1-butè. A $R_{VA} \geq 3.5$ també hi augmenta fortament la reacció de dimerització de l'isobutè, el que indica que ja hi actua una espècie catalítica més activa. Aquesta dimerització es dona per reacció de catió *terc*-butílic amb isobutè. La velocitat de reacció segueix augmentant quan $[MeOH]$ disminueix fins que $R_{VA} = 10$, moment en què s'assoleix plenament un mecanisme catalític concertat, on l'isobutè es coordina als grups $-SO_3H$ associats, i l'etapa controlant és la interacció amb el metanol. En aquest punt, el metanol esdevé un reactant, amb una cinètica de primer ordre, mentre que l'ordre cinètic de l'isobutè és igual a zero.

1.3.2.2 Efecte de l'èter sobre la velocitat de reacció

L'anterior interpretació mecanística està basada només en la representació gràfica de la velocitats de reacció inicials d'obtenció d'MTBE en front de $[MeOH]$ i de formació d'1-butè i de diisobutè. Donat que l'aliment hi és exempt de producte no s'hi pot establir com afecta la presència d'èter a la velocitat de reacció.

Aquest efecte va ser estudiat més tard per Gicquel i Torck (1983) en un reactor tanc agitat, on la font d'isobutè és fracció C_4 . Per a això, realitzen experiments integrals de síntesi i descomposició d'MTBE. A partir de les dades experimentals, el mecanisme cinètic proposat és de tipus Eley-Rideal, on el metanol adsorbit sobre la resina reacciona amb l'isobutè en solució, resultant-ne MTBE adsorbit. Per tant, hi ha competència entre l'MTBE i el metanol pels centres actius. L'equació cinètica que se'n deriva és

$$r = \frac{k_+ [IB] [MeOH] - k_- C [MTBE]}{[MeOH] + C [MTBE]}$$

Segons aquests autors, la situació real de la resina es troba entre els següents casos extrems:

- Per a $R_{IA} < 1$, els grups sulfònics estan enllaçats entre ells mitjançant una estructura de ponts d'hidrogen. La catàlisi hi té lloc mitjançant mecanismes de catàlisi general, això és, mecanismes concertats.
- Quan el metanol hi està en excés respecte els protons dels grups sulfònics de la resina, aquests es dissocien i són solvatats. S'hi dona una situació de catàlisi específica, és a dir, per mecanismes iònics.

1.3.2.3 Consideració de la no-idealitat de la fase líquida

En el treball anterior, Gicquel i Torck observen que en la reacció de síntesi d'MTBE en fase líquida el valor de la constant d'equilibri expressada en fraccions molars no és constant, sinó que depèn de la composició del medi. No en depèn, però, la constant d'equilibri expressada en activitats (els coeficients d'activitat hi són obtinguts pel mètode NRTL). Malgrat això, l'equació cinètica que proposen els autors no té en compte la no-idealitat de la mescla de reacció.

En un treball posterior (Rehfinger i Hoffmann, 1990a) l'estudi cinètic de la reacció es realitza alimentant isobutè, metanol i 1-butè o n-butà, aquests últims com inerts, a un reactor continu tanc agitat. La contribució més destacada d'aquest treball és que s'hi considera la no-idealitat del medi. Aquesta no-idealitat hi és descrita mitjançant el mètode UNIQUAC. En l'estimació de les activitats dels compostos, la mescla de reacció, formada per metanol, isobutè, 1-butè o n-butà i MTBE és tractada, per simplificació, com una mescla de tres components, que són metanol, MTBE i un pseudo-component C_4 , calculat com isobutè. En aquest últim s'inclouen tots els components de la fracció C_4 , ja que indiquen que totes les mescles binàries d'hidrocarburs són pràcticament ideals i que les binàries d'hidrocarburs C_4 amb metanol o MTBE són similars.

Fora del control en la transferència de matèria i d'efectes tèrmics, s'hi mesura les velocitats de reacció inicial, en absència de producte, i de descomposició de l'MTBE, en absència de reactants. Com en el treball d'Ancillotti et al. (1978), s'hi observa un efecte linial de [IB] en la velocitat a [MeOH] constant. El mecanisme que proposen és l'adsorció de l'isobutè i de l'alcohol sobre els centres actius de la resina, on reaccionen per a donar MTBE que se'n dessorbeix. L'etapa controlant és la reacció a la superfície. A partir d'aquest mecanisme de tipus Langmuir-Hinshelwood, i considerant que en la resina la fracció de centres actius lliures no és significant, proposen la següent equació cinètica

$$r = k \frac{K_{isob}}{K_{MeOH}} \left(\frac{a_{isob}}{a_{MeOH}} - \frac{a_{MTBE}}{K a_{MeOH}^2} \right)$$

1.3.2.4 Influència de la presència d'èter i de la no-idealitat de la mescla líquida

L'efecte de la presència de producte en la velocitat de reacció de síntesi d'MTBE i la consideració de que el medi de reacció és no ideal ha estat dut a terme recentment per Parra et al. (1994). El sistema estudiat consisteix en un reactor tubular isoterm operant en règim diferencial. Les mesures es varen realitzar en absència d'influència de transferència de matèria. L'aliment consistia en mescles de metanol i fracció C₄ i mescles MeOH-C₄-MTBE.

Els valors experimentals de la velocitat de reacció són semblants als publicats per Ancillotti et al. (1977), però menors que els de Ancillotti et al. (1978) i Rehfinger i Hoffmann (1990a). Donat que aquests dos últims treballs utilitzen 1-butè per a simular-hi la fracció C₄, Parra et al. (1994) dedueixen que els hidrocarburs constituents de la fracció C₄ influeixen l'activitat catalítica del catalitzador.

El mètode UNIFAC és l'escollit per a determinar els coeficients d'activitat dels components de la mescla. En aquesta estimació, els hidrocarburs de la fracció C₄, a excepció de l'isobutè, són considerats com 1-butè.

L'expressió cinètica que proposen es basa en un mecanisme Eley-Rideal, on el metanol adsorbit sobre la resina reacciona amb l'isobutè present a la fase líquida amb l'ajut d'un centre actiu lliure adjacent, per a donar l'èter adsorbit. L'etapa controlant és la reacció a la superfície. Aquesta equació cinètica s'expressa en activitats

$$r = k_+ K_A \frac{a_I a_A - \frac{a_E}{K}}{(K_A a_A + K_E a_E)^2}$$

JUSTIFICACIÓ I OBJECTIUS

La reacció de síntesi d'MTBE té un gran interès industrial, com ho indica la producció mundial d'aquest compost i la seva tendència actual a créixer. Per a optimitzar el procés industrial de producció d'MTBE cal conèixer com transcorre la reacció, el seu mecanisme i l'equació cinètica que la descriu, el que permet millorar el disseny de les unitats de reacció.

Fins el moment actual s'han publicat diversos treballs sobre aquesta reacció duta a terme en fase líquida. Aquests treballs estudien la reacció bé utilitzant fracció C_4 com a font d'isobutè, tal com es realitza industrialment, bé introduint inerts en el medi de reacció, per tal de simular-hi la fracció C_4 , o bé a partir dels reactants purs.

La majoria dels treballs que empen fracció C_4 o bé indiquen només resultats qualitius, sense proposar una expressió cinètica basada en mecanismes de reacció, o bé l'equació cinètica que proposen s'expressa en concentracions, mentre que la constant d'equilibri considerada ve expressada en activitats, pel que aquestes equacions haurien de considerar-se com equacions semi-empíriques.

L'únic treball on s'utilitza fracció C_4 com a font d'isobutè, l'aliment del reactor conté MTBE, s'hi considera la no idealitat de la mescla líquida i l'equació cinètica que se'n dedueix està basada en mecanismes de reacció és el publicat per Parra et al. (1994). Els resultats que obtenen permeten una predicció molt acurada de la velocitat de reacció quan la relació molar IB:MeOH és propera a 1:1, però la predicció no és tan bona quan hom s'allunya d'aquella relació molar.

Altres treballs, per a simular-hi la fracció C_4 , han emprat inerts com l'1-butè o l'*n*-butà. Tot i proposar-hi equacions cinètiques, aquestes han estat obtingudes a partir d'una mescla de reactants en absència de producte i a partir de la velocitat de reacció mesurada de

la descomposició del producte. Malgrat que l'equació cinètica així determinada pugui ser vàlida per a nivells de conversió baixos i al voltant de l'equilibri (conversions molt elevades), s'hi planteja el dubte sobre la seva validesa al llarg d'un reactor industrial. D'altra banda, els inerts emprats, encara que són, després de l'isobutè, els compostos majoritaris en la fracció C₄ (en tant per cent en pes, aproximadament: isobutè 50%, 1-butè 30%, *n*-butà 10%), llur addició no assegura que les característiques del medi de reacció siguin exactament les mateixes que en condicions industrials i, per tant, que el catalitzador, molt influenciable per aquelles característiques, hi mostri el mateix comportament catalític.

Finalment, en tots els treballs publicats s'ha considerat que els compostos que s'adsorbeixen sobre el catalitzador ho fan en una relació d'una molècula per grup sulfònic. En cap cas, però, no s'hi indica que s'hagi considerat altres possibles tipus d'adsorció. A més, en tots els que estudien la reacció segons el formalisme Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson s'ha assumit que la velocitat de reacció està controlada per l'etapa de reacció a la superfície i, en cap cas, que ho pugui ser una etapa d'adsorció o desadsorció.

En conseqüència, el principal objectiu que es pretén assolir en el present treball és trobar el millor model quasimecànistic i, per tant, postular-ne el mecanisme cinètic, per a la reacció de síntesi d'MTBE en fase líquida catalitzada per una resina sulfònica macroporosa d'estirè-divinilbenzè. Les condicions de reacció inclouen les condicions normals d'operació a la indústria, pel que consistiran en una temperatura entre 45 i 90°C, una pressió d'1.6 MPa i una relació molar isobutè:metanol entre 2:1 i 1:2. D'altra banda, també es planteja com objectiu estudiar la influència de les interaccions entre el medi de reacció i la resina en la velocitat de reacció, tractar de quantificar-les i implementar-les en l'equació cinètica.

Donat l'objectiu pretès, el sistema considerat serà el més senzill possible: la reacció es durà a terme amb isobutè, metanol i MTBE purs i en absència d'inerts o de diluents. D'aquesta manera se n'elimina l'efecte que puguin tenir altres compostos sobre la reacció. S'hi utilitzaran dos reactors diferents: un microreactor tubular i un reactor tanc agitat. Els estudis que es realitzaran per aconseguir els objectius anteriors són:

- Determinació per al microreactor de les condicions en què la velocitat de reacció no està controlada per les etapes de transferència externa ni interna de matèria.
- Determinació de les condicions en què el microreactor opera en règim diferencial.
- Realització d'experiments cinètics en règim diferencial i en absència de control de les

etapes de transferència interna i externa de matèria. En la mescla de reacció no s'introduiran inerts ni diluents.

- Estudi de la influència sobre la velocitat de reacció de la presència de producte a la mescla de reacció, el que es realitzarà alimentant al reactor mescles isobutè-metanol-MTBE.
- Determinació de l'energia d'activació aparent de la reacció a partir de la dependència de la velocitat de reacció amb la temperatura.
- Consideració de la no idealitat del sistema de reacció mitjançant l'ús d'activitats en les equacions cinètiques.
- Recerca d'una equació cinètica considerant que la reacció tindria lloc a través de mecanismes catalítics homogenis.
- Desenvolupament de les equacions cinètiques originades a partir del formalisme LHHW considerant que cada compost pot sofrir tres tipus diferents d'adsorció sobre el catalitzador, o no adsorbir-s'hi, i que l'etapa controlant de la velocitat de reacció pot ser qualsevol etapa d'adsorció o l'etapa de reacció a la superfície.
- Desenvolupament d'un programa informàtic d'optimització que permeti ajustar a les dades experimentals les equacions cinètiques obtingudes al punt anterior.
- Discriminar d'entre els models ajustats mitjançant criteris matemàtics i criteris amb base físico-química.
- Realització d'experiments cinètics en règim integral amb el reactor tanc agitat per a completar la discriminació dels models cinètics i, en tot cas, confirmar-ne els resultats obtinguts al punt anterior.

DISPOSITIUS I PROCEDIMENTS EXPERIMENTALS

3.1 DESCRIPCIÓ DELS DISPOSITIUS EXPERIMENTALS

A l'estudi present els experiments cinètics han estat realitzats en dues instal·lacions, una treballant en continu i l'altra en discontinu. La primera s'ha utilitzat en condicions diferencials per a obtenir-ne directament velocitats de reacció. Amb la instal·lació discontinua s'han dut a terme experiments cinètics integrals destinats a confirmar la validesa dels models seleccionats. Les dues instal·lacions es descriuen a continuació.

3.1.1 SISTEMA DE MICROREACCIÓ EN CONTINU

La instal·lació utilitzada per a determinar velocitats de reacció en règim diferencial era d'acer inoxidable. El seu esquema es mostra a la figura 3.1-1.

L'alcohol, o en el seu cas la mescla alcohol-èter, a alimentar es trobava en un dipòsit (1) a pressió atmosfèrica. El dipòsit es va situar a una alçada de 2 m per sobre de la vàlvula d'admissió de la bomba de succió (4) per tal d'assegurar-ne el bon funcionament.

L'isobutè era alimentat des d'un recipient (2) pressuritzat (700-900 kPa) per a evitar-ne la vaporització durant la succió de la bomba.

A cadascuna de les dues línies d'admissió de la bomba es van col·locar sengles filtres (3) de 2 μm per a evitar-hi l'entrada d'impureses sòlides de l'aliment líquid.

La bomba (Dosapro Milton Roy, Pont de Saint Pierre, F, ref. 2 025 350) era de desplaçament positiu i impulsava independentment l'alcohol, o en el cas escaient la mescla alcohol-èter, i l'isobutè. Segons el fabricant, tenia una precisió del cabal de $\pm 0.3\%$ a pressions per sobre de 700 kPa.

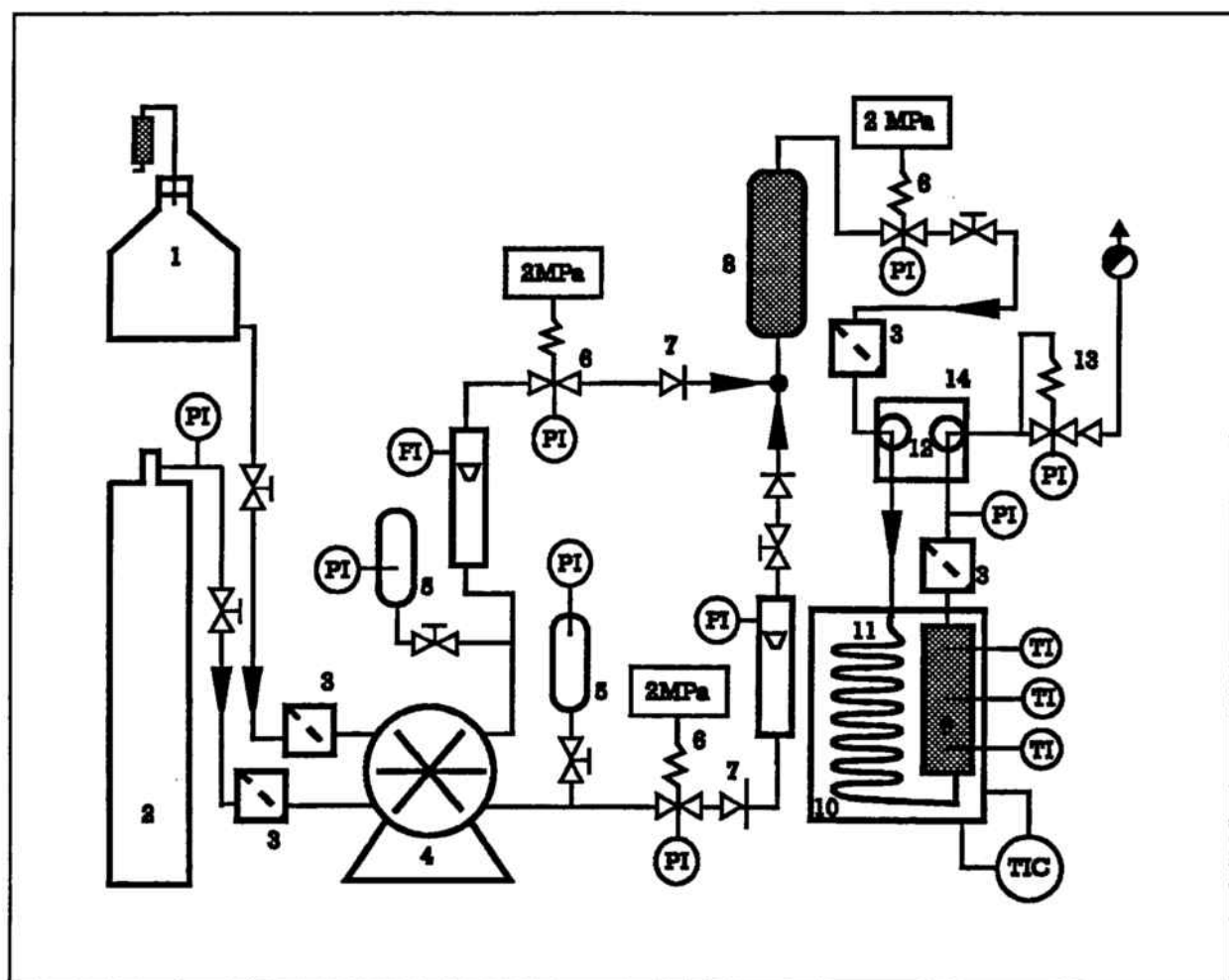


Fig.3.1-1: Esquema de la instal·lació de microreacció en continu: (1) dipòsit d'alcohol-èter, (2) tanc d'isobutè, (3) filtre, (4) bomba, (5) esmorteïdor, (6) vàlvula de seguretat, (7) vàlvula antiretorn, (8) mesclador, (9) reactor, (10) bany termostàtic, (11) serpenti, (12) vàlvules d'injecció, (13) reductor de contrapressió.

Després de la bomba, cadascuna de les dues línies d'alimentació estava equipada amb un esmorteïdor (5) per a mantenir-ne un cabal constant, una vàlvula de seguretat (6), que reduïa possibles pressions excessives causades per problemes puntuals d'operació, i una vàlvula antiretorn (7) per a prevenir-hi la contaminació dels dipòsits d'alimentació. Es van emprar com esmorteïdors cilindres d'uns 300 cm³ de capacitat sense membrana. En tots els casos, el gas utilitzat per als esmorteïdors va ser nitrogen, introduït amb anterioritat als experiments a una pressió aproximada de 1.2 MPa (que representa un 75% de la pressió d'operació). A continuació dels esmorteïdors es va col·locar un rotàmetre per a cadascuna de les línies d'alimentació que indicaven la constància dels cabals que hi circulaven.

En el punt d'unió de les dues línies d'alimentació s'hi va col·locar un mesclador (8) (diàmetre extern de 3/8", 18 cm de longitud) ple d'esferes de vidre d'1 mm de diàmetre, amb la funció d'homogeneitzar l'aliment. A continuació s'hi va instal·lar una vàlvula de seguretat (6) i un filtre de 2 μm (3).

L'aliment es preescalfava a la temperatura de la reacció en passar per un serpentí (11) submergit en un bany termostàtic U12 (Meßgeräte-Werk Lauda, Lauda-Königshofen, D) (10) que contenia oli tèrmic Ultra-Therm 330-SGB (Meßgeräte-Werk Lauda, Lauda-Königshofen, D), dintre del qual també es va situar el reactor (9). La temperatura de treball era mantinguda constant mitjançant un controlador R400 (Meßgeräte-Werk Lauda, Lauda-Königshofen, D).

El reactor consistia en un tub d'acer inoxidable (diàmetre intern 4.4 mm, 15 cm de longitud) amb tres termoparells de NiCr/NiAl a 2.5, 7.5 i 12.5 cm de l'entrada que n'indicaven la temperatura amb una precisió de ± 0.1 K. El llit del reactor, constituït per resina i quars, es va mantenir a l'interior del reactor gràcies a dues parrilles d'acer inoxidable de 10 μm situades a l'entrada i a la sortida. La temperatura del reactor es mantenia per immersió en el mateix bany (10) utilitzat per a preescalfar l'aliment i es mantenia constant amb una precisió de ± 0.1 K. La pressió d'operació del reactor (aprox. 1.6 MPa) es va controlar mitjançant un reductor de contrapressió BP-3 (GO Inc., Whittier CA, USA) (13) situat en el punt final del dispositiu experimental.

L'anàlisi química de la mescla de reacció es realitzava amb un cromatògraf de gasos HP 5890 A Series II (Hewlett Packard, Palo Alto CA, USA). Tant a l'entrada com a la sortida del reactor es van instal·lar vàlvules automàtiques d'injecció al cromatògraf, Valco 4-CI4WE.2 (Vici AG, Schenken, CH) (12), accionades per aire comprimit que permetien prendre mostres de l'entrada i de la sortida del reactor per a determinar-ne la composició. Per a evitar el deteriorament d'aquestes vàlvules per la possible entrada de sòlids s'hi va avantposar un filtre de 2 μm (3).

3.1.2 SISTEMA DE REACCIÓ EN DISCONTINU

Els experiments integrals de la reacció d'obtenció d'MTBE varen ser realitzats en la instal·lació, l'esquema de la qual es mostra a la figura 3.1-2. El material en què estava feta era acer inoxidable.

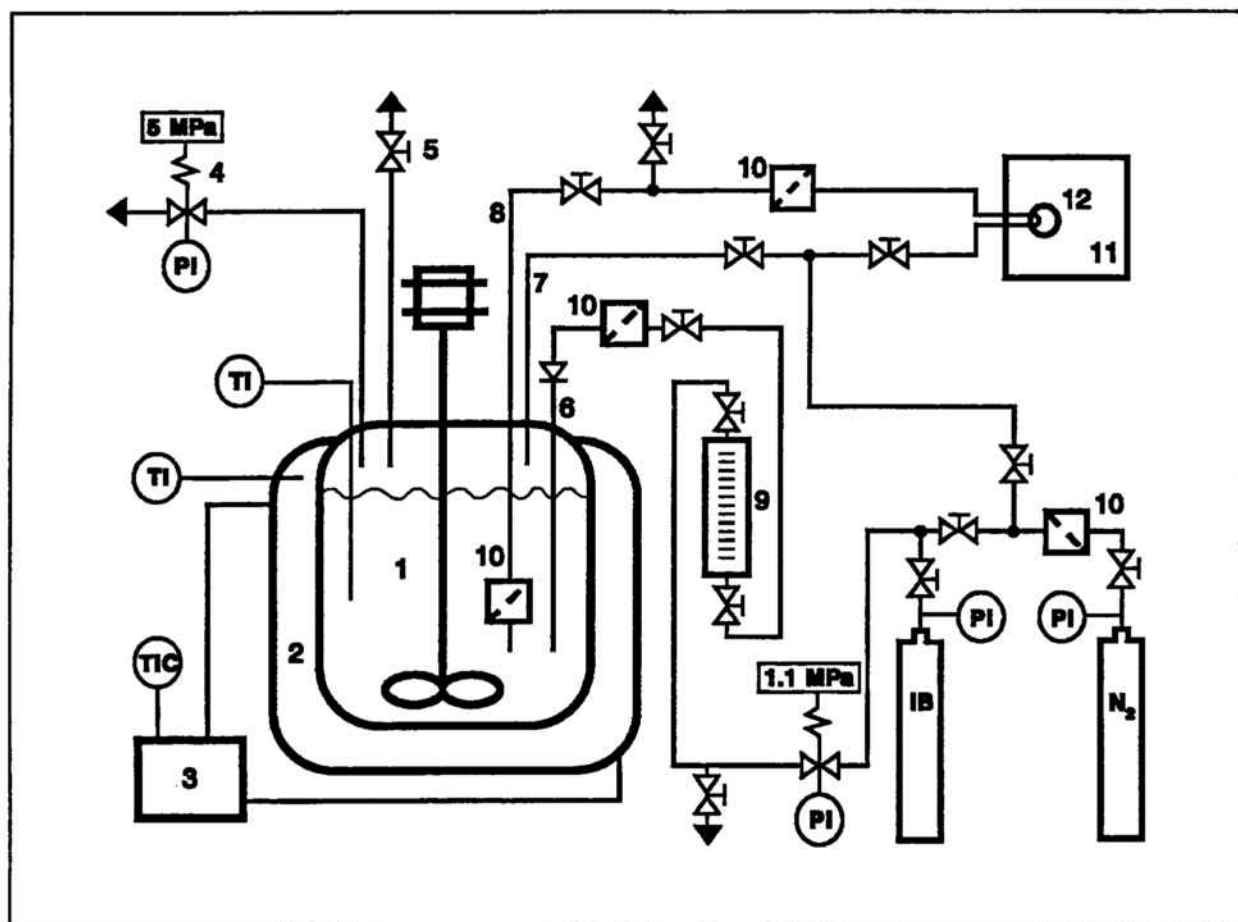


Fig.3.1-2: Esquema de la instal·lació de reacció en discontinu: (1) reactor, (2) camisa de refrigeració, (3) bany termostàtic, (4) vàlvula de seguretat, (5) vàlvula de despressurització, (6) alimentació de l'isobutè, (7) alimentació del nitrogen, (8) sistema de presa de mostra, (9) bureta de gasos, (10) filtre, (11) cromatògraf, (12) vàlvula d'injecció.

La reacció tenia lloc en un reactor discontinu tanc agitat (1) de 250 cm³ de volum total (Autoclave Engineers Inc, Erie PA, USA). Una camisa (2) al voltant d'aquest reactor permetia mantenir-hi la temperatura constant. El fluid refrigerant era aigua que provenia d'un bany termostàtic S15/12 (Meßgeräte-Werk Lauda, Lauda-Königshofen, D) (3), regulat per un controlador R2 (Meßgeräte-Werk Lauda, Lauda-Königshofen, D). La temperatura a l'interior del reactor i de refrigeració es mesurava amb termoparells de NiCr/NiAl, amb una precisió de ± 0.1 K.

El reactor estava equipat amb un disc de ruptura (4) que actuava a 50 MPa, una vàlvula per a despressuritzar el sistema (5), una línia d'entrada d'isobutè (6) i de nitrogen (7)

i un sistema de presa de mostra amb recirculació (8). Una bureta de gasos (9) que resistia pressions d'1.6 MPa permetia mesurar el volum d'isobutè que s'introduïa al reactor. A la instal·lació varen ser col·locats filtres de 2 µm (10) que evitaven el pas de sòlids dels tancs d'alimentació cap al reactor i d'aquest cap al cromatògraf.

L'anàlisi química de la mescla de reacció es realitzava amb un cromatògraf de gasos HP 5890 A (Hewlett Packard, Palo Alto CA, USA) (11). La mostra s'injectava mitjançant una vàlvula automàtica Valco 4-CI4WE.2 (Vici AG, Schenken, CH) (12), accionada per aire comprimit.

3.2 MATERIALS

3.2.1 PRODUCTES QUÍMICS

Els productes químics que emprats en aquest estudi es llisten a continuació:

- *Isobutè* o 2-metil-1-propè (CAS No [115-11-7]): 99% de puresa (Carbuos Metálicos, Barcelona, E).
- *Metanol* (CAS No [67-56-1]): 99.9% mínim de puresa, 0.01% màxim d'aigua (Methanol 205, Romil Chemicals Ltd., Shepshed, GB).
- *Metil terc-butil èter* o 2-metoxi-2-metilpropà (MTBE) (CAS No [1634-4-4]): 99.9% mínim de puresa, 0.01% màxim d'aigua (Romil Chemicals Ltd., Shepshed, GB).
- *Nitrogen* (CAS No [7727-37-9]): 99.998% puresa mínima (SEO, Barcelona, E).
- *Solució de Karl Fischer* (ref.9248, Merck, Darmstadt, D), composta de diòxid de sofre, iode, piridina i 2-metoxietanol.

3.2.2 CATALITZADOR I DILUENT

El llit catalític del microreactor estava format per:

- *Catalitzador*: Resina K2631 (Bayer AG, Leverkusen, D), abans Lewatit SPC 118 BG, amb les característiques físiques indicades a la taula 3.2-1.
- *Diluent*: quars.

Taula 3.2-1: Característiques de la resina Bayer K2631

Esquelet	estirè-divinilbenzè ⁽¹⁾
Estructura	macroporosa ⁽¹⁾
Grup actiu	sulfònic (-SO ₃ H) ⁽¹⁾
Grau nominal de reticulació	18
Contingut màxim d'humitat	58-60 % ⁽²⁾
Tamany de partícula (mín.90%)	0.25-1.6 mm ⁽¹⁾
Coefficient d'uniformitat	1.5 ⁽³⁾
Porositat	50 % (vol/vol) ⁽¹⁾
Diàmetre mig de porus	650 Å ⁽¹⁾
Àrea superficial	36 m ² g ⁻¹ ⁽⁴⁾
Capacitat de bescanvi	4.83 10 ⁻³ mol g ⁻¹ ⁽⁵⁾ , 1.3 mol L ⁻¹ ⁽¹⁾
Temperatura d'operació (°C)	-20 a +120°C ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Bayer, 1988

⁽²⁾ Determinat per valoració Karl-Fischer

⁽³⁾ Determinat per tamizat

⁽⁴⁾ Determinat pel mètode de BET

⁽⁵⁾ Determinat pel mètode de Fisher i Kunin (1955)

3.2.3 GASOS AUXILIARS DE CROMATOGRÀFIA

Els gasos emprats a l'anàlisi cromatogràfica són:

- *Hidrogen* (CAS No [1333-74-0]): 99.995% puresa mínima (SEO, Barcelona, E).
- *Helí* (CAS No [7440-59-7]): 99.998% puresa mínima (SEO, Barcelona, E).
- *Aire sintètic*: 99.999% puresa mínima (SEO, Barcelona, E). El contingut d'oxigen és (21 ± 1)% i el contingut màxim d'aigua és 4 ppm.

3.3 PROCEDIMENTS EXPERIMENTALS

3.3.1 PREPARACIÓ DEL CATALITZADOR

La resina K2631 fou subministrada amb una distribució de partícules de diàmetre comprès entre 0.25 i 1.6 mm. Originàriament, la resina estava immersa en aigua per a evitar-hi la seva fragmentació. Per al seu ús com a catalitzador cal que la resina tingui un tamany adequat i un contingut d'aigua el més baix possible, pel que va haver de sotmetre-la a un pretractament.

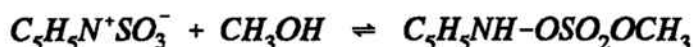
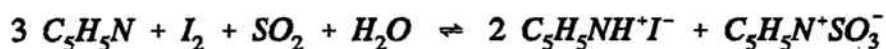
Inicialment, se n'eliminava la major quantitat d'aigua per filtració i es deixava assecar a temperatura ambient durant uns dies, per a no sotmetre-la a canvis sobtats de temperatura que podrien afectar la seva estructura original. Hom considerava se n'havia eliminat tota l'aigua exterior quan les partícules de resina no s'aglomeraven.

Llavors, la resina era triturada i separada per intervals de tamany mitjançant tamissos que compleixen la normativa DIN 4188, amb amplada de malla de 0.4, 0.25, 0.160, 0.100, 0.080, 0.063, 0.050 i 0.040 mm. Cada interval de tamany obtinguda era guardada per separat en recipients tancats fins llur utilització.

3.3.2 DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT D'AIGUA DEL CATALITZADOR

Per als experiments cinètics cal conèixer la massa seca de catalitzador emprada. Per a això, cal determinar el contingut d'aigua adsorbida sobre la resina. El mètode emprat per a aquesta quantificació és la valoració Karl Fischer, ja que en el cas de les resines macroporoses es completa ràpidament i no presenta problemes de difusió (Buttersack et al., 1987). Per a la resina K2631, ha estat determinat experimentalment el temps d'extracció òptim necessari abans d'iniciar la valoració. Aquest ha estat de 5 minuts, essent vàlid tant per a continguts d'aigua elevats com reduïts.

El mètode Karl Fischer es basa en la reacció entre les molècules d'aigua i el reactiu Karl Fischer, en un procés que consta de dues etapes:



on una molècula d'iode desapareix per cada molècula d'aigua present en el medi. L'aparell utilitzat per a dur-ne a terme la quantificació de l'aigua en les resines és un *Karl Fischer Titrator*, model AF-5 (Baird & Tatlock, Essex, GB). El punt final de la reacció s'hi determina potenciomètricament.

Per a cada mostra de resina, el contingut d'humitat ha estat determinat amb un mínim de tres valoracions, de les que ha estat considerat el valor mig. Aquest contingut permetia calcular la massa de resina seca introduïda en el reactor.

3.3.3 PREPARACIÓ DEL DILUENT DEL CATALITZADOR PER AL MICROREACTOR

Com a diluent del catalitzador s'ha utilitzat quars, ja que en un experiment previ al treball cinètic pròpiament dit s'havia observat que no hi té lloc la reacció d'obtenció d'MTBE quan el llit del reactor està constituït únicament de quars. Aquest material s'utilitzava amb la finalitat de que el llit del reactor fos realment fix i no fluiditzés, així com per a mantenir-hi la isothermicitat.

El quars subministrat es va moldre en un morter d'àngata per a obtenir el tamany de partícula adequat per a la seva utilització. Un cop esmicolat, se separava per intervals de tamany utilitzant els mateixos tamissos emprats en el cas de la resina.

Cadascuna de les fraccions es rentava amb aigua desionitzada per a separar-ne el pols produït en la molició, que s'eliminava per decantació. Seguidament, s'assecava totalment a l'estufa. El quars sec es guardava separat per intervals de tamany en recipients tancats fins a la seva utilització.

3.3.4 PREPARACIÓ DEL LLIT DEL MICROREACTOR

La quantitat de catalitzador que calia posar en el llit es decidia basant-se en l'experiència adquirida en els experiments duts a terme anteriorment. L'objectiu perseguit era que el reactor es comportés diferencialment. D'acord amb l'experiència adquirida, se'n determinava també la quantitat de quars necessària per tal que la mescla catalitzador-diluent a preparar capigués en el reactor i n'ocupés pràcticament tot el seu volum.

Un cop pesades les quantitats desitjades de resina i quars, es mesclaven el més homogèniament possible. La barreja que en resultava s'introduïa en el microreactor amb l'ajut d'un embut i una espàtula. En el decurs de l'ompliment del reactor, aquest es sacsejava una mica per a que en el llit no hi hagués espais buits i obtenir-hi un llit compacte.

Quan el sòlid no omplia completament el reactor, a l'extrem superior s'introduïa llana de vidre fins ocupar-ne tot el volum per a que el llit fos immòbil.

3.3.5 OPERACIÓ DEL SISTEMA DE MICROREACCIÓ EN CONTINU

La realització de cada experiment implicava bàsicament, quatre etapes: preparació, posta en marxa del sistema, realització de l'experiment i finalització.

i) *Preparació:*

En primer lloc, es decidien les condicions de treball: temperatura i composició de l'aliment.

Seguidament, s'estimaven els cabals que calia fixar per a que l'aliment fos de la composició desitjada i, a més, no hi hagués problemes per control de transferència externa de matèria. Tanmateix, s'estimava la quantitat de resina a emprar. Com ja s'ha indicat, es procurava que el reactor funcionés en règim diferencial i que s'hi mantingués la isotermitat.

A continuació, es pesava la quantitat de resina calculada anteriorment, tenint en compte el seu contingut d'aigua, i s'hi afegia la quantitat necessària de quars. El catalitzador i el diluent es barrejaven manualment per a obtenir-ne una distribució homogènia. El reactor s'omplia acuradament, com s'ha indicat a l'apartat 3.3.4, procurant que no quedessin espais buits en el llit.

Finalment, el reactor s'instal·lava en el dispositiu experimental.

ii) *Posta en marxa del sistema:*

Al sistema s'alimentava únicament l'alcohol, o la mescla alcohol-èter si s'esqueia, mantenint el reactor a temperatura ambient. D'aquesta manera, s'hi produïa l'adequació de la resina al nou medi i se n'eliminava l'aigua que l'acompanyava. Es feia passar un mínim de 10 volums d'alcohol pel reactor, el que feia reduir el contingut d'aigua en la resina per sota de l'1.6% en pes (Fité, 1992).

Es connectava el bany termostàtic, seleccionant-hi la temperatura de treball. Es fixaven els cabals de les línies d'alimentació mitjançant els reguladors de la bomba impulsora. El dispositiu experimental es pressuritzava a aproximadament 1.6 MPa amb el reductor de contrapressió situat al final del sistema.

Se seguia l'evolució de les temperatures a l'entrada, punt mig i sortida del reactor, mitjançant la lectura dels termoparells i s'ajustava la temperatura del bany termostàtic de manera que la temperatura mitja del reactor corresponia a la temperatura a la que es volia realitzar l'experiment. Simultàniament, s'ajustava el regulador de contrapressió de manera que el valor mig de la pressió a l'entrada i a la sortida del reactor fos de 1.6 MPa.

S'esperava un parell d'hores, controlant les temperatures i pressions del reactor, fins que es considerava que el sistema es trobava en estat estacionari.

iii) *Realització de l'experiment:*

Un cop el dispositiu es trobava en estat estacionari, la qual cosa s'observava per la constància de la lectura dels rotàmetres, termoparells i manòmetres de la instal·lació, s'anotaven les condicions d'operació i s'injectaven al cromatògraf les mostres d'entrada i sortida del reactor. Aquest procés es repetia fins que en anàlisis cromatogràfiques consecutives les fraccions d'àrea dels compostos fossin constants, amb un error experimental menor que un 1%.

iv) *Finalització de l'experiment*

Es desconnectaven la bomba d'alimentació i el bany termostàtic. Es deixava que el sistema es despressuritzés lentament, actuant sobre el regulador de contrapressió. Es tancaven totes les vàlvules del sistema, es treia el reactor i es preparava per al següent experiment.

3.3.6 OPERACIÓ DEL SISTEMA DE REACCIÓ EN DISCONTINU

Com en el sistema de reacció en continu, l'operació del sistema de reacció en discontinu pot dividir-se en quatre etapes: preparació, posta en marxa, realització de l'experiment i finalització.

i) *Preparació:*

Fixades les condicions de treball (temperatura de reacció, composició inicial de la mescla) es determinava aproximadament la massa de catalitzador a emprar. Aquesta havia de ser prou elevada per a no cometre un error excessiu en la pesada, però prou reduïda per a que es pogués seguir l'evolució del sistema de reacció amb el temps. Les partícules del

catalitzador eren del tamany addient per a evitar-hi el control per la transferència interna de matèria, determinat a partir dels experiments duts a terme en el sistema de microreacció en continu (cf. apartat 4.1.3.1). El catalitzador era rentat amb metanol un mínim de deu cops per a extreure'n pràcticament tota l'aigua i es deixava assecar en una estufa a 100°C durant tota la nit.

ii) *Posta en marxa del sistema:*

El catalitzador i el metanol, en quantitats determinades per pesada, eren introduïts al reactor a temperatura i pressió ambientals. Es tancava el reactor i s'engegava l'agitació a 500 rpm. Amb aquesta velocitat d'agitació s'hi evita el control de la reacció per la transferència externa de matèria (Rehfinger i Hoffmann, 1990a). Llavors se'n provava l'estanqueïtat amb nitrogen a 2.2 MPa. Un cop comprovada l'absència de fuites, es despressuritzava el reactor fins 0.3 MPa. Se n'elevava la temperatura, actuant sobre el bany termostàtic, fins assolir-hi la temperatura de treball.

La bureta de gasos s'omplia amb isobutè fins un volum aproximat al desitjat i es pressuritzava amb nitrogen a 1 MPa. La quantitat exacta d'isobutè es determinava per diferència de pesada. Aquest compost s'introduïa en el reactor per diferència de pressió, procurant que no variés la temperatura a l'interior del reactor.

iii) *Realització de l'experiment:*

Actuant sobre el bany termostàtic es procurava que la temperatura del reactor fos constant i igual a la temperatura fixada de treball. Aquest temps inicial també era necessari per a que els components de la mescla de reacció es barreguessin completament.

Un cop estabilitzat tèrmicament el reactor, es regulava el bany termostàtic per a que la temperatura del reactor es mantingués constant. La composició de la mescla de reacció era determinada amb la major freqüència possible que permetia l'anàlisi cromatogràfica. Aquesta requeria la injecció de les mostres, el temps d'anàlisi i el de retorn del cromatògraf a les condicions inicials. D'aquesta forma es podia seguir millor l'evolució del sistema.

Per a l'anàlisi cromatogràfica, s'omplienava el circuit de presa de mostra. S'esperava exactament un minut per a que el líquid en contacte amb el llaç d'injecció assolís la temperatura del cos de vàlvules. Llavors s'accionava la vàlvula d'injecció i se'n realitzava la

injecció automàtica al cromatògraf. Finalment, es recirculava la mescla del tub a dins el reactor amb nitrogen i es restaurava la pressió del reactor a 2.1 MPa. En tota aquesta operació, en cap cas la pressió a l'interior del reactor era menor de 1.5 MPa, suficient per a mantenir en fase líquida tots els compostos de la reacció a la temperatura de treball.

iv) *Finalització de l'experiment*

Quan l'experiment es donava per finalitzat, s'aturava el bany termostàtic, es refredava el reactor, es despressuritzava i es buidava.

3.3.7 ANÀLISI CROMATOGRÀFICA

Per a cada instal·lació s'han utilitzat cromatògrafs equipats amb columnes i detectors diferents. Les característiques de cada sistema d'anàlisi s'indiquen en els següents apartats.

3.3.7.1 Sistema de microreacció en continu

Les vàlvules automàtiques de presa de mostra injectaven un volum de 0.2 μL de líquid en un cromatògraf de gasos HP 5890 A Series II (Hewlett Packard, Palo Alto CA, USA). Aquest cromatògraf es va equipar amb una columna capil·lar PONA (Hewlett Packard, Palo Alto CA, USA) de 50 m de longitud, 0.21 mm de diàmetre intern i 0.5 μm d'espessor de pel·lícula de metil silicona reticulada com a fase estacionària. El detector instal·lat va ser del tipus d'ionització de flama (FID). El gas portador va ser heli.

Els fluxs de gasos es van fixar en els següents valors, expressats en cm^3/min :

COLUMNA	0.60	AIRE	375
AUX GAS	30.0	SEPTUM PURGE	4.4
HIDROGEN	62.0	SPLIT/SPLITLESS	88

La programació de temperatura del cromatògraf va ser:

OVEN TEMPERATURE ($^{\circ}\text{C}$)	45	INJ TEMP ($^{\circ}\text{C}$)	150
INIT VALUE ($^{\circ}\text{C}$)	45	DET TEMP ($^{\circ}\text{C}$)	250
INIT TIME (min)	12	AUX TEMP ($^{\circ}\text{C}$)	75

L'integrador HP 3396 Series II (Hewlett Packard, Palo Alto CA, USA) va ser programat amb els següents paràmetres:

ATT 2^	10	PK WD	0.04
CHT SP	0.5		
AR REJ	10000	TIME 0 INTG#8	
THRSH	4	TIME 12 STOP	

El conjunt permetia separar, detectar i quantificar, per ordre d'aparició dels pics, metanol, isobutè, MTBE, així com els possibles subproductes de la reacció.

3.3.7.2 Sistema de reacció en discontinu

L'anàlisi química es realitzava a partir d'un volum de 0.2 µL de líquid en un cromatògraf de gasos HP 5890 A Series II (Hewlett Packard, Palo Alto CA, USA). Aquest cromatògraf estava equipat amb una columna de rebliment Chromosorb 101 80/100 (Teknokroma, Barcelona, E, ref. 15189F) de 6 m de longitud i 1/8" de diàmetre. El detector instal·lat va ser del tipus de conductivitat tèrmica (TCD). El gas portador va ser heli.

Els fluxs de gasos es van fixar en els següents valors, expressats en cm³/min:

COLUMNA	30.0	DETECTOR	60.0
---------	------	----------	------

La programació de temperatura del cromatògraf va ser:

OVEN TEMPERATURE (°C)	130	FINAL TEMP (°C)	220
INIT VALUE (°C)	130	FINAL TIME	10
INIT TIME (min)	2	INJ TEMP (°C)	82
RATE (°C/min)	20	DET TEMP (°C)	150

L'integrador HP 3392 A (Hewlett Packard, Palo Alto CA, USA) va ser programat amb els següents paràmetres:

ATT 2^	6	THRSH	4
CHT SP	0.5	PK WD	0.04
AR REJ	1000		

El conjunt permetia separar, detectar i quantificar, per ordre d'aparició dels pics, metanol, isobutè, MTBE, així com els possibles subproductes de la reacció.

RESULTATS EXPERIMENTALS I DISCUSSIÓ

4.1 EXPERIMENTS PREVIS

L'objectiu dels experiments previs és determinar les condicions a les que cal operar per tal que la velocitat de reacció mesurada sigui realment la velocitat intrínseca de la reacció, de manera que cap etapa de transferència de matèria controli la velocitat de reacció. A continuació s'indiquen els resultats dels experiments previs realitzats en els intervals de temperatura i composició indicades a l'apartat 4.2.1.1.

4.1.1 EFECTE PARED

Abans de dur a terme l'estudi cinètic, cal assegurar-se de que en absència de catalitzador no hi té lloc reacció. Això es fa alimentant reactius purs sense producte i fent funcionar el sistema amb tots els elements que hi hauria en el transcurs d'experiments cinètics a excepció del catalitzador. És convenient escollir la temperatura de treball més elevada per a que, en cas de la presència de reacció, aquell efecte es manifesti el més clarament possible.

En absència de catalitzador, en cap moment es va detectar la presència de productes a la sortida del reactor quan s'hi alimentava isobutè i metanol. Per tant, hom pot concloure que cap dels constituents de la instal·lació catalitza la reacció d'obtenció d'MTBE.

4.1.2 DILUCIÓ I DISTRIBUCIÓ DEL LLIT

La reacció de síntesi d'MTBE en fase líquida és força exotèrmica, amb una entalpia standard $\Delta H_{r,MTBE}^{\circ}(25^{\circ}\text{C}) = -37 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Vila, 1992). Per a dur a terme l'estudi cinètic és important aconseguir un llit isoterm i sense perfils de temperatura. Això es pot assolir de diferents maneres (Rase, 1977):

- i) Emprant-hi catalitzadors de baixa activitat.
- ii) Diluint-hi el catalitzador amb un sòlid inert.
- iii) Diluint-hi l'alimentació del reactor amb inerts.
- iv) Utilitzant-hi partícules petites de catalitzador.

En aquest estudi s'ha optat per diluir el catalitzador amb un sòlid inert, a més d'utilitzar-hi partícules de petit tamany per a evitar-hi el control de la transferència interna de matèria.

La isothermicitat del llit per dilució del catalitzador s'obté gràcies a l'augment d'àrea de transmissió de calor, reduint-hi els gradients radials i axials de temperatura (Rase, 1977). El desavantatge és que una dilució excessiva pot fer-hi importants els efectes de curtcircuit o *by-passing*, on les línies de flux a través del llit podrien no entrar en contacte amb partícules de catalitzador, provocant-hi l'aparició de camins preferents. Segons Rase (1977), aquest efecte per a líquids en llits fixos és menyspreable quan $L/d_p > 200$, on L és la longitud del llit catalític i d_p és el diàmetre de partícula.

Per altra banda, partícules petites de catalitzador també hi contribueixen a millorar el contacte entre les partícules i amb el corrent que passa a través del llit. Per tant hi millora la conductivitat tèrmica del llit. El desavantatge és, però, l'augment de la pèrdua de càrrega.

En aquest estudi el diluent utilitzat ha estat quars, ja que s'ha comprovat l'absència de reacció amb els reactius emprats. El tamany de partícula de quars seleccionat és el mateix que el del catalitzador o l'immediatament superior per a assegurar-ne la homogeneïtat de tamany. Per a preparar el llit, el quars es mesclava el més homogèniament possible amb el catalitzador abans de la càrrega del reactor.

Per a assegurar-hi l'absència de gradients axials de temperatura, se'n mesurava la temperatura a l'entrada, punt mig i sortida del reactor. L'experiment s'aturava si la diferència de temperatura entre l'entrada i la sortida era superior a 1°C . Si excedia aquest valor, es carregava novament el reactor amb una massa menor de catalitzador, augmentant, per tant, la seva dilució, o bé s'hi augmentava el cabal d'aliment mantenint-ne la composició. Els gradients radials corresponen a la variació de temperatura entre el centre i la perifèria del reactor. En els experiments realitzats, la diferència entre la temperatura mitja en el reactor i la temperatura del bany era sempre inferior a 1°C . Per tant, donada l'absència de gradients axials i radials de temperatura, en tots els experiments es va treballar amb el reactor en

condicions pràcticament isotermes.

Respecte l'existència de curtcircuits i camins preferents, el diàmetre de partícula de catalitzador més gran emprat va ser de 0.16 mm, mentre que el diàmetre de diluent més gran era de 0.25 mm. El tamany de catalitzador va ser seleccionat per a evitar-hi el control per l'etapa de transferència interna de matèria (cf. apartat 4.1.3.1). En el cas menys favorable, que correspon a una longitud de llit catalític igual a 7 cm i un tamany de partícula de 0.25 mm, el quocient L/d_p resulta ser de l'ordre de 280, valor superior a 200 pel que s'hi considera menyspreable l'existència de curtcircuits i de camins preferents.

Finalment, hom pot considerar que l'efecte de la dilució és menyspreable quan s'hi compleix el criteri de van den Bleek (1969)

$$\frac{L}{d_p} < 250 \frac{b}{\delta}$$

on b és la raó de dilució del catalitzador (volum d'inert/volum de catalitzador) i δ és el màxim error considerat per a la conversió. Admetent un error màxim del 10% en la conversió, aquest criteri s'ha acomplert en tots els experiments realitzats.

4.1.3 INFLUÈNCIA DE LES ETAPES DE TRANSFERÈNCIA DE MATÈRIA SOBRE LA VELOCITAT DE REACCIÓ

Per a que la reacció tingui lloc, els reactius han d'accedir a la superfície externa i interna del catalitzador i els productes n'han de sortir en la direcció oposada. Per tant, s'hi ha de considerar la possible influència de la transferència de matèria i d'energia entre la superfície externa del catalitzador i la fase líquida (transferència externa) i en l'interior del propi catalitzador (transferència interna) en les velocitats de reacció mesurades.

4.1.3.1 Influència de la transferència interna de matèria (T.I.M.)

Els catalitzadors solen ser porosos perquè es disposi d'una gran superfície on fixar els centres actius. Els reactius que entren en el catalitzador i els productes que en surten ho han de fer per difusió. Aquests processos solen ser lents si es comparen amb la velocitat de reacció que hi té lloc a la superfície. Si el tamany de la partícula de catalitzador és gran, el camí a recórrer per les espècies químiques és llarg, pel que gran part de la conversió té lloc a l'entrada dels porus. En aquests casos, l'interior de la partícula està ocupada amb producte

de reacció i no serà efectiu com a catalitzador. En canvi, partícules més petites són més efectives, ja que els reactius i productes es poden difondre ràpidament cap a l'interior i l'exterior dels porus (Rase, 1977).

Les partícules de resines macroporoses estan formades per microesferes geliformes agrupades formant porus. Donat que la reacció té lloc tant en la superfície dels porus com en l'interior de la massa polimèrica, cal considerar-hi dos mecanismes de transferència interna de matèria, que són la difusió en els porus i la permeació en la massa polimèrica.

Mitjançant la reducció del tamany de les partícules s'aconsegueix la disminució de la porositat del catalitzador, amb el que es pot eliminar el control per la difusió en els porus. No obstant, aquesta reducció no afecta el tamany de les partícules geliformes, i per tant dels microporus. Així, s'hi manté el gruix de la capa en la que hi té lloc la permeació. Aquest és un factor molt important en l'activitat catalítica de cada resina (Martinec et al., 1978; Dooley et al., 1982). Per altra banda, però, el fet que no variï el tamany dels microporus fa que només pugui ser eliminat el control per la difusió en els macroporus (Buttersack, 1989).

Per tal de determinar-hi la possible influència de la difusió en la velocitat de reacció observada es realitzen sèries d'experiments en què, mantenint-hi les condicions fluïdodinàmiques i la composició de l'aliment al reactor, s'hi varia el tamany de les partícules. Si les conversions obtingudes són iguals dintre de l'error experimental, llavors es pot considerar que la difusió de reactius i productes en els porus del catalitzador no hi controla, és a dir, no influencia en els resultats obtinguts (Mears, 1971; Carberry, 1977; Horak, 1978; Smith, 1982; Madon i Boudart, 1982).

En el treball present s'han realitzat aquests experiments a la temperatura més alta (90°C) de l'interval de treball, ja que cal esperar que l'augment de la velocitat de reacció per efecte de la temperatura sigui major que per al procés de difusió.

A més, degut a que amb la reducció del tamany de les partícules de catalitzador no varia la grandària de les microesferes geliformes, cal considerar-hi la polaritat del medi. Que el medi sigui poc polar és el cas més desfavorable per a l'absència de control per la permeació a través de les partícules geliformes. Per tant, aquest experiments previs s'han fet amb un aliment ric en isobutè, en una relació molar isobutè:metanol igual a 2:1.

Així, per a l'anàlisi del control per la T.I.M. s'han realitzat cinc experiments. Les

condicions experimentals, així com els resultats, s'indiquen a la taula 4.1-1 i figura 4.1-1, on d_{pm} és la mitja geomètrica dels diàmetres màxim i mínim de l'interval de diàmetre de partícula de catalitzador.

S'hi observa que la velocitat de reacció r és la mateixa, dintre de l'error experimental, per a $d_{pm} < 0.2$ mm. És a dir, es pot considerar que no hi controla la T.I.M. quan el diàmetre de partícula de catalitzador és menor o igual que 0.25 mm en el cas més desfavorable.

També s'hi observa que la velocitat de reacció és més elevada per a $d_p > 0.25$ mm. Aquest fet s'explica per l'existència d'un gradient de temperatura intrapartícula, degut a que la transferència de matèria no és prou ràpida per a eliminar l'energia alliberada per la reacció en l'interior de la partícula. Això implica un factor d'eficàcia del catalitzador, en aquestes condicions, més gran que 1. Rehfinger i Hoffmann (1990a) també varen observar aquest fenomen quan hi existia control per la T.I.M.

4.1.3.2 Influència de la transferència externa de matèria (T.E.M.)

En el sistema de reacció, els reactants, inicialment a la fase fluida, han de travessar la pel·lícula que envolta les partícules de catalitzador per a poder arribar a la seva superfície exterior. El control per la transferència externa de matèria es produeix quan hi ha una elevada resistència al pas de compostos a través d'aquella pel·lícula.

Per a comprovar si la transferència externa de matèria influencia les velocitats de reacció observades, es realitzen sèries d'experiments on es manté constant la composició de l'aliment i es varien la massa seca de catalitzador (W) i el cabal molar de l'aliment (F) per tal que llur quocient W/F sigui constant. La influència de la transferència externa de matèria serà menyspreable quan les conversions obtingudes són iguals dintre de l'error experimental (Mears, 1971; Rase, 1977; Horak i Pasek, 1978, Madon i Boudart, 1982).

Per a determinar les condicions sota les que l'etapa de T.E.M. pot controlar el procés global, es va treballar a la temperatura més alta, 90°C, que es va escollir perquè l'augment de la velocitat de reacció amb la temperatura és, a priori, més important que no pas l'efecte que pot tenir sobre la T.E.M. S'han realitzat tres experiments. Les condicions i resultats s'indiquen a la taula 4.1-2, on u és la velocitat lineal del fluid que travessa el reactor, calculada suposant-hi que no hi ha rebliment, $LHSV$ és la velocitat espacial horària de líquid. La representació gràfica d'aquests resultats experimentals es mostra a la figura 4.1-2.

Taula 4.1-1: Experiments cinètics de síntesi d'MTBE realitzats per a determinar-hi el control de la transferència interna de matèria

Pressió (MPa)	1.6		
Temperatura (°C)	90		
Fracció molar de l'aliment:			
Isobutè	0.668		
Metanol	0.332		
u (cm·s ⁻¹) [LHSV (h ⁻¹)]	> 0.24 [> 59]		
d_p (mm)	d_{pm} (mm)	$1/d_{pm}$ (mm ⁻¹)	r (mol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
0.063-0.08	0.0710	14.086	4.696
0.08-0.1	0.0894	11.180	4.686
0.1-0.16	0.1265	7.906	4.940
0.16-0.25	0.2000	5.000	4.660
0.25-0.4	0.3162	3.162	6.799

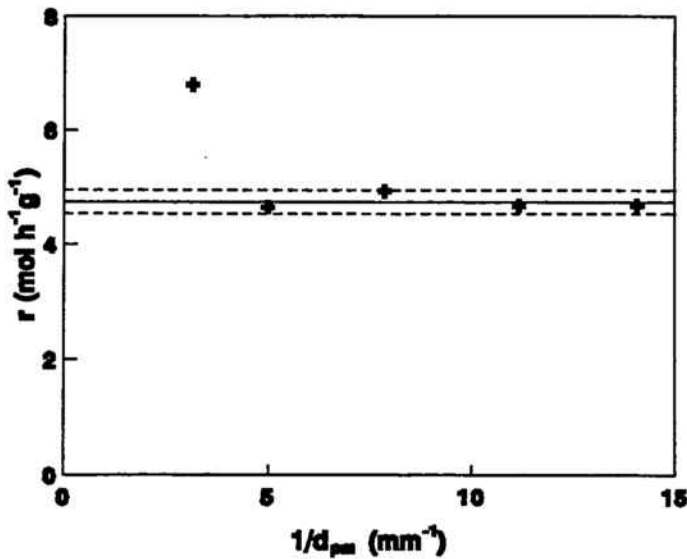


Fig.4.1-1: Determinació de les condicions en què no hi ha control de l'etapa de T.I.M. (Per a $1/d_{pm} > 5$ mm⁻¹: — valor mig, -- interval de confiança del 95%)

Taula 4.1-2: Experiments realitzats per a determinar-hi la influència de la transferència externa de matèria en la velocitat de reacció de síntesi d'MTBE

Pressió (MPa)	1.6
Temperatura (°C)	90
Fracció molar de l'aliment:	
Isobutè	0.502
Metanol	0.498
W/F_I ($g \cdot h \cdot mol^{-1}$)	0.0270
d_p (mm)	< 0.16

W (g)	F ($mol \cdot h^{-1}$)	W/F ($g \cdot h \cdot mol^{-1}$)	u ($cm \cdot s^{-1}$)	LHSV (h^{-1})	r ($mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)
0.0163	1.205	0.0135	0.1500	36.00	3.481
0.0202	1.505	0.0135	0.1853	44.96	3.636
0.0280	2.042	0.0137	0.2540	60.99	3.460

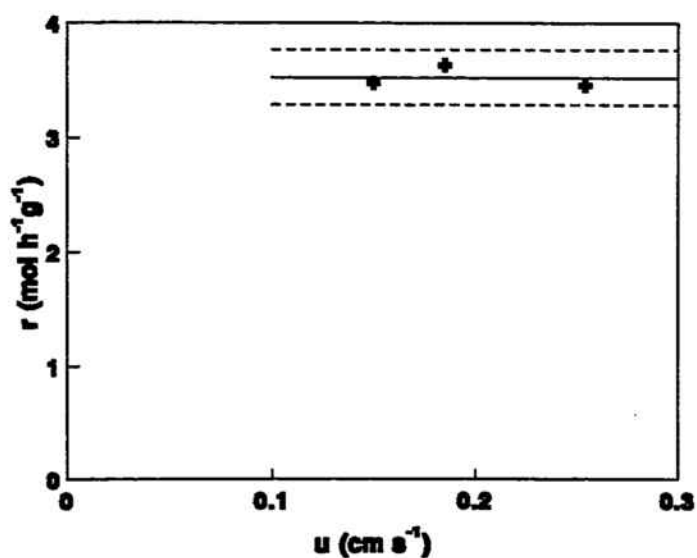


Fig.4.1-2: Determinació de les condicions en què no hi ha control de l'etapa de T.E.M. (— valor mig, -- interval de confiança del 95%)

Així, hom pot considerar-hi l'absència de control de la velocitat per a l'etapa de T.E.M. per a velocitats lineals superiors a 0.15 cm s^{-1} , o bé per a valors de LHSV superiors a 36 h^{-1} .

4.1.4 RÈGIM DIFERENCIAL

Els estudis cinètics es poden dur a terme en règim diferencial o en règim integral. El primer correspon a la situació en la que la velocitat de reacció en tots els punts del reactor es pot considerar constant, mentre que el règim integral es dona quan la velocitat de reacció varia al llarg del reactor (Levenspiel, 1974). És més còmode treballar en règim diferencial, ja que la velocitat de reacció es pot obtenir directament com

$$r_C = \frac{\Delta X_C}{W / F_{C,0}}$$

on ΔX_C és la variació de conversió del reactant C , W és la massa de catalitzador emprada i $F_{C,0}$ és el cabal molar de l'espècie C referit a una conversió $X_C = 0$.

Un reactor és diferencial quan opera a conversions baixes, el que implica que la temperatura i les concentracions hi són pràcticament constants. Això s'aconsegueix amb cabals elevats i petites quantitats de catalitzador (Rase, 1977). En realitat, els reactors només poden arribar a actuar com a quasidiferencials, amb petites variacions de la pressió i temperatura al llarg del llit. Per tant, a la pràctica el que hom obté experimentalment és una velocitat de reacció mitja.

De l'equació anterior hom pot deduir el criteri per a determinar si el sistema es comporta diferencialment. Així, en fer sèries d'experiments alimentant al reactor una mescla de composició constant i variant la relació W/F_C s'obtenen diferents valors de la velocitat de reacció. Si en representar r_C en front W/F_C les velocitats experimentals se situen sobre una línia recta que passa per l'origen, hom pot considerar que dintre dels límits experimentals el reactor es comporta en forma diferencial.

S'han realitzat experiments a la temperatura màxima de treball (90°C) amb relacions molars isobutè:metanol aproximadament iguals a 2:1 i 1:1. Les condicions experimentals i resultats obtinguts s'indiquen a les taules 4.1-3 i 4.1-4 i figura 4.1-3

Taula 4.1-3: Experiments realitzats per a determinar-hi el rang de conversió pel qual el reactor es comporta diferencialment quan l'aliment té una relació molar isobutè:metanol 2:1

Pressió (MPa)	1.6	
Temperatura (°C)	90	
Fracció molar de l'aliment:		
Isobutè	0.668	
Metanol	0.332	
u (cm·s ⁻¹) [LHSV (h ⁻¹)]	> 0.24 [> 59]	
d_p (mm)	< 0.16	

W (g)	W/F_I (g·h·mol ⁻¹)	X (adim.)
0.0270	0.01813	0.0896
0.0322	0.02167	0.1017
0.0259	0.02207	0.1034
0.0355	0.02386	0.1112

Taula 4.1-4: Experiments realitzats per a determinar-hi el rang de conversió pel qual el reactor es comporta en règim diferencial per a una relació isobutè:metanol 1:1

Pressió (MPa)	1.6	
Temperatura (°C)	90	
Fracció molar de l'aliment:		
Isobutè	0.502	
Metanol	0.498	
u (cm·s ⁻¹) [LHSV (h ⁻¹)]	> 0.15 [> 36]	
d_p (mm)	< 0.16	

W (g)	W/F_I (g·h·mol ⁻¹)	X (adim.)
0.0259	0.01689	0.0619
0.0273	0.01830	0.0721
0.0205	0.02032	0.0768
0.0273	0.02154	0.0788
0.0297	0.02343	0.0880
0.0203	0.02685	0.0976
0.0163	0.02693	0.0938
0.0280	0.02733	0.0946
0.0280	0.03423	0.1140

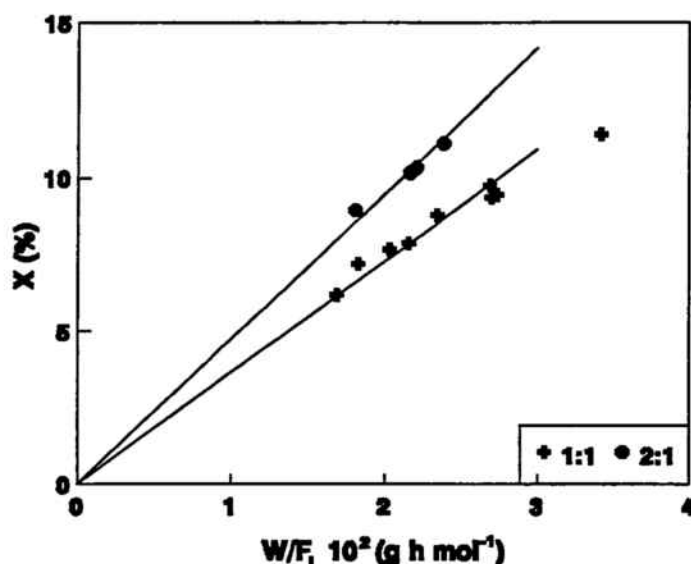


Fig.4.1-3: Experiments realitzats en la determinació de l'interval de conversions pel que el reactor es comporta com a reactor diferencial

De les dades experimentals hom pot afirmar que el reactor tubular treballa en règim diferencial dintre de l'error experimental, en les condicions més desfavorables, quan el valor de la conversió, expressada en tant per u, és igual o inferior a 0.1.

4.2 EXPERIMENTS CINÈTICS EN RÈGIM DIFERENCIAL

4.2.1 CONDICIONS EXPERIMENTALS

Les condicions de treball escollides per estudiar la cinètica de la reacció de síntesi d'MTBE a partir de metanol i isobutè han estat les d'operació habituals en els reactors industrials. D'aquesta forma, les conclusions a les que hom arriba poden ser utilitzades per a comprendre millor el funcionament dels reactors industrials. Cal tenir en compte, però, que en els reactors industrials la font d'isobutè emprada és fracció C₄, que també conté altres hidrocarburs, i no isobutè pur com en el present treball. Les condicions a les que s'ha fet referència són les següents:

a) Pressió

La pressió de treball ha de ser prou elevada per a què tots els components de la mescla de reacció estiguin en fase líquida en tot el rang de temperatures de treball. El

valor escollit és 1.6 MPa. Per altra banda, per sota de 2.1 MPa la velocitat de reacció de síntesi de l'MTBE no depèn de la pressió del sistema (Rehfinger i Hoffmann, 1990a).

b) *Temperatura*

Normalment, a l'interior dels reactors industrials s'assoleixen temperatures entre 40°C i 90°C. En el present estudi, s'ha treballat a les temperatures de 45, 60, 75 i 90°C.

c) *Relació molar isobutè:metanol*

En els reactors de llit fix emprats industrialment se sol operar en condicions properes a l'estequiomètrica, amb un petit excés de metanol per a evitar-hi reaccions secundàries que tenen lloc en excés d'isobutè. Per això, s'ha treballat al voltant d'aquella relació estequiomètrica per a qualsevol composició de producte. Donat que el que es desitja és trobar l'equació cinètica representativa de la reacció (per tant, no restringida a una única relació molar), s'ha operat en un interval de relacions molars d'alimentació que va des de 2:1 fins 1:2.

d) *Concentració d'MTBE en la mescla reaccionant*

Al llarg d'un reactor per a la síntesi d'MTBE, òbviament, la concentració d'èter augmenta, mentre que la d'alcohol i isobutè disminueix. Per això, l'equació cinètica representativa del procés ha de predir adequadament l'efecte de la concentració d'èter sobre la velocitat de reacció per tal que pugui aplicar-se a un reactor industrial real. Per a estudiar la influència de l'èter sobre la velocitat de reacció, s'han dut a terme experiments en què s'han alimentat mescles isobutè-metanol i mescles isobutè-metanol-MTBE, aquestes últimes per a mesurar la velocitat de reacció en presència de producte.

Per a aliments al reactor que continguin MTBE, es preparaven prèviament mescles metanol-MTBE que s'introdueixen al sistema des del dipòsit a pressió atmosfèrica. La fracció molar d'MTBE de les mescles metanol-MTBE era 0, 0.2, 0.4 i 0.5, aproximadament. Tot i que a l'equilibri s'arriba a fraccions molars d'MTBE de l'ordre de 0.9, no s'han utilitzat mescles metanol-MTBE amb fracció molar d'èter major que 0.5 perquè la velocitat de reacció seria previsiblement molt petita, amb la conseqüent

dificultat en la mesura experimental.

S'ha buscat que els experiments estiguessin repartits en tot l'interval de relacions molars objecte de l'estudi. No obstant, hi ha un major nombre d'experiments en què no s'alimenta MTBE, degut a la menor dificultat experimental. Aquest fet també es justifica perquè, a priori, hom pot pensar que per a mescles alimentades amb la mateixa relació molar isobutè-metanol s'observa una major velocitat de reacció en aquelles en les que no hi ha èter, ja que estan més allunyades de l'equilibri.

Una de les dificultats experimentals del sistema estudiat és la impossibilitat d'establir-hi exactament, a priori, les condicions de concentració a les que es vol treballar en presència de producte a l'aliment. Això es deu a que la relació metanol-MTBE de l'aliment ve fixada per la composició de la mescla en el dipòsit, que a la pràctica és difícil preparar exactament. A més, la composició de la mescla a alimentar no es pot escollir lliurement, ja que no hi ha inerts. Per tant, no és possible variar-hi alhora de forma independent les concentracions d'isobutè, metanol i MTBE. D'altra banda, cal assenyalar que el dispositiu experimental té una gran inèrcia, això és, necessita varies hores per a arribar a l'estat estacionari. Per això, en el decurs d'un experiment no convé variar els cabals d'alimentació fixats inicialment.

4.2.2 DADES EXPERIMENTALS

Els valors mesurats de la velocitat de reacció per a cada temperatura s'adiuen amb els obtinguts per Rehfinger i Hoffmann (1990a). Els valors experimentals es presenten a les taules 4.2-1 a 4.2-4. En elles s'indica la fracció molar de l'aliment, obtinguda a partir de l'anàlisi cromatogràfica (cf. apartat 7.2.2), i la velocitat de reacció experimental, mesurada segons s'indica a l'apartat 7.3.1.3. La nomenclatura dels punts és del tipus MnnPQ, on M fa referència a que el producte és l'MTBE, nn és la temperatura experimental, expressada en graus centígrads, P identifica la mescla metanol-MTBE alimentada (fracció molar MTBE: A o B = 0, C = 0.2, D = 0.4 i E = 0.5) i Q correspon a la lletra que identifica individualment cadascun dels experiments.

A partir de les composicions d'entrada i sortida del reactor, s'ha constatat que el balanç de matèria s'hi compleix dintre de l'error experimental. D'altra banda, en cap de les condicions experimentals no s'ha detectat, mitjançant l'anàlisi cromatogràfica, la formació de subproductes, pel que hom considera que la reacció d'obtenció d'MTBE és l'única que ha tingut lloc en el reactor.

A la figura 4.2-1 es presenta el disseny d'experiments realitzat. La fracció molar d'MTBE x_E s'hi representa en funció de la fracció molar parcial d'isobutè x_I^* de l'aliment. x_I^* hi està definida com

$$x_I^* = \frac{x_I}{x_I + x_A}$$

Per tal de poder estimar-ne l'error de la velocitat de reacció mesurada, s'han realitzat rèpliques, és a dir, diferents experiments en les mateixes condicions de temperatura del reactor i composició i cabal de l'aliment. Els experiments replicats corresponen principalment, per a cada temperatura, a aquells en què la relació molar isobutè:metanol és aproximadament 2:1, 1:1 i 1:2 i l'aliment és exempt d'MTBE, ja que la composició de la mescla metanol-MTBE alimentada pot variar entre diferents experiments per la major volatilitat de l'èter respecte l'alcohol. La varianza de la velocitat de reacció a cada temperatura estimada a partir d'aquestes rèpliques es mostra a la taula 4.2-5.

Taula 4.2-5: Variança de la velocitat de reacció, i graus de llibertat associats, a les diferents temperatures de treball

T (K)	s_p^2	Graus de llibertat
363.15	$6.25 \cdot 10^{-2}$	16
348.15	$2.07 \cdot 10^{-3}$	9
333.15	$2.02 \cdot 10^{-4}$	13
318.15	$1.94 \cdot 10^{-6}$	10

Aquests valors han estat calculats assumint-hi que cada conjunt de valors replicats segueix una distribució normal i que tots els obtinguts a la mateixa temperatura presenten la mateixa varianza, encara que no el mateix valor mig. La suposició de que presenten la mateixa varianza és perfectament assumible, ja que el mètode d'anàlisi química és el mateix i, per a una determinada temperatura, els valors de la velocitat de reacció són relativament propers. Llavors, essent-hi k el nombre d'experiments replicats, l'estimat de la varianza a cada temperatura pot ser calculat segons la següent expressió (Himmelblau, 1970)

Taula 4.2-1: Dades experimentals a 90°C per a l'estudi cinètic de la reacció d'obtenció d'MTBE.

Nom	x_{IB}	x_{MeOH}	x_{MTBE}	r_{exp} (mol h ⁻¹ g ⁻¹)
M90AA	0.668	0.332	0	4.66
M90AB	0.668	0.332	0	4.94
M90AD	0.668	0.332	0	4.70
M90AF	0.502	0.498	0	3.94
M90AG	0.502	0.498	0	3.66
M90AH	0.502	0.498	0	3.46
M90AI	0.502	0.498	0	3.33
M90AQ	0.502	0.498	0	3.76
M90AR	0.502	0.498	0	3.64
M90AS	0.502	0.498	0	3.78
M90AT	0.502	0.498	0	3.67
M90AU	0.668	0.332	0	4.69
M90AV	0.502	0.498	0	3.48
M90AW	0.547	0.453	0	3.79
M90AX	0.585	0.415	0	4.00
M90AY	0.617	0.383	0	4.36
M90AZ	0.335	0.665	0	2.88
M90BA	0.418	0.582	0	3.30
M90BB	0.359	0.641	0	2.72
M90BC	0.456	0.544	0	3.13
M90BD	0.645	0.355	0	4.43
M90BE	0.359	0.641	0	2.96
M90BF	0.456	0.544	0	3.55
M90BG	0.645	0.355	0	4.50
M90BH	0.335	0.665	0	2.78

Taula 4.2-1 (cont): Dades experimentals a 90°C per a l'estudi cinètic de la reacció d'obtenció d'MTBE.

Nom	x_{IB}	x_{MeOH}	x_{MTBE}	r_{exp} (mol h ⁻¹ g ⁻¹)
M90CA	0.334	0.509	0.157	2.70
M90CB	0.402	0.460	0.138	2.29
M90CC	0.446	0.435	0.119	2.85
M90CD	0.517	0.385	0.098	3.86
M90CE	0.523	0.381	0.096	3.34
M90CF	0.506	0.394	0.100	4.05
M90CG	0.577	0.340	0.083	4.29
M90DA	0.298	0.425	0.277	1.69
M90DB	0.338	0.397	0.265	2.07
M90DC	0.421	0.344	0.235	3.36
M90DD	0.425	0.342	0.233	2.32
M90DF	0.579	0.261	0.160	5.73
M90DG	0.314	0.419	0.267	2.10
M90DH	0.430	0.352	0.218	2.81
M90DI	0.583	0.271	0.146	4.79
M90EA	0.269	0.380	0.351	1.41
M90EB	0.322	0.354	0.324	1.32
M90EC	0.391	0.314	0.295	2.58
M90ED	0.490	0.254	0.256	3.83
M90EE	0.538	0.227	0.235	4.74

Taula 4.2-2: Dades experimentals a 75°C per a l'estudi cinètic de la reacció d'obtenció d'MTBE.

Nom	x_{IB}	x_{MeOH}	x_{MTBE}	r_{exp} (mol h ⁻¹ g ⁻¹)
M75AA	0.335	0.665	0	0.867
M75AB	0.335	0.665	0	0.975
M75AC	0.386	0.614	0	0.985
M75AD	0.359	0.641	0	0.945
M75AM	0.419	0.581	0	1.029
M75AN	0.585	0.415	0	1.270
M75AO	0.502	0.498	0	1.096
M75AP	0.617	0.383	0	1.366
M75AQ	0.456	0.544	0	1.071
M75AR	0.645	0.355	0	1.356
M75AS	0.668	0.332	0	1.417
M75AT	0.502	0.498	0	1.188
M75AU	0.547	0.453	0	1.187
M75AV	0.668	0.332	0	1.419
M75AW	0.335	0.665	0	0.944
M75AX	0.502	0.498	0	1.175
M75AY	0.668	0.332	0	1.413
M75AZ	0.359	0.641	0	1.002
M75BA	0.335	0.665	0	0.850
M75BB	0.502	0.498	0	1.112

Taula 4.2-2 (cont): Dades experimentals a 75°C per a l'estudi cinètic de la reacció d'obtenció d'MTBE.

Nom	x_{IB}	x_{MeOH}	x_{MTBE}	r_{exp} (mol h ⁻¹ g ⁻¹)
M75CA	0.301	0.544	0.155	0.673
M75CB	0.348	0.511	0.141	0.819
M75CC	0.428	0.456	0.116	0.942
M75CD	0.432	0.452	0.116	0.843
M75CE	0.532	0.376	0.092	1.317
M75CF	0.593	0.329	0.078	1.340
M75DA	0.299	0.433	0.268	0.522
M75DB	0.360	0.389	0.251	0.751
M75DC	0.456	0.327	0.217	0.917
M75DD	0.550	0.279	0.171	1.819
M75DE	0.432	0.341	0.227	0.885
M75EA	0.299	0.364	0.337	0.449
M75EB	0.373	0.323	0.304	0.565
M75EC	0.440	0.285	0.275	1.188
M75ED	0.496	0.249	0.255	1.748

Taula 4.2-3: Dades experimentals a 60°C per a l'estudi cinètic de la reacció d'obtenció d'MTBE.

Nom	x_{IB}	x_{MeOH}	x_{MTBE}	r_{exp} (mol h ⁻¹ g ⁻¹)
M60AA	0.335	0.665	0	0.287
M60AB	0.668	0.332	0	0.403
M60AC	0.502	0.498	0	0.329
M60AD	0.547	0.453	0	0.349
M60AE	0.335	0.665	0	0.282
M60AF	0.359	0.641	0	0.291
M60AG	0.335	0.665	0	0.257
M60AH	0.227	0.773	0	0.193
M60AI	0.456	0.544	0	0.295
M60AJ	0.335	0.665	0	0.252
M60AK	0.471	0.529	0	0.312
M60AL	0.502	0.498	0	0.319
M60AM	0.668	0.332	0	0.383
M60AN	0.359	0.641	0	0.265
M60AO	0.418	0.582	0	0.290
M60AP	0.502	0.498	0	0.330
M60AQ	0.547	0.453	0	0.312
M60AR	0.618	0.382	0	0.366
M60AS	0.335	0.665	0	0.263
M60AT	0.386	0.614	0	0.279
M60AU	0.585	0.415	0	0.346
M60AV	0.502	0.498	0	0.329
M60AX	0.645	0.355	0	0.367
M60AY	0.668	0.332	0	0.385
M60AZ	0.335	0.665	0	0.263
M60BA	0.585	0.415	0	0.370
M60BB	0.668	0.332	0	0.381

Taula 4.2-3 (cont): Dades experimentals a 60°C per a l'estudi cinètic de la reacció d'obtenció d'MTBE.

Nom	x_{IB}	x_{MeOH}	x_{MTBE}	r_{exp} (mol h ⁻¹ g ⁻¹)
M60CA	0.311	0.532	0.157	0.224
M60CB	0.360	0.496	0.145	0.195
M60CC	0.432	0.449	0.119	0.241
M60CD	0.439	0.444	0.117	0.255
M60CE	0.533	0.374	0.093	0.338
M60CF	0.588	0.331	0.081	0.335
M60DA	0.324	0.412	0.264	0.197
M60DB	0.369	0.384	0.247	0.237
M60DC	0.442	0.344	0.214	0.269
M60DD	0.540	0.294	0.166	0.343
M60DE	0.599	0.260	0.141	0.502
M60EA	0.273	0.372	0.355	0.076
M60EB	0.312	0.354	0.334	0.111
M60EC	0.394	0.307	0.299	0.158
M60ED	0.443	0.280	0.277	0.312
M60EE	0.523	0.235	0.242	0.422

Taula 4.2-4: Dades experimentals a 45°C per a l'estudi cinètic de la reacció d'obtenció d'MTBE.

Nom	x_{IB}	x_{MeOH}	x_{MTBE}	r_{exp} (mol h ⁻¹ g ⁻¹)
M45AA	0.227	0.773	0	0.0511
M45AB	0.296	0.704	0	0.0575
M45AC	0.502	0.498	0	0.0765
M45AD	0.359	0.641	0	0.0668
M45AE	0.418	0.582	0	0.0704
M45AF	0.335	0.665	0	0.0643
M45AG	0.387	0.613	0	0.0690
M45AH	0.502	0.498	0	0.0809
M45AJ	0.645	0.355	0	0.0975
M45AK	0.668	0.332	0	0.0954
M45AL	0.335	0.665	0	0.0628
M45AM	0.456	0.544	0	0.0750
M45AN	0.668	0.332	0	0.0935
M45AO	0.502	0.498	0	0.0803
M45AQ	0.668	0.332	0	0.0925
M45AR	0.335	0.665	0	0.0624
M45AS	0.456	0.544	0	0.0745
M45AT	0.547	0.453	0	0.0818
M45AU	0.335	0.665	0	0.0642
M45AV	0.456	0.544	0	0.0745
M45AW	0.547	0.453	0	0.0831

Taula 4.2-4 (cont): Dades experimentals a 45°C per a l'estudi cinètic de la reacció d'obtenció d'MTBE.

Nom	x_{IB}	x_{MeOH}	x_{MTBE}	r_{exp} (mol h ⁻¹ g ⁻¹)
M45CA	0.306	0.537	0.157	0.0232
M45CC	0.444	0.440	0.116	0.0591
M45CE	0.443	0.443	0.114	0.0610
M45CF	0.538	0.370	0.092	0.0718
M45CG	0.608	0.315	0.077	0.0715
M45DB	0.372	0.385	0.243	0.0605
M45DC	0.444	0.345	0.211	0.0654
M45DD	0.534	0.299	0.167	0.0764
M45DE	0.585	0.271	0.144	0.0772
M45EA	0.261	0.374	0.365	0.0227
M45EB	0.328	0.342	0.330	0.0437
M45ED	0.504	0.241	0.255	0.1041
M45EE	0.570	0.215	0.215	0.1291

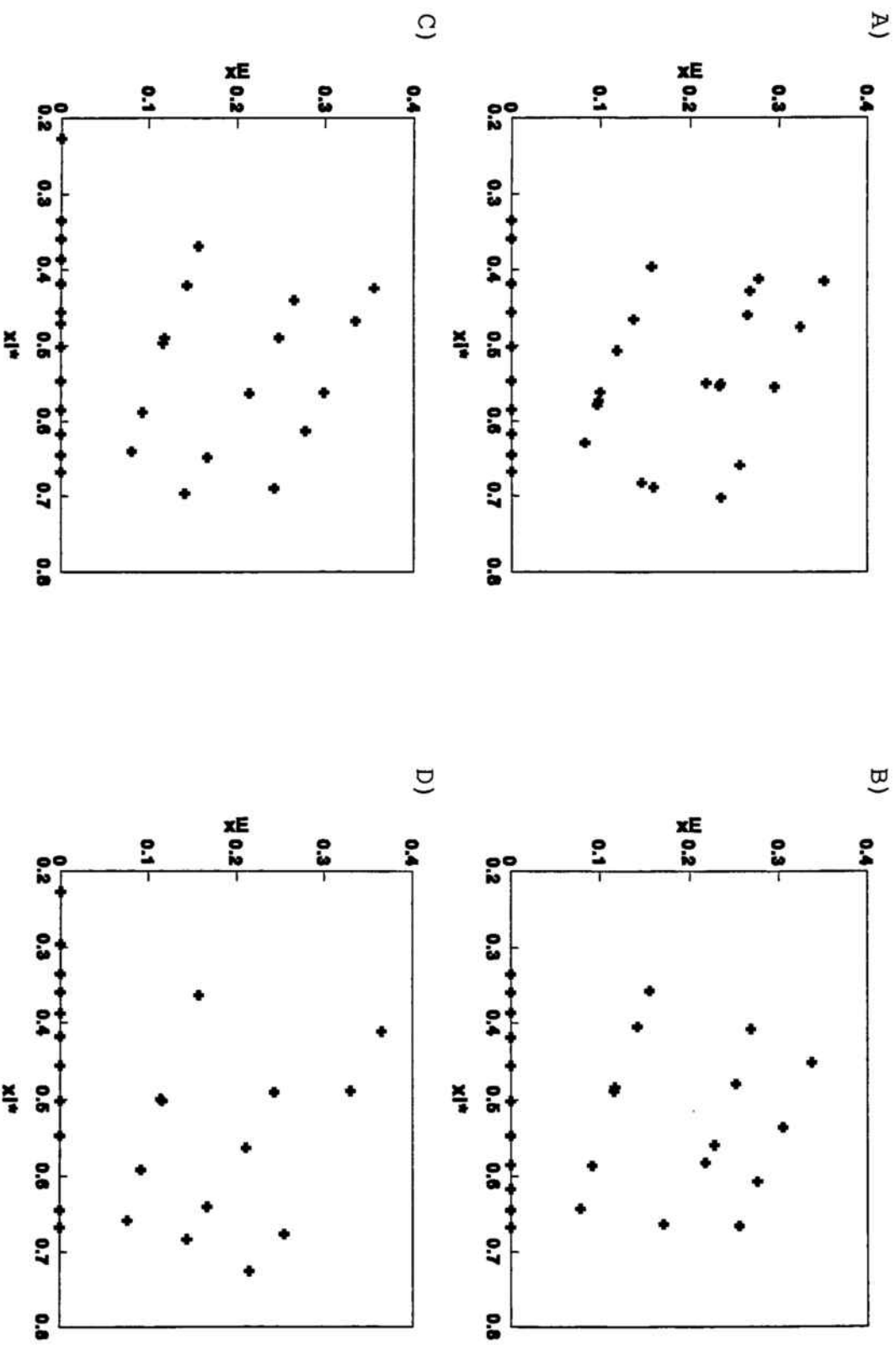


Fig.4.2-1: Disseny d'experiments en la síntesi d'MTBE (A: 90°C, B: 75°C, C: 60°C, D: 45°C). x_i és la fracció molar d'MTBE de l'àliment i x_i^* representa la fracció molar parcial d'isobutè (referida només a l'isobutè i metanol que componen la mescla de reacció)

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^k v_i s_i^2}{\sum_{i=1}^k v_i}$$

on v_i és el nombre de graus de llibertat associats amb cada s_i^2 .

Dels valors de la taula anterior hom observa que el valor de la variança augmenta amb la temperatura. La representació del logaritme nepperià de la variança en front de l'invers de la temperatura, expressada en Kelvin, mostra una variació quasi lineal (figura 4.2-2).

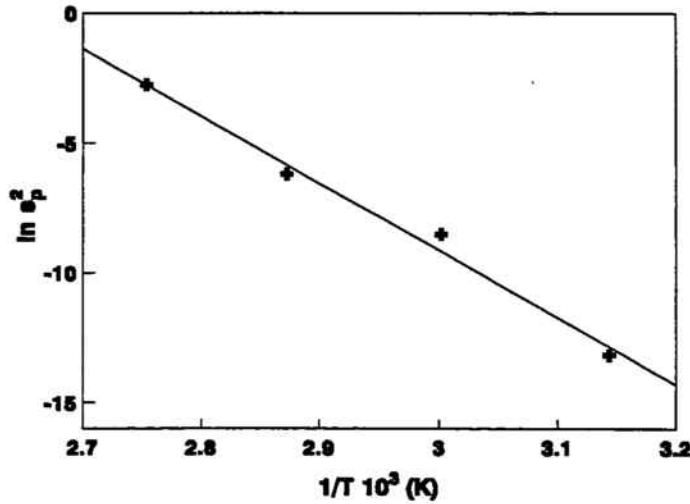


Fig. 4.2-2: Dependència amb la temperatura de la variança estimada de la velocitat de reacció

De la figura 4.2-2 hom dedueix que la variança de la velocitat de reacció presenta una dependència amb la temperatura anàloga a la d'una constant cinètica. Per tant, hom pot considerar que la variança és proporcional al valor de la velocitat de reacció. Com a conseqüència, el factor de ponderació (ω) que caldrà introduir en l'ajust de les dades experimentals a equacions cinètiques és

$$\omega = \frac{1}{r^2}$$

on r és el valor experimental de la velocitat de reacció.

4.2.3 INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ EN LA VELOCITAT DE REACCIÓ

La concentració molar de les espècies que componen la mescla de reacció ha estat calculada a partir de les fraccions molars corresponents, la pressió i la temperatura mitjançant el mètode HBT (cf. apartat 7.1.1). La velocitat de reacció experimental, r , per a cada punt ha estat representada en front de les concentracions. Les gràfiques corresponents són les figures 4.2-3 a 4.2-5, on es representen els punts considerant com a paràmetre la fracció parcial d'MTBE x_E^* , definida com

$$x_E^* = \frac{x_E}{x_E + x_A}$$

on x_E i x_A són, respectivament, les fraccions molars de l'èter i l'alcohol a l'entrada del reactor.

4.2.3.1 Isobutè

A la figura 4.2-3 s'observa que la velocitat de reacció sempre augmenta amb la concentració d'isobutè, [IB]. La distribució de les dades experimentals respecte x_E^* mostra aproximadament la mateixa tendència per a totes les temperatures.

El comportament observat concorda amb les dades, en funció de concentracions, publicades a la literatura. Colombo i Dalloro (1983), en ajustar les dades experimentals a un model potencial, indiquen que l'ordre parcial de reacció de l'isobutè és positiu i proper a 1. Quan l'equació cinètica és pseudo-mecanística, l'ordre de reacció és positiu, i en particular igual a 1 en absència d'èter (Gicquel i Torck, 1983; Subramaniam i Bhatia, 1987; Ali i Bhatia, 1990).

Respecte l'efecte de x_E^* , en general, a una determinada temperatura i per a una mateixa concentració d'isobutè, el valor de r creix amb x_E^* quan [IB] és superior, aproximadament, a 4 mol L⁻¹. Per sota d'aquesta concentració, la tendència s'inverteix. Només a 45°C i per a $x_E^* = 0.2$, la velocitat de reacció és inferior a la corresponent en absència de producte per a la mateixa concentració d'isobutè.

Per altra banda, les corbes de tendència mostren que r augmenta molt més ràpidament amb [IB] quan major és el contingut d'èter en l'aliment del reactor.

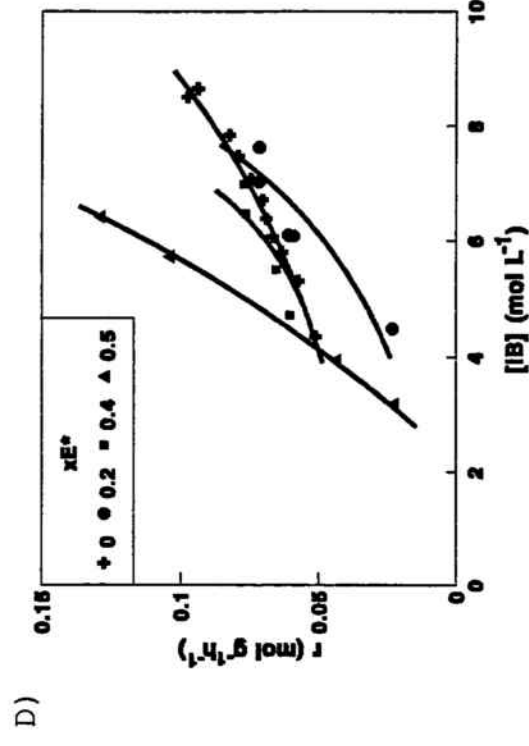
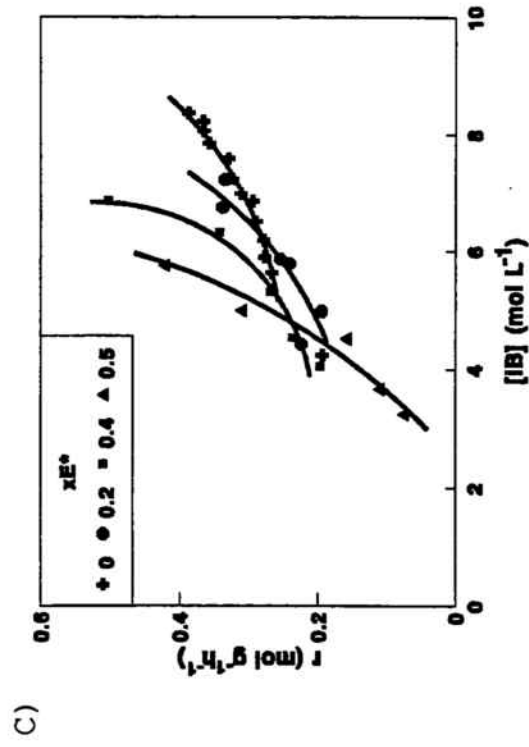
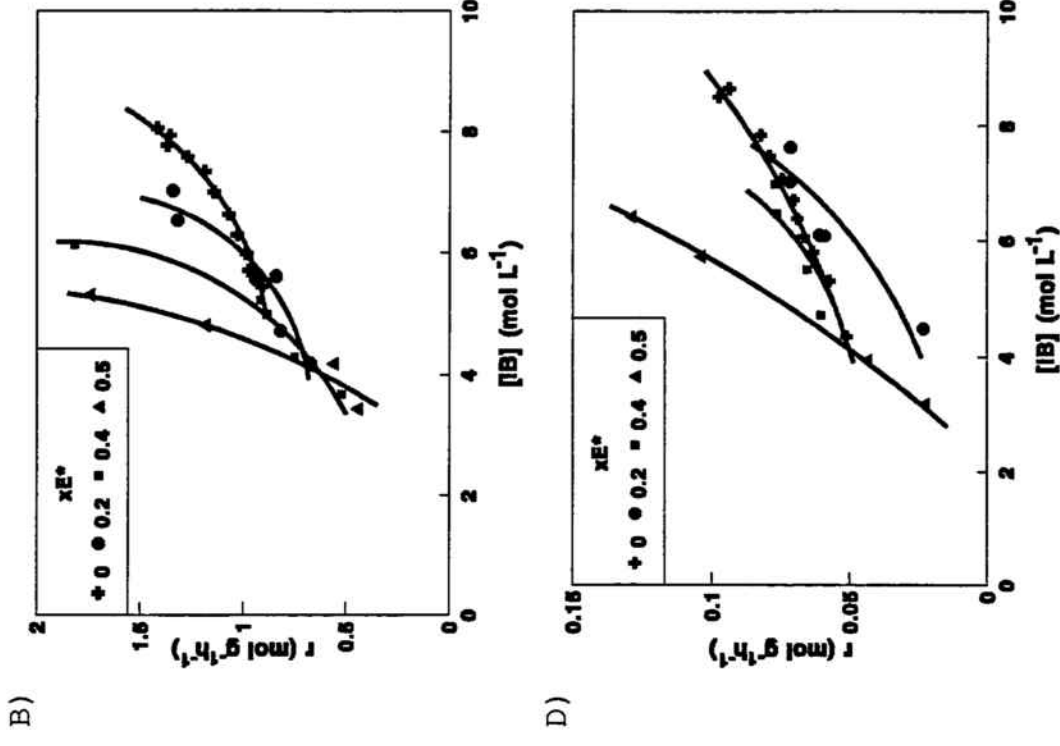
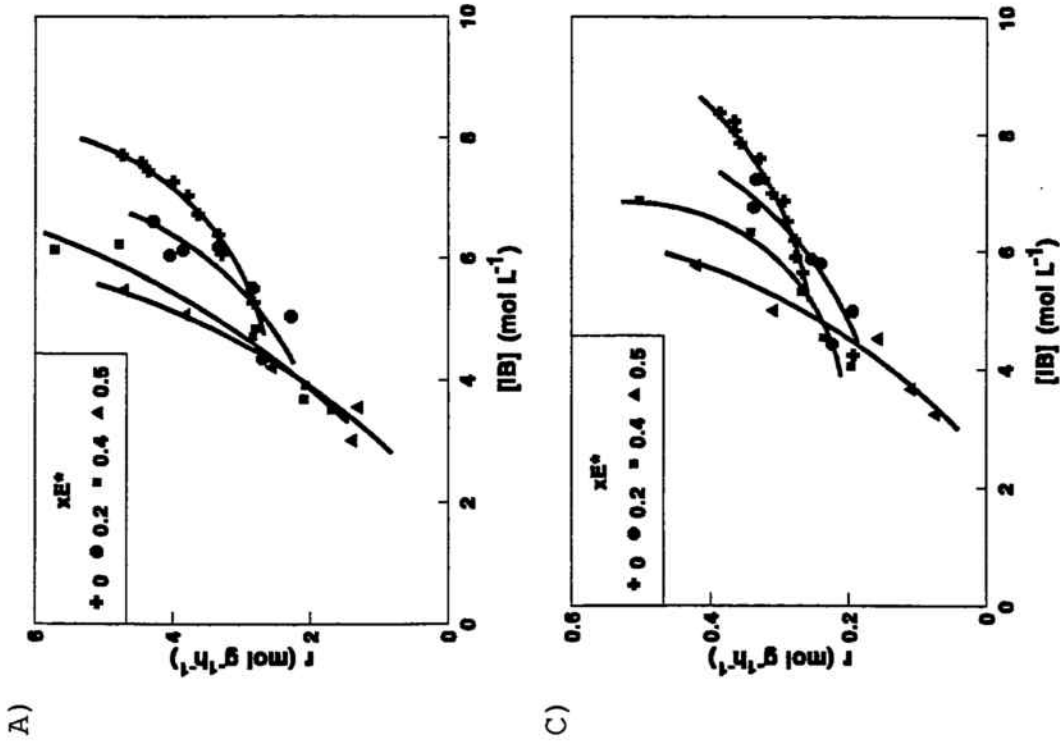


Fig.4.2-3: Velocitat de reacció de síntesi d'MTBE en funció de la concentració molar d'isobutè (A: 90°C, B: 75°C, C: 60°C, D: 45°C). x_E^* és la fracció molar d'MTBE de la mescla MeOH-MTBE alimentada al reactor.

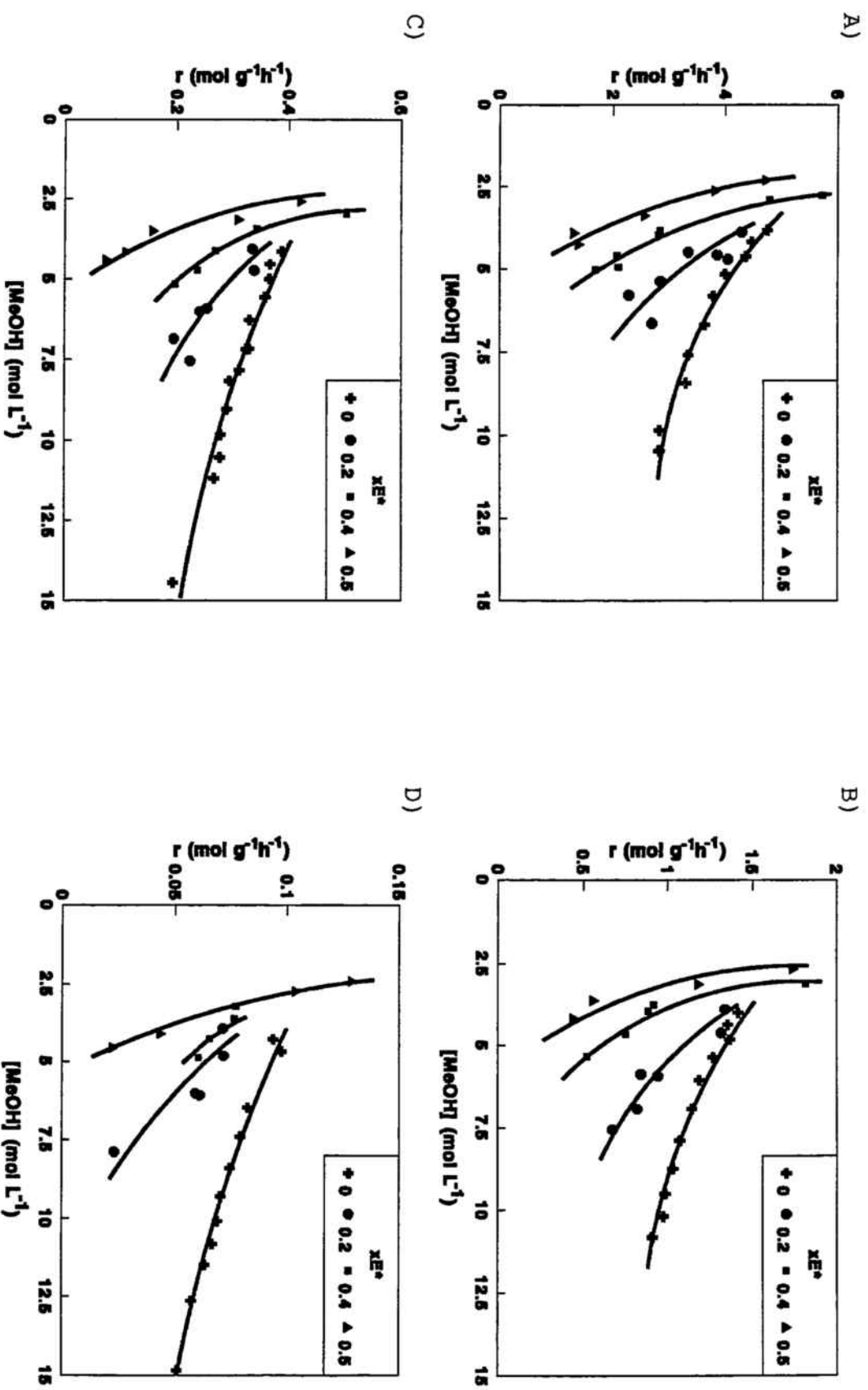


Fig.4.2-4: Velocitat de reacció de síntesi d'MTBE en funció de la concentració molar de metanol (A: 90°C, B: 75°C, C: 60°C, D: 45°C). x_{E^*} és la fracció molar d'MTBE de la mescla MeOH-MTBE alimentada al reactor.

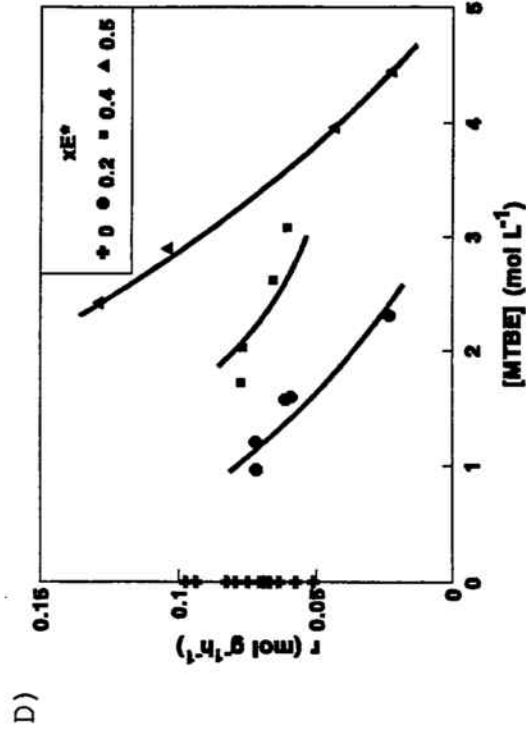
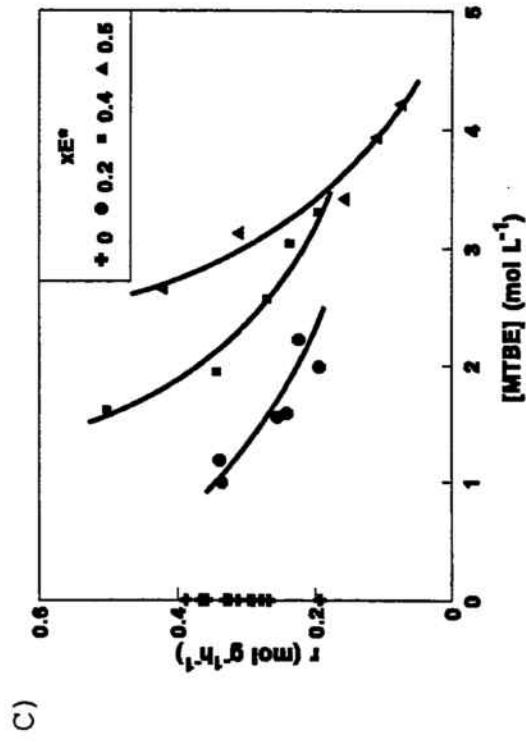
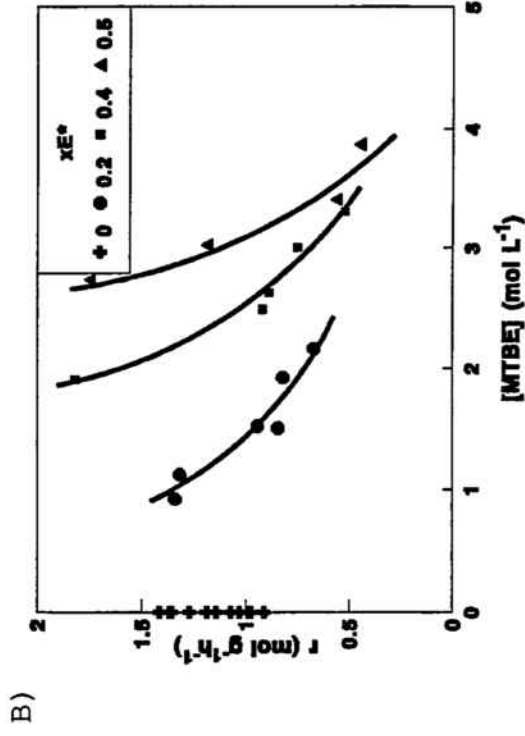
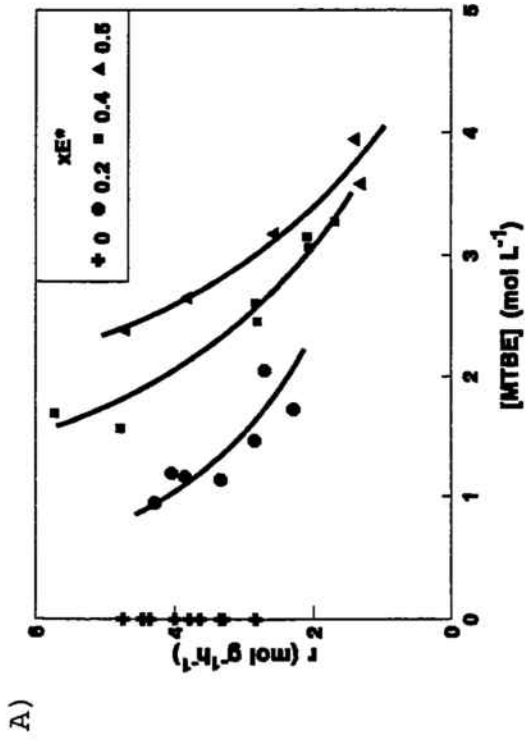


Fig.4.2-5: Velocitat de reacció de síntesi d'MTBE en funció de la concentració molar d'MTBE (A: 90°C, B: 75°C, C: 60°C, D: 45°C). x_E^* és la fracció molar d'MTBE de la mescla MeOH-MTBE alimentada al reactor.

4.2.3.2 Metanol

Per a totes les temperatures i tots els valors de x_E^* estudiats, la figura 4.2-4 mostra que la velocitat de reacció sempre disminueix amb la concentració de metanol, [MeOH]. A una temperatura i [MeOH] fixes, en general la velocitat de reacció disminueix quan augmenta x_E^* . La disposició de les corbes de tendència és la mateixa per a totes les temperatures estudiades. D'altra banda, s'hi observa que la variació d' r amb [MeOH] és més marcada per a valors de x_E^* més grans.

L'efecte inhibidor de la concentració de metanol sobre la velocitat de la reacció està d'acord amb les dades experimentals publicades i amb les equacions cinètiques, expressades en concentracions, proposades per altres autors. En un model potencial, l'exponent del factor [MeOH] obtingut per Colombo i Dalloro (1983a) és negatiu. Aquest efecte inhibidor també és palès en les equacions cinètiques amb base mecanística (Gicquel i Torck, 1983; Subramaniam i Bhatia, 1987; Ali i Bhatia, 1990).

4.2.3.3 MTBE

Com en els casos anteriors, a totes les temperatures s'obté una distribució anàloga de les corbes de tendència. La figura 4.2-5 mostra que, per a valors d' x_E^* constant, r disminueix quan la [MTBE] augmenta. Aquest fet reflecteix l'efecte inhibidor del producte sobre la cinètica de la reacció.

Respecte el contingut d'èter a l'aliment, per a [MTBE] < 3.5 mol L⁻¹, la velocitat de reacció és major com més gran és x_E^* . En canvi, per sobre de 3.5 mol L⁻¹, aquesta tendència sembla invertir-se.

4.2.4 INFLUÈNCIA DE L'ACTIVITAT EN LA VELOCITAT DE REACCIÓ

Com ha estat indicat anteriorment (cf. apartats 1.3.1 i 1.3.2.3), la mescla de reacció s'aparta de la idealitat. Per això les dades de la velocitat de reacció també han estat representades en front de l'activitat de les substàncies que intervenen en la reacció. Les gràfiques resultants, una per a cada temperatura, es presenten a les figures 4.2-6 a 4.2-8. En una mateixa representació, hom ha diferenciat els punts experimentals en funció de la fracció molar d'èter, x_E^* .

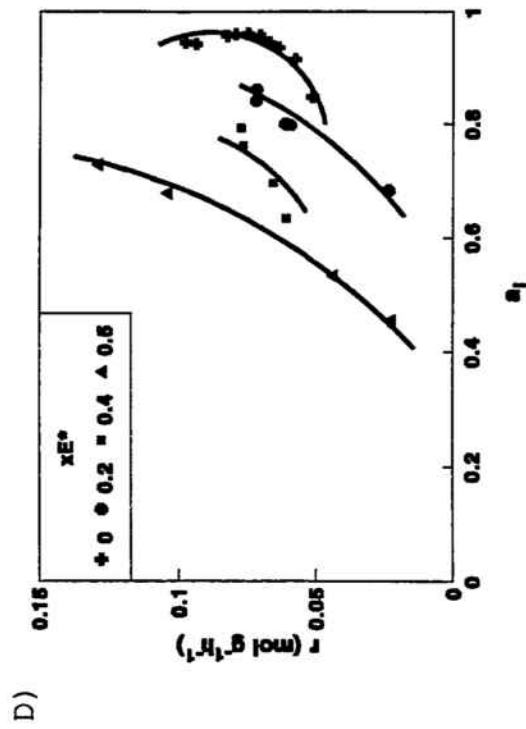
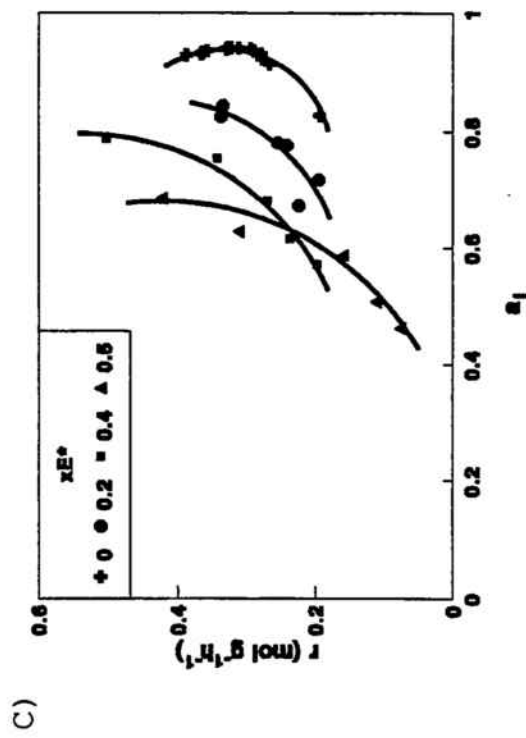
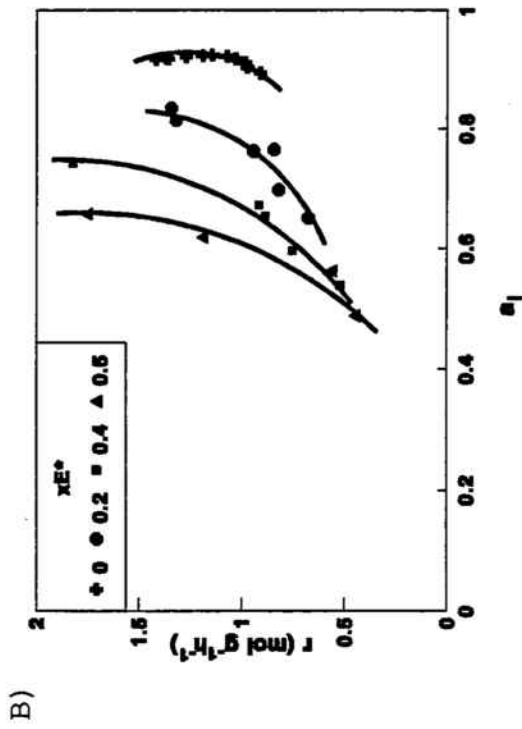
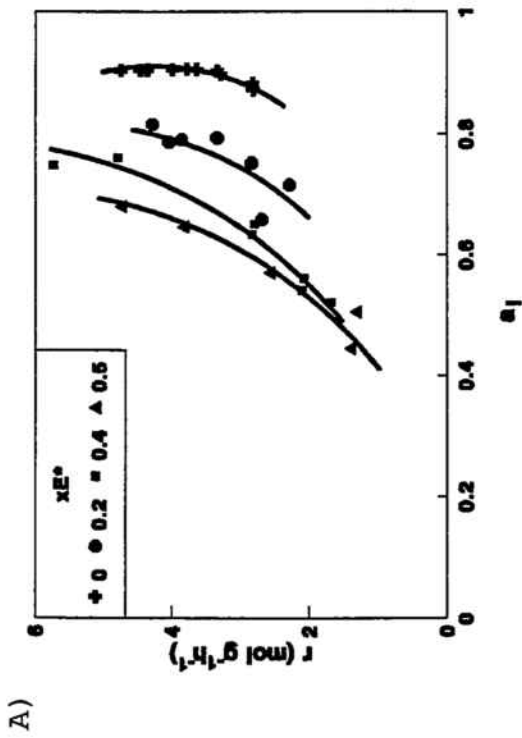


Fig.4.2-6: Velocitat de reacció de síntesi d'MTBE en funció de l'activitat de l'isobutè (A: 90°C, B: 75°C, C: 60°C, D: 45°C). x_E^* és la fracció molar d'MTBE de la mescla MeOH-MTBE alimentada al reactor.

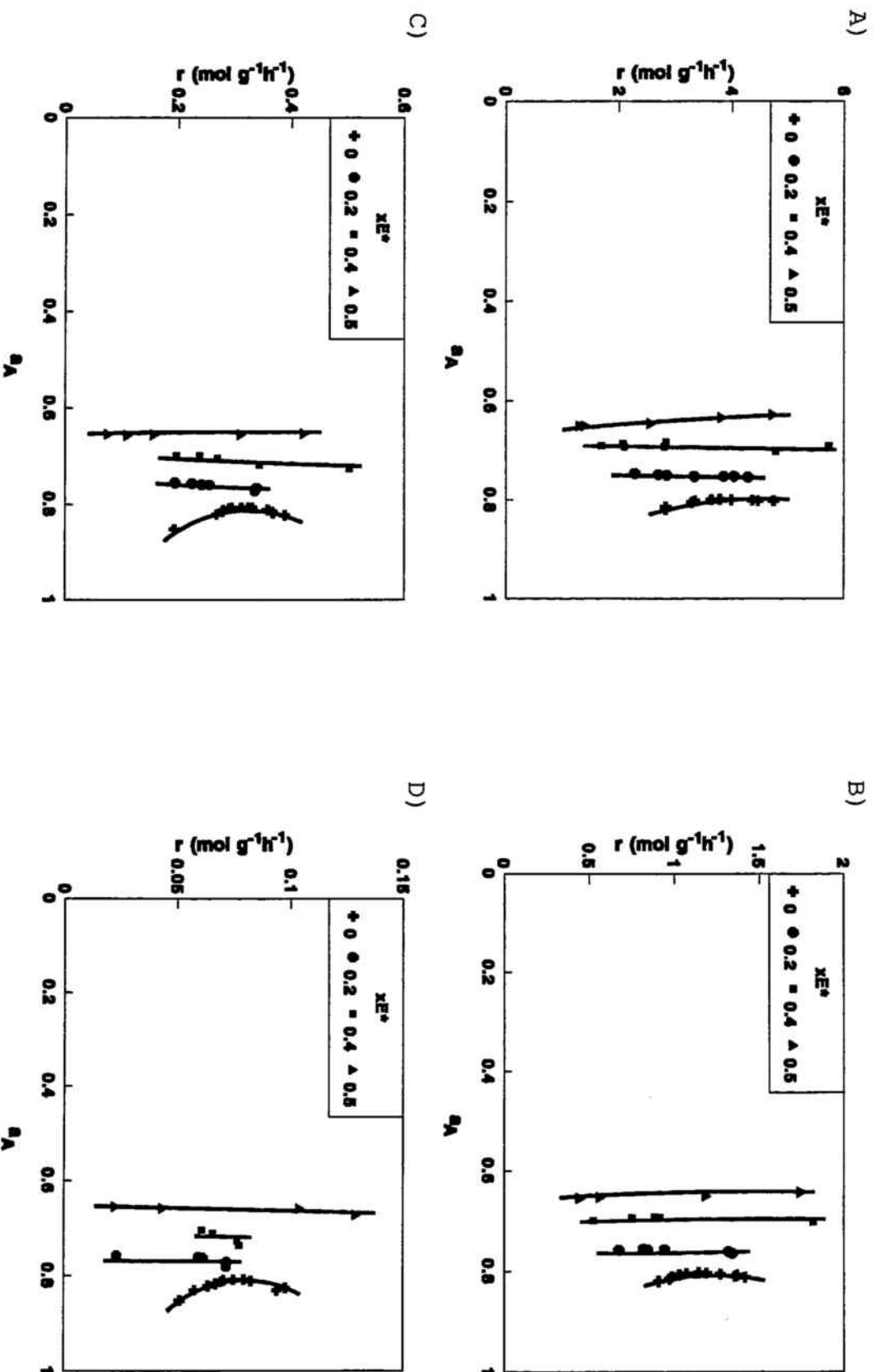


Fig.4.2-7: Velocitat de reacció de síntesi d'MTBE en funció de l'activitat del metanol (A: 90°C, B: 75°C, C: 60°C, D: 45°C). x_B^* és la fracció molar d'MTBE de la mescla MeOH-MTBE alimentada al reactor.

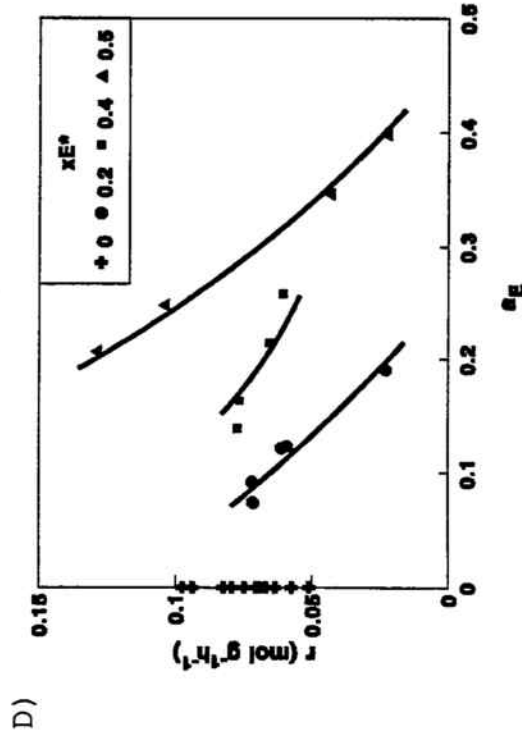
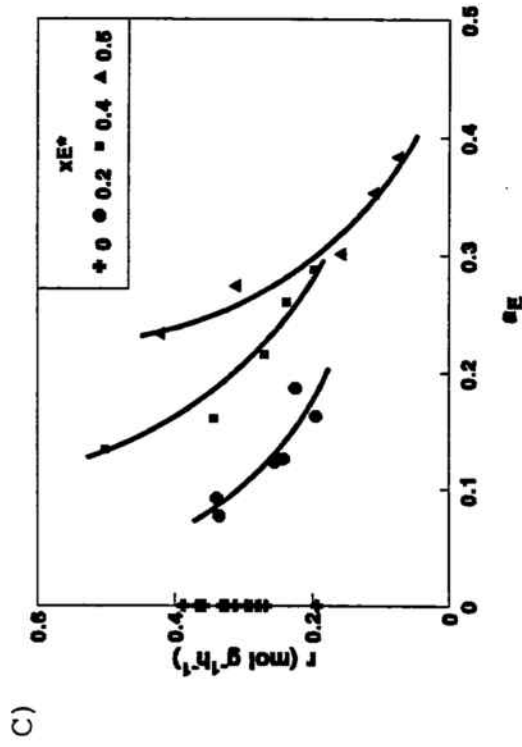
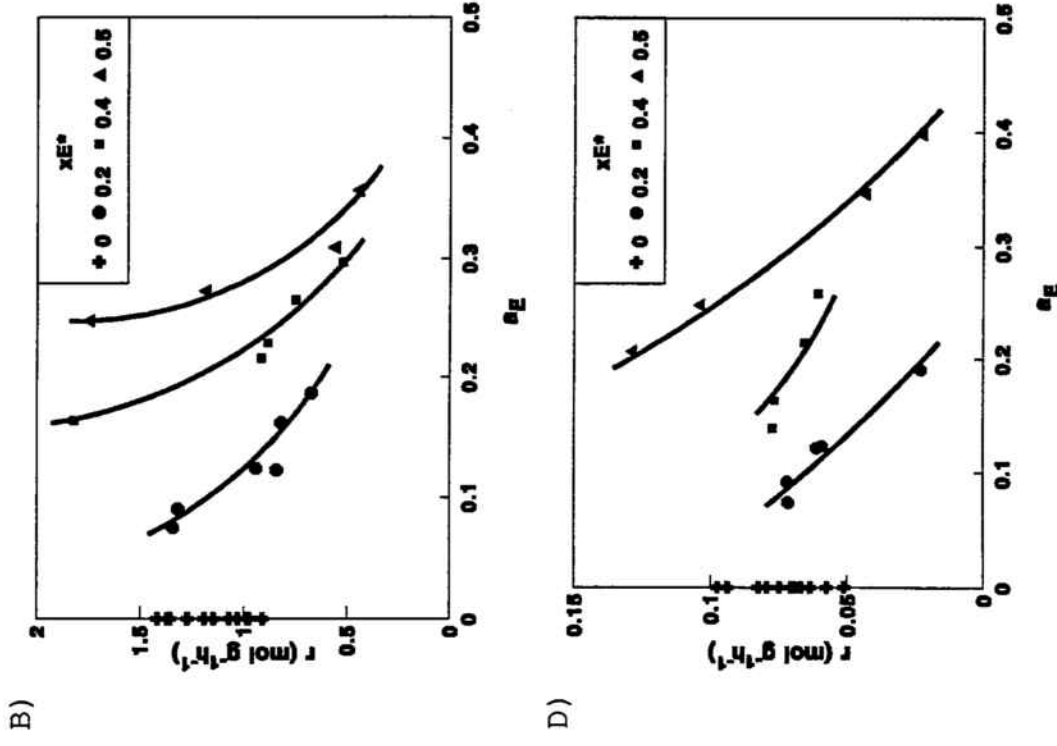
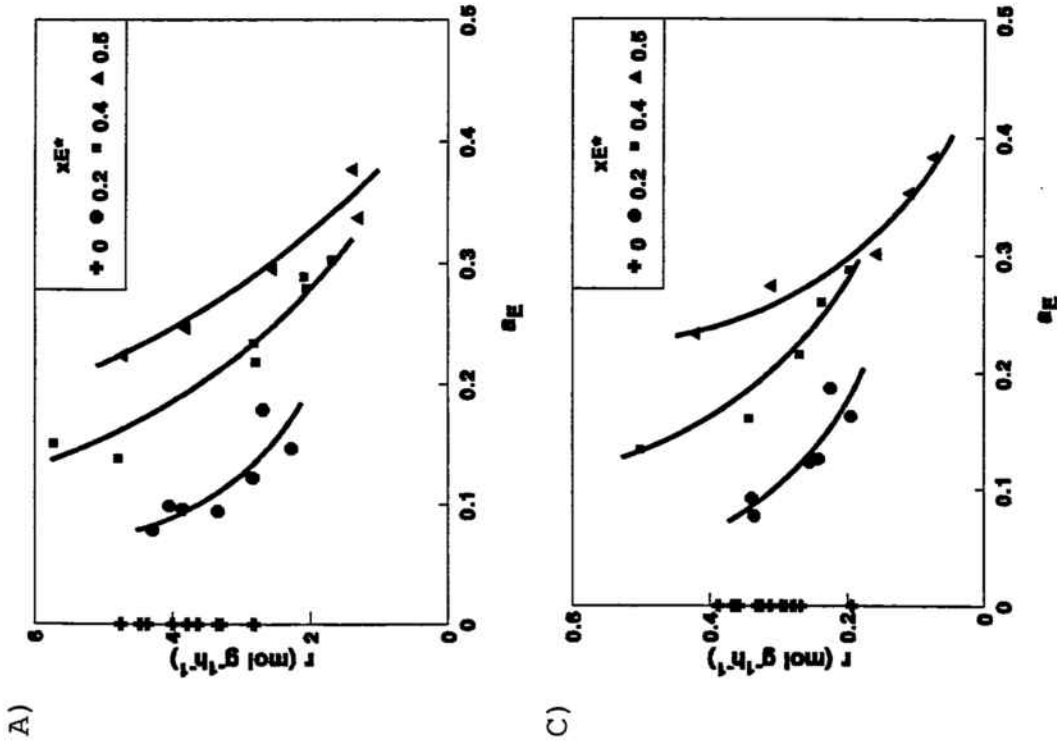


Fig.4.2-8: Velocitat de reacció de síntesi d'MTBE en funció de l'activitat de l'MTBE (A: 90°C, B: 75°C, C: 60°C, D: 45°C). x_E^* és la fracció molar d'MTBE de la mescla MeOH-MTBE alimentada al reactor.

4.2.4.1 Isobutè

A la figura 4.2-6 s'observa que, per als experiments amb el mateix valor de x_E^* , r disminueix quan ho fa l'activitat d'isobutè. Aquesta dependència està d'acord amb les equacions cinètiques, expressades en funció d'activitats, publicades a la literatura (Rehfinger i Hoffmann, 1990a; Parra et al., 1994). En aquests treballs, per a l'isobutè, en absència d'èter se'n dedueix un ordre parcial de reacció positiu.

Comparant-hi les corbes de tendència per a diferents valors de x_E^* , r varia més ràpidament amb a_I com menor és x_E^* . Cal destacar que, en absència d'èter a l'alimentació, i especialment a les temperatures elevades (75-90°C), a_I roman pràcticament constant.

4.2.4.2 Metanol

Com es mostra a la figura 4.2-7, per a gairebé totes les temperatures i totes les sèries amb un valor x_E^* constant, l'activitat del metanol, a_A , és pràcticament constant. Només s'hi observa una petita variació del valor d' a_A , major com menor és la temperatura, al llarg de les sèries en què no hi ha èter a l'aliment.

4.2.4.3 MTBE

La velocitat de reacció disminueix en augmentar-hi l'activitat de l'èter, com s'observa a la figura 4.2-8. Per tant, s'hi observa que el producte té un efecte inhibitor sobre la velocitat de la reacció. La disposició de les corbes de tendència és pràcticament la mateixa per a totes les temperatures.

4.2.5 ESTIMACIÓ DE L'ENERGIA D'ACTIVACIÓ APARENT

En general, hom pot escriure una equació cinètica com el producte d'un factor k' que depèn de la temperatura i un altre factor f que depèn de la composició del medi, que pot incloure constants d'equilibri que al seu torn també depenen de T , és a dir,

$$r = k'(T) f([i], T)$$

Normalment, el factor $k'(T)$ correspon a la constant cinètica intrínseca, $k(T)$, o a un producte de $k(T)$ amb altres constants.

L'energia d'activació E_a s'associa sovint a l'energia mínima que han de posseir els reactants per tal que hi tingui lloc la reacció (Fogler, 1992). E_a està relacionada amb $k(T)$ d'acord amb l'equació d'Arrhenius

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

on A és el factor preexponencial o de freqüència, R la constant universal dels gasos i T la temperatura absoluta.

De forma anàloga, a partir del factor $k'(T)$ anterior hom pot calcular una pseudo-energia d'activació, anomenada energia d'activació aparent, E_{ap} . La relació d' E_{ap} amb E_a depèn de les constants diferents de $k(T)$ que estan incloses a $k'(T)$.

Per al càlcul d' E_{ap} , i per tant d' E_a , cal conèixer quina és la forma de la funció $f([i], T)$, és a dir, l'equació cinètica. Però, independentment del model cinètic, hom pot obtenir un estimat de l'energia d'activació aparent (E_{ap}^*) de la reacció a partir de la velocitats de reacció (r) mesurada a diverses temperatures amb aliments de la mateixa composició. Si la representació de $\ln r$ en front l'invers de la temperatura absoluta per aquelles condicions de l'aliment, origina una línia recta, se'n dedueix que les dades experimentals són consistents. A partir del seu pendent, hom dedueix el valor d' E_{ap}^* , d'acord amb l'expressió

$$\ln r = -\frac{E_{ap}^*}{R} \frac{1}{T} + C$$

on C és una constant.

En aquest treball experimental, només ha estat possible treballar en absència d'èter per a aconseguir les mateixes composicions de l'aliment a les diferents temperatures. Aquests punts experimentals s'han utilitzat per a estimar-ne E_{ap}^* . Els resultats obtinguts es mostren a la figura 4.2-9.

S'hi observa que tots els conjunts de dades experimentals amb la mateixa relació molar IB:MeOH, $R_{I/A}$, se situen sobre rectes. Aquestes rectes han estat obtingudes per regressió linial per mínims quadrats. La linialitat de les representacions es posa de manifest, ja que el menor coeficient de correlació obtingut és igual a 0.9997. A la figura 4.2-10 es representa el valor d' E_{ap}^* calculat per als experiments amb la mateixa relació molar $R_{I/A}$, juntament amb l'interval de confiança del 95%. El valor mig que en resulta és igual a

81.7 kJ mol⁻¹, que és semblant als valors de l'energia d'activació aparent trobats a la bibliografia (taula 1.3-3). Hom hi observa que tots els intervals de confiança, a excepció del corresponent a $R_{VA} = 2.01$, inclouen aquest valor mig E_{ap}^* . No obstant, hi existeix una petita tendència cap a valors més alts d' E_{ap}^* com major és R_{VA} . Aquest fet podria estar relacionat amb la variació de les propietats del medi en funció de la seva composició.

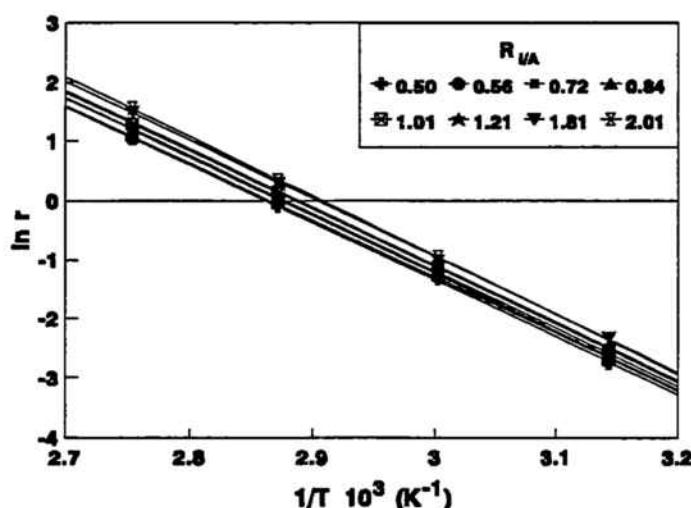


Fig. 4.2-9: Representació del logaritme de la velocitat de reacció mesurada en front de l'invers de la temperatura per als experiments a R_{VA} constant.

4.2.6 LA NECESSITAT D'UNA NOVA EQUACIÓ CINÈTICA

Fins l'actualitat, l'equació cinètica més acceptada per a la síntesi d'MTBE en fase líquida és la proposada per Rehfinger i Hoffmann (1990a):

$$r = k' \left(\frac{a_I}{a_A} - \frac{a_E}{K a_A^2} \right)$$

Les principals diferències del procediment experimental que van permetre deduir aquesta equació respecte el dut a terme en aquest estudi són:

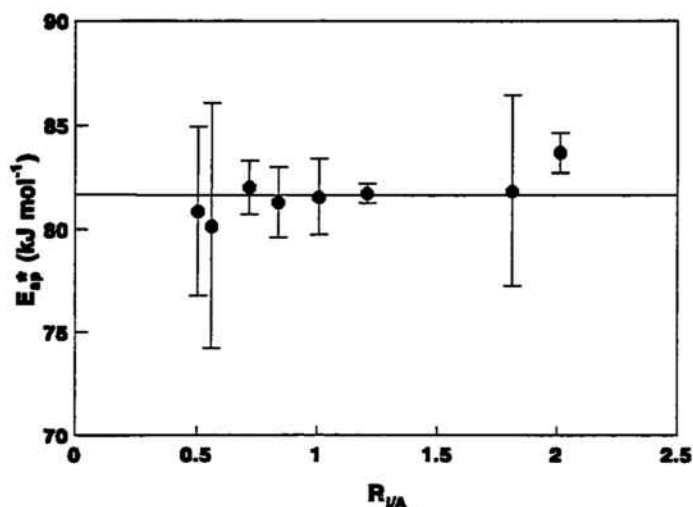


Fig. 4.2-10: Estimat de l'energia d'activació aparent, i interval de confiança del 95%, en funció de la relació molar $R_{1/A}$

- i) La reacció es du a terme en un reactor continu tanc agitat. El tipus de reactor utilitzat, però, no influencia la determinació de la velocitat de reacció.
- ii) Els catalitzadors emprats varen ser Amberlyst 15 i una altra resina feta al laboratori amb les mateixes característiques excepte el grau de reticulació, l'àrea superficial i la capacitat de bescanvi. Conclouen, però, que la velocitat de reacció només depèn de la capacitat de bescanvi.
- iii) Al sistema s'hi introdueix un quart component (1-butè o n-butà) per tal que actui com inert i per a simular-hi fracció C_4 .
- iv) L'aliment del reactor o bé era exempt d'MTBE o bé no contenia ni isobutè ni metanol. En cap cas es varen alimentar mescles IB-MeOH-MTBE, encara que indiquen que l'equació cinètica és aplicable per a qualsevol composició de la mescla.

Per a comprovar la validesa de l'equació cinètica anterior, aquesta ha estat ajustada a les dades experimentals en les que l'aliment era exempt d'MTBE i per a les que $R_{1/A}$ es troba entre 0.5 i 2. En absència de producte, aquesta equació és equivalent a

$$r = k' \frac{a_I}{a_A}$$

L'ajust s'ha realitzat per a cada temperatura per minimització de la suma quadràtica dels residus ponderats (factor de ponderació: $\omega = 1/r^2$). Aquesta ponderació pressuposa que l'error experimental és proporcional al valor de la velocitat de reacció (cf. apartat 4.2.2).

A la figura 4.2.11 es representa per a cada temperatura la velocitat de reacció predita per l'equació ajustada en front de la velocitat de reacció experimental. A totes les temperatures s'hi observa un comportament similar, amb el que, per a velocitats de reacció elevades, el valor d' r predit és menor que l'experimental. Aquesta tendència s'inverteix per a velocitats reduïdes.

En el rang de composicions considerat ($0.5 \leq R_{VA} \leq 2$, $x_E = 0$), s'ha calculat la variació del quocient a_I/a_A i de la velocitat de reacció per a cada temperatura. Els valors obtinguts es mostren a la taula següent.

T (°C)	$\Delta(a_I/a_A)$ (%)	Δr (%)
90	6.12	51.38
75	5.37	44.93
60	4.72	37.52
45	7.54	53.01

A partir de la forma de l'equació cinètica anterior es desprèn que aquesta equació no permet relacionar les variacions indicades. Per tant, cal pensar en la cerca d'una nova equació per a descriure la cinètica de la reacció de síntesi d'MTBE.

El principal motiu de no poder aplicar l'equació proposada per Rehfinger i Hoffmann (1990a) cal buscar-lo en el fet de que aquella equació ha estat obtinguda a partir d'experiments realitzats en presència d'1-butè i/o *n*-butà en el medi de reacció. Aquestes espècies, que segons els autors actuen com inerts, permetrien una variació molt més àmplia del quocient a_I/a_A , amb el que l'efecte de dilució emmascararia la veritable influència de l'activitat dels reactants i producte en la velocitat de reacció. A més, la inclusió d'altres components en el medi de reacció podria modificar les condicions del medi, afectant l'estructura de la resina i, per tant, la seva activitat.

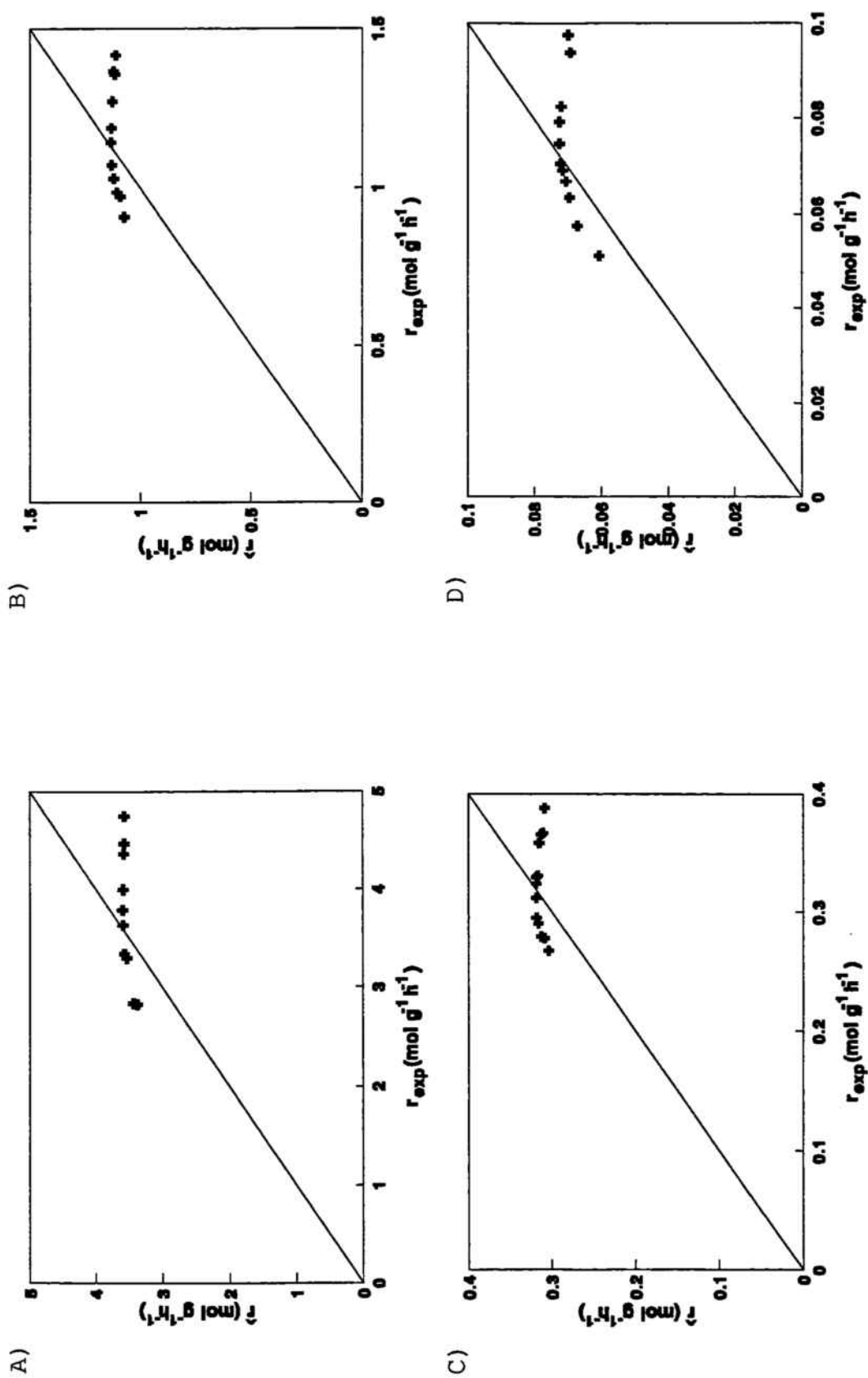


Fig. 4.2-11: Velocitat de reacció calculada, r , segons l'equació proposada per Rehfinger i Hoffmann (1990a), en front de la velocitat de reacció experimental, r_{exp} (A: 90°C, B: 75°C, C: 60°C, D: 45°C).

4.3 RECERCA DE L'EQUACIÓ CINÈTICA A PARTIR DELS EXPERIMENTS EN RÈGIM DIFERENCIAL

4.3.1 DESCRIPCIÓ CINÈTICA EN BASE A MODELS HOMOGÈNIS

A l'hora de suposar un mecanisme per a la reacció d'obtenció d'MTBE, hom pot considerar-la com a resultat d'una seqüència de reaccions o etapes elementals en un sistema catalític homogeni dintre dels porus. Les etapes a plantejar suposen llavors l'existència de productes intermedis iònics: les espècies protonades. Els ions H^+ necessaris per a la catàlisi àcida provindrien de la dissociació dels grups àcids de la resina.

4.3.1.1 Obtenció de l'equació cinètica

La seqüència d'etapes elementals que es proposa és la indicada a continuació. A i I són, respectivament, el metanol i l'isobutè i E l'èter. Cal suposar que el reactiu que es protona és l'alcohol, degut a que és més polar que l'isobutè i té dos parells lliures d'electrons sobre l'àtom d'oxigen. Adjunta s'hi indica l'expressió de la velocitat de cada etapa elemental en funció de la concentració de les espècies implicades.

i) Protonació del metanol (A):



ii) Reacció d'eterificació:



iii) Desprotonació de la molècula d'èter (E):



A partir de les equacions de velocitat de les etapes elementals, hom pot trobar una expressió de la velocitat de reacció global, r , aproximada en funció de la concentració dels reactius i producte aplicant-hi la hipòtesi de quasi-equilibri. Aquesta considera que una de les etapes és molt més lenta que les altres, que es troben en situació de quasi-equilibri. Així, la concentració dels productes intermedis roman constant en el decurs de la reacció, pel que llur

velocitat neta de formació és pràcticament zero.

La velocitat de la reacció global seria igual a la de l'etapa de reacció d'eterificació, ja que les reaccions de protonació són més ràpides. Per tant,

$$r = r_2 = k_{2+} \frac{k_{1+}}{k_{1-}} [A] [H^+] [I] - k_{2-} \frac{k_{3+}}{k_{3-}} [E] [H^+]$$

Els protons existents al medi són l'espècie catalítica. Com que aquells no es consumeixen, hom pot considerar-hi que $[H^+]$ és constant. Incloent aquesta concentració en les constants cinètiques, l'equació que en resulta és

$$r = k_+ [I] [A] - k_- [E]$$

on

$$k_+ = k_{2+} \frac{k_{1+}}{k_{1-}} [H^+] \quad k_- = k_{2-} \frac{k_{3+}}{k_{3-}} [H^+]$$

Les concentracions que figuren a l'expressió anterior corresponen a les concentracions a l'interior del porus de la resina, ja que és on té lloc la reacció. No obstant, com que els experiments han estat realitzats en absència de control per les etapes de transferència de matèria, la concentració de les espècies a l'interior dels porus es troba en equilibri amb la concentració a l'exterior. Per tant, s'hi compleix que la concentració exterior és igual al producte d'una constant d'equilibri de repartiment i de la concentració a l'interior dels porus, pel que el model també és aplicable utilitzant-hi els valors de les concentracions a l'exterior de les partícules.

4.3.1.2 Ajust de les dades experimentals a l'equació cinètica en funció de concentracions

Per a cada temperatura, les dades experimentals han estat ajustades a l'equació cinètica anterior expressada en concentracions per minimització de la suma quadràtica dels errors de la velocitat de reacció (SQ). Com s'ha indicat a l'apartat 4.2.1.2, s'ha assumit que els experiments realitzats a la mateixa temperatura presenten la mateixa variança. Donat que les dades experimentals s'han ajustat per a cada temperatura, la minimització s'ha realitzat considerant-hi un factor de ponderació igual a 1. Els resultats obtinguts es mostren a la taula següent:

T (°C)	$k_+ \cdot 10^{-3}$ (L ² mol ⁻¹ g ⁻¹ h ⁻¹)	$k_- \cdot 10^{-2}$ (L g ⁻¹ h ⁻¹)	SQ
90	86.47	-44.64	61.14
75	23.41	-15.91	5.31
60	5.95	-3.86	0.42
45	1.22	-1.26	0.024

S'hi observa que la constant de velocitat de la reacció inversa és negativa per a totes les temperatures. Segons aquest resultat, la velocitat de reacció no seria mai igual a zero. Això contradiu la idea de que en catàlisi homogènia el producte sempre hi té un efecte inhibidor, especialment prop de l'equilibri químic. Per tant, les dades experimentals no poden descriure's mitjançant l'equació cinètica homogènia expressada en concentracions.

4.3.1.3 Ajust de les dades experimentals a l'equació cinètica en funció d'activitats

El sistema estudiat és no ideal. Per tant, cal considerar-hi l'equació cinètica anterior en funció de l'activitat de les espècies implicades en la reacció. Anàlogament a com s'ha procedit a l'apartat anterior, les dades experimentals han estat ajustades a l'equació cinètica expressada en activitats, és a dir,

$$r = k'_+ a_I a_A - k'_- a_E$$

on a_i és l'activitat de l'espècie i . Aquestes activitats han estat calculades pel mètode UNIFAC (cf. apartat 7.1.3).

Els resultats obtinguts es llisten a la taula següent:

T (°C)	$k'_+ \cdot 10^{-2}$ (l ² mol ⁻¹ g ⁻¹ h ⁻¹)	$k'_- \cdot 10^{-2}$ (l g ⁻¹ h ⁻¹)	SQ
90	557.7	-166.3	24.47
75	162.8	-80.29	2.48
60	43.73	-16.12	0.17
45	9.84	-6.78	0.012

Com en el cas anterior, els valors de les constants cinètiques per a totes les temperatures són negatives. Per tant, l'equació cinètica homogènia expressada en activitats no explica de forma coherent les dades experimentals.

4.3.1.4 Conclusions de la consideració d'un mecanisme catalític homogeni

Dels resultats anteriors es desprèn que la reacció estudiada no pot ser descrita mitjançant la catàlisi homogènia. L'efecte que el producte de la reacció té sobre la cinètica no és l'esperat en aquell tipus de catàlisi. Per tant, la resina no només proporciona els protons a la fase líquida per a que hi tingui lloc l'eterificació, sinó que el seu paper cinètic ha de ser més actiu. Així, cal considerar l'adsorció dels reactius sobre la superfície externa i a l'interior dels porus de la resina, el que implica que la reacció transcorre per un mecanisme catalític heterogeni.

4.3.2 FORMALISME LANGMUIR-HINSHELWOOD-HOUGEN-WATSON (LHHW)

El formalisme més emprat per a la descripció de sistemes catalítics heterogenis és el desenvolupat per Langmuir i Hinshelwood. Hougen i Watson (1947) van obtenir expressions de la velocitat de reacció a partir d'aquest formalisme. La teoria de Langmuir i la seva aplicació d'acord amb Hougen i Watson permeten una aproximació estructurada de la cinètica catalítica i les suposicions que s'hi realitzen, bàsicament la uniformitat geomètrica i energètica del catalitzador, conduïeixen generalment a desviacions menors que l'error experimental associat a les dades cinètiques (Smith, 1982).

Una part important de la comunitat científica considera que es tracta d'un formalisme força empíric que dóna un millor ajust de les dades experimentals degut a l'augment del nombre de paràmetres (Weller, 1975; Froment i Bischoff, 1979) i que el que s'obté és més un model de reacció que no pas un mecanisme. De fet, hom pot obtenir una mateixa equació cinètica en base a diferents hipòtesis de partida, pel que el mecanisme no pot ser provat només a partir de la forma matemàtica de l'equació cinètica (Beránek i Kraus, 1978). En aquesta línia, sovint hom es refereix a les quantitats obtingudes en l'ajust de les dades experimentals com a paràmetres més que no pas com a veritables constants cinètiques i d'equilibri (Smith, 1982).

En tot cas, diversos treballs demostren la validesa general d'aquest formalisme (Carberry, 1977). Per exemple, en un estudi realitzat per Beránek (1977), els valors de

constants d'adsorció obtinguts segons el formalisme LHHW per als mateixos compostos en diverses reaccions d'esterificació en fase gas sobre resines sulfòniques no depenen de la reacció considerada, el que indica que les equacions cinètiques trobades no són només relacions empíriques. Aquest autor també assenyala en l'estudi de la deshidratació del *tert*-butanol en fase gas sobre resines amb diferent concentració de grups sulfònics que l'energia d'activació no depèn de la concentració de grups $-SO_3H$. Per tant, Beránek i Kraus (1978) conclouen que les equacions cinètiques derivades del formalisme LHHW són expressions semi-empíriques que poden utilitzar-se directament amb finalitats enginyerils amb major certesa que les expressions potencials, però que reflecteixen el mecanisme de reacció real només de forma general. No obstant això, aquests autors indiquen que els valors de les constants es poden emprar en comparacions de reactivitat i adsorptivitat dels reactants.

4.3.2.1 Fonament teòric del formalisme LHHW

En les reaccions catalítiques heterogènies la superfície del catalitzador juga un paper molt important. De forma general, en una reacció catalítica fluid-sòlid, on el sòlid és porós, hom pot distingir les següents etapes individuals (Smith, 1974):

- i) Transport del(s) reactiu(s) des de la fase fluïda a través de la pel·lícula que envolta les partícules de catalitzador.
- ii) Difusió del(s) reactiu(s) a través dels porus del catalitzador.
- iii) Adsorció d'un (varis) reactiu(s) en els centres actius situats sobre la superfície de catalitzador.
- iv) Recombinacions moleculars per les que, a partir del(s) reactiu(s), es formen el(s) producte(s) (reacció a la superfície).
- v) Dessorció del(s) producte(s).
- vi) Difusió del(s) productes a través dels porus cap a l'exterior del catalitzador.
- vii) Transport del(s) producte(s) que envolta el catalitzador fins a la fase líquida travessant la pel·lícula fluïda.

El procés global ve donat per la successió en sèrie-paral·lel de les etapes anteriors. A l'estat estacionari, la velocitat de cada etapa individual ha de ser la mateixa que la de l'etapa més lenta, anomenada etapa limitant o controlant. La resta de les etapes són intrínsecament més ràpides, però són ralentitzades per l'etapa controlant. L'etapa limitant pot variar depenent de les condicions experimentals. No obstant, sovint hom considera que només una de les etapes controla la reacció (Rase, 1977).

Treballant en les condicions adequades, hom pot eliminar el control per les etapes de transferència de matèria entre el fluid i el catalitzador (etapes 1 i 7), així com per difusió en els porus (etapes 2 i 6). D'aquesta manera, les úniques etapes que poden controlar la reacció són les químiques, és a dir, la d'adsorció (etapa 3), la de desadsorció (etapa 5) i la de reacció a la superfície (etapa 4).

Els models més emprats durant molts anys en el cas d'una fase fluïda i un catalitzador sòlid han estat els de Langmuir-Hinshelwood i els de Rideal:

- *Langmuir-Hinshelwood*: Considera que la quimisorció hi té lloc d'acord amb la isoterma d'adsorció de Langmuir, que les etapes d'adsorció-desadsorció estan en quasi-equilibri i que l'etapa controlant és la reacció a la superfície.
- *Rideal*: Considera que només un reactiu està químicament adsorbit sobre la superfície, mentre que l'altre només hi ho està físicament (en l'esfera de van der Waals) o no hi està quimisorbit, reaccionant des de la fase fluïda. L'etapa controlant és la reacció a la superfície.

Posteriorment, es va suggerir que les etapes limitants també podien ser les d'adsorció-desadsorció. Hougen i Watson (1947) varen incloure l'adsorció o desadsorció d'un component com a possible etapa limitant, considerant que la de reacció a la superfície i la d'adsorció o desadsorció de la resta de compostos estaven en quasi-equilibri. El que en resultà són els models de *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson* (LHHW). Anàlogament, també en resulten els models de *Rideal-Eley* (RE).

En la formulació dels models LHHW i RE hom fa una sèrie de suposicions (Rase, 1977):

- i) El catalitzador només conté centres actius amb propietats cinètiques i termodinàmiques uniformes.
- ii) Les entalpies i entropies d'adsorció són constants i no varien amb la quantitat adsorbida.
- iii) Totes les etapes diferents de l'etapa controlant estan en quasi-equilibri.

Segons aquestes suposicions, les constants d'equilibri d'adsorció són realment constants. Això, però, no sempre es compleix, pel que les constants obtingudes a partir de les

dades cinètiques poden ser, en realitat, valors mitjos útils que descriuen el comportament del catalitzador real en termes del model ideal (Rase, 1977).

En general, els models LHHW i RE que en resulten tenen la forma

$$r = \frac{(\text{terme cinètic}) (\text{terme potencial})}{(\text{terme d'adsorció})^n}$$

on se'n distingeixen les següents parts:

- *Terme cinètic*: Aquest conté el nombre de centres actius per unitat de massa del catalitzador, una constant de velocitat (de reacció en la superfície o d'adsorció) i pot contenir coeficients d'adsorció.
- *Terme potencial*: Correspon a la força impulsora de la reacció. Ha de ser termodinàmicament consistent. Quan la reacció es troba en equilibri, el seu valor ha de ser igual a zero.
- *Terme d'adsorció*: És una combinació de coeficients d'adsorció i concentració d'espècies que inclou la competència de les molècules pels centres actius.
- *Exponent*: El valor d' n és el nombre total de centres actius que participen en l'etapa elemental que controla el procés.

Donades les suposicions anteriors, els coeficients d'adsorció no són estrictament veritables constants d'equilibri d'adsorció, però hi estan relacionades d'alguna manera complexa (Rase, 1977).

Quan hom proposa un model plausible, cal comprovar que els coeficients d'adsorció resultants de l'ajust de l'equació cinètica són consistents. En particular, Boudart et al. (1967) varen proposar els següents criteris de consistència, que es basen en l'entropia de quimissorció.

Si S_{ads}° i S_1° són, respectivament, les entropies standard d'una substància a l'estat adsorbit i en la fase fluïda, llavors l'entropia standard de quimissorció és $\Delta S^{\circ} = S_{\text{ads}}^{\circ} - S_1^{\circ}$ (Carberry, 1977).

- i) Donat que l'estat adsorbit es el més ordenat d'ambdós ($S_{\text{ads}}^{\circ} < S_1^{\circ}$) s'hi ha de complir:

$$\Delta S^{\circ} < 0$$

- ii) El valor absolut de ΔS° ha de ser menor que S_1° :

$$|\Delta S^{\circ}| < S_1^{\circ}$$

A més, també es proposen dues regles, basades en la comparació de valors en fase gas trobats a la literatura, que no són excluïents, sinó que només delimiten de forma prudent el valor que ha de tenir l'entropia d'adsorció (unitats S.I.):

iii) $|\Delta S^{\circ}| > 41.8$

iv) $|\Delta S^{\circ}| < 51.04 - 1.4 \cdot 10^{-3} \Delta H^{\circ}$

Els dos primers criteris s'han de complir forçosament, ja que el pas d'una molècula lliure en fase líquida a un estat adsorbit sobre la superfície del catalitzador comporta una disminució de l'entropia de la molècula. A més, aquesta disminució no pot ser en cap cas superior a l'entropia que té la molècula a l'estat lliure. Els dos últims criteris són menys rigurosos i, a més, es van proposar per a reaccions en fase gas, pel que a l'estudi present no són aplicables.

4.3.2.2 Adsorció d'isobutè, metanol i MTBE sobre catalitzadors àcids

Les resines originen dificultats a l'hora de modelitzar la reacció en la que actuen com a catalitzadors. Aquestes dificultats provenen en gran part dels canvis estructurals que sofreixen en funció del medi, variant-hi l'accessibilitat.

Estudis d'adsorció física indiquen que tant l'isobutè com el metanol s'adsorbeixen sobre zeolites i sobre Amberlyst 15. Qualitativament, el procés d'adsorció en les zeolites és comparable amb el que té lloc en la superfície de les micropartícules de les resines, sense considerar-hi la permeació. En concret, Kogelbauer et al. (1995) quantifiquen l'adsorció d'ambdós compostos purs, no simultàniament, i en donen els següents valors obtinguts a 100°C en fase gas ($P_{\text{IB}} = 30 \text{ kPa}$, $P_{\text{MeOH}} = 15 \text{ kPa}$):

Catalitzadors	Quantitat adsorbida			
	mmol g ⁻¹		molèc. (centre actiu) ⁻¹	
	IB	MeOH	IB	MeOH
HZSM-5	1.2	3.2	1.0	2.6
HY	1.5	3.7	0.9	2.2
Amberlyst 15	1.3	1.2	0.3	0.3

Se'n dedueix que l'isobutè i el metanol mostren un comportament diferent en llur adsorció en les condicions indicades: encara que el metanol s'hi adsorbeix en major extensió, l'isobutè ho fa més fortament.

De les dades anteriors destaca que el nombre de molècules adsorbides per centre actiu de la resina Amberlyst 15 és força més baix que en les zeolites. Aquest fet és atribuïble a que en les condicions de treball el nombre de centres actius accessibles és considerablement menor que el determinat en medi aquós, ja que la resina es troba menys inflada per la menor quantitat de molècules polars en el seu interior en comparació a la fase aquosa. Així, en les resines la quantitat de compost adsorbit per centre actiu pot disminuir notablement. Això no succeeix en el cas de les zeolites, ja que els centres àcids es troben suportats sobre una estructura fixa. En conseqüència, hom pot assumir que tant l'isobutè com el metanol en fase líquida s'adsorbiran també sobre resines. No ha estat possible trobar dades de quimissorció de l'MTBE, però, donat els parells d'electrons lliures que presenta l'àtom d'oxigen en la seva molècula, també pot quimissorbir-s'hi. De fet, l'MTBE es descomposa en presència d'una resina àcida per a donar isobutè i metanol. En fase gas, la cinètica de la descomposició es descriu mitjançant una equació derivada del formalisme LHHW on es dona l'adsorció d'una molècula d'MTBE sobre dos centres actius (Cunill et al., 1987). Cal considerar, per tant, que en fase líquida l'MTBE també s'adsorbeix sobre la resina.

La pràctica totalitat dels treballs publicats sobre la reacció de síntesi d'MTBE en fase líquida suposen que l'adsorció s'hi dona en una relació d'una molècula per centre actiu (cf. apartat 1.3.2). En estudis cinètics d'altres reaccions sobre resines sulfòniques s'ha proposat a l'etapa de reacció en la superfície la participació de centres actius adjacents als ocupats per les molècules reaccionats per a la formació d'intermedis de reacció. Així, per exemple, en la reacció d'obtenció d'MTBE en fase gasosa podrien participar tres centres actius (Tejero et al., 1987), en la reacció de síntesi d'ETBE participarien quatre centres actius en fase gasosa

(Iborra et al., 1990) i tres en fase líquida (Fité et al., 1994), o fins a quatre en la deshidratació d'alcohol *terc*-butílic en fase líquida (Gates et al, 1972).

La conclusió és, doncs, que fins l'actualitat per a la reacció de síntesi d'MTBE en fase líquida no està clara la forma com s'adsorbeixen les diferents molècules sobre la resina ni el nombre de centres actius que hi participen.

4.3.2.3 Etapes elementals considerades en la reacció de síntesi d'MTBE

A la superfície del catalitzador hom pot distingir les quatre etapes elementals següents:

- i) adsorció de l'isobutè,
- ii) adsorció de l'alcohol,
- iii) reacció a la superfície, i
- iv) desadsorció de l'èter.

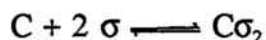
Per a la formulació dels models cinètics s'ha considerat que cadascun dels compostos (C) involucrats en la reacció pot presentar diferents tipus d'adsorció sobre els centres actius (σ) de la resina. En aquest treball se n'han seleccionat els quatre que són més versemblants:

- i) Adsorció nul·la, és a dir, l'espècie considerada no s'adsorbeix sobre la superfície de la resina.

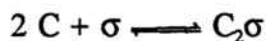
- ii) Adsorció simple, és a dir, d'una sola molècula per centre actiu lliure:



- iii) Adsorció d'una sola molècula sobre dos centres actius lliures, sense dissociació:



- iv) Adsorció de dues molècules sobre un sol centre actiu lliure:

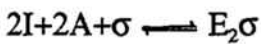
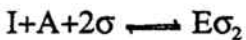
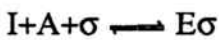


La combinació dels diferents tipus d'adsorció per a cada reactant, i de desadsorció per al producte, impliquen una determinada forma de la reacció a la superfície, relacionada estequiomèticament amb les anteriors. En conseqüència, considerant-hi totes les possibles combinacions de les etapes elementals d'adsorció, se n'obtenen 64 possibles diferents

reaccions a la superfície del catalitzador. Aquestes es presenten a continuació:

i) Adsorció nul·la de l'isobutè:

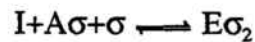
i.1) Adsorció nul·la de l'alcohol:



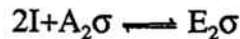
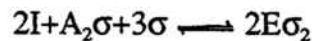
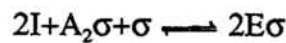
i.3) Adsorció d'una molècula
d'alcohol sobre dos centres:



i.2) Adsorció simple de l'alcohol:

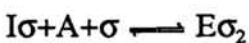


i.4) Adsorció de dues molècules
d'alcohol sobre un centre:



ii) Adsorció simple de l'isobutè:

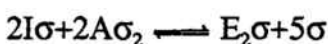
ii.1) Adsorció nul·la de l'alcohol:



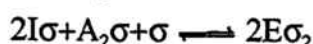
ii.2) Adsorció simple de l'alcohol:



ii.3) Adsorció d'una molècula
d'alcohol sobre dos centres:



ii.4) Adsorció de dues molècules
d'alcohol sobre un centre:



iii) Adsorció d'una molècula d'isobutè sobre dos centres:

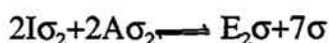
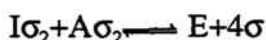
iii.1) Adsorció nul·la de l'alcohol:



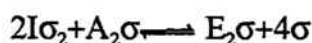
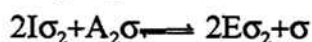
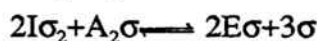
iii.2) Adsorció simple de l'alcohol:



iii.3) Adsorció d'una molècula d'alcohol sobre dos centres:

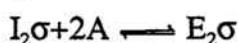
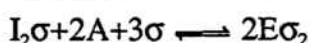
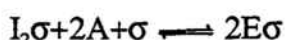


iii.4) Adsorció de dues molècules d'alcohol sobre un centre:

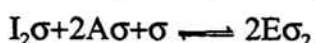


iv) Adsorció de dues molècules d'isobutè sobre un centre:

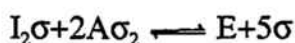
iv.1) Adsorció nul·la de l'alcohol:



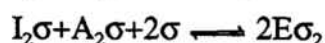
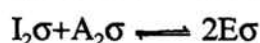
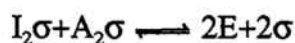
iv.2) Adsorció simple de l'alcohol:



iv.3) Adsorció d'una molècula d'alcohol sobre dos centres:



iv.4) Adsorció de dues molècules d'alcohol sobre un centre:



A partir d'un conjunt d'hipòtesis d'adsorció de les espècies que intervenen a la

reacció, l'aplicació del formalisme LHHW permet obtenir l'equació cinètica que descriu la reacció global.

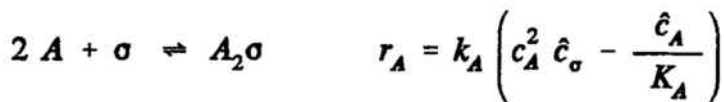
4.3.2.4 Exemple d'obtenció de l'equació cinètica

Les suposicions considerades en aquest exemple són que l'isobutè no s'adsorbeix sobre el catalitzador, dues molècules de metanol ho fan sobre un sol centre actiu i per a l'MTBE una molècula s'adsorbeix sobre un sol centre. S'hi considera també que l'etapa limitant de la reacció és la dessorció de l'èter.

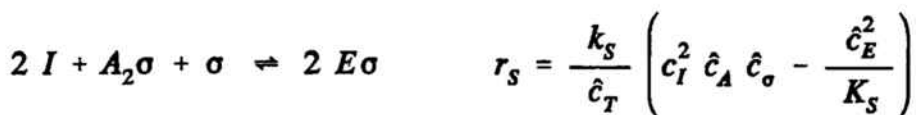
El desenvolupament d'aquest exemple es realitza en concentracions, c , per a les quals els subíndexs I , A , E , σ i S es refereixen, respectivament, a l'isobutè, l'alcohol, l'èter, els centres actius del catalitzador i la reacció a la superfície. Les constants cinètiques i d'equilibri de les etapes elementals es corresponen, respectivament, amb k i K . Finalment, \hat{c} indica una concentració per unitat de superfície de catalitzador (en particular \hat{c}_σ i \hat{c}_T són, respectivament, la concentració superficial de centres actius lliures i de centres actius totals).

D'acord amb les anteriors hipòtesis, les etapes elementals de què consta el procés, així com les equacions cinètiques corresponents són les següents:

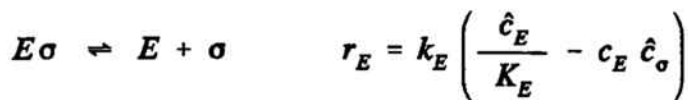
i) Adsorció de l'alcohol:



ii) Reacció a la superfície del catalitzador:



iii) Dessorció de l'èter:



Anomenant K la constant d'equilibri de la reacció $I + A \rightleftharpoons E$, s'hi compleix en aquest exemple la següent relació entre K i les constants d'equilibri de les etapes elementals de la

reacció:

$$K = \sqrt{\frac{K_A K_S}{K_E^2}}$$

Com s'ha indicat anteriorment, l'etapa controlant és la dessorció de l'èter, pel que hom pot considerar la velocitat de reacció igual a la d'aquesta etapa. Suposant que la resta d'etapes es troben en quasi-equilibri i substituint les concentracions d'espècies adsorbides \hat{c} per les corresponents de la fase líquida, s'arriba a

$$r = r_E = k_E K \hat{c}_\sigma \left(c_I c_A - \frac{c_E}{K} \right)$$

Finalment, pel balanç de centres actius

$$\hat{c}_T = \hat{c}_\sigma + \hat{c}_A + \hat{c}_E = \hat{c}_\sigma \left(1 + K_A c_A^2 + K_E K c_I c_A \right)$$

l'equació cinètica que en resulta és

$$r = k_E K \hat{c}_T \frac{c_I c_A - \frac{c_E}{K}}{1 + K_A c_A^2 + K_E K c_I c_A}$$

4.3.2.5 Formes possibles de l'equació cinètica de la reacció de síntesi d'MTBE

Per a cadascun dels 64 mecanismes de reacció proposats, cal considerar que hi pot controlar qualsevol de les etapes elementals que componen el mecanisme. Així, tenint en compte que quan una espècie no experimenta adsorció sobre el catalitzador, aquesta etapa elemental no s'hi considera, resulten un total de 208 models cinètics diferents.

A priori, hom pot considerar també que en el transcurs de la reacció la quantitat de centres actius lliures en la resina pot ser menyspreable en front dels ocupats pels compostos adsorbits. Així, cada model cinètic anterior, excepte aquell en què no s'hi adsorbeix cap espècie, n'origina un de nou, pel que el total de models pràcticament es dobla, resultant-ne 415 de diferents.

Els models cinètics obtinguts poden ser agrupats en classes de funcions, que es llisten a continuació. Les variables independents se simbolitzen per x_i ($i = 1 \div 5$), mentre que A , B , C i D són termes multiplicatius:

- Classe C0:

$$\eta = A x_1$$

- Classe C1:

$$\eta = A \frac{x_1}{(x_2 + B x_3)^n}$$

- Classe C2:

$$\eta = A \frac{x_1}{(x_2 + B x_3 + C x_4)^n}$$

- Classe C3:

$$\eta = A \frac{x_1}{(x_2 + B x_3 + C x_4 + D x_5)^n}$$

- Classe C4:

$$\eta = A x_1 \left(\frac{2}{\sqrt{x_3^2 + 8 B x_2} + x_3} \right)^n$$

- Classe C5:

$$\eta = A x_1 \left(\frac{2}{\sqrt{(x_3 + B x_4)^2 + 8 C x_2} + (x_3 + B x_4)} \right)^n$$

- Classe C6:

$$\eta = A x_1 \left(\frac{2}{\sqrt{(x_3 + B x_4 + C x_5)^2 + 8 D x_2} + (x_3 + B x_4 + C x_5)} \right)^n$$

- Classe C7:

$$\eta = A x_1 \left(\frac{2}{\sqrt{x_2^2 + 8 (B x_3 + C x_4)} + x_2} \right)^n$$

- Classe C8:

$$\eta = A x_1 \left(\frac{2}{\sqrt{(x_2 + B x_3)^2 + 8 (C x_4 + D x_5)} + (x_2 + B x_3)} \right)^n$$

- Classe C9:

$$\eta = A x_1 \left(\frac{2}{\sqrt{x_2^2 + 8 (B x_3 + C x_4 + D x_5)} + x_2} \right)^n$$

- Classe C10:

$$\eta = A \frac{x_1}{\sqrt{(x_2 + B x_3)^n}}$$

- Classe C11:

$$\eta = A \frac{x_1}{\sqrt{(x_2 + B x_3 + C x_4)^n}}$$

Dintre de cada classe les funcions es distingeixen segons la relació existent entre els termes A , B , C i D i uns factors k_i provinents de la formulació teòrica dels models cinètics, que es corresponen amb constants cinètiques i d'equilibri d'adsorció o amb productes o quocients d'elles. A la taula 4.3-1 es presenta la relació que determina cada tipus de funció.

Taula 4.3-1: Classes i tipus de funcions que presenten els models cinètics considerats a l'estudi present ($p, q \in \mathbb{N}$).

Classe	Tipus	A	B	C	D
C0	0	k_1			
C1	100	k_1	k_2		
	101	$k_1 k_2^p$	k_2		
C2	200	k_1	k_2	k_3	
	201	$k_1 k_2^p$	k_2	k_3	
	202	$k_1 k_2^p k_3^q$	k_2	k_3	
C3	300	k_1	k_2	k_3	k_4
	301	$k_1 k_2^p k_3^q$	k_2	k_3	k_4
C4	400	k_1	k_2		
	401	$k_1 k_2^p$	k_2		

Taula 4.3-1 (cont.): Classes i tipus de funcions que presenten els models cinètics considerats a l'estudi present ($p, q \in \mathbb{N}$).

Classe	Tipus	A	B	C	D
C5	500	k_1	k_3	k_2	
	501	$k_1 k_2^p$	k_3	k_2	
	502	$k_1 k_2^p$	k_2	k_3	
	503	$k_1 k_2^p k_3^q$	k_3	k_2	
C6	600	k_1	k_3	k_4	k_2
	601	$k_1 k_2^p k_3^q$	k_3	k_4	k_2
	602	$k_1 k_2^p k_3^q$	k_2	k_3	k_4
C7	700	k_1	k_2	k_3	
	701	$k_1 k_2^p$	k_2	k_3	
	702	$k_1 k_2^p k_3^q$	k_2	k_3	
C8	800	k_1	k_2	k_3	k_4
	801	$k_1 k_2^p k_3^q$	k_2	k_3	k_4
	802	$k_1 k_2^p k_3^q$	k_4	k_2	k_3
C9	900	k_1	k_2	k_3	k_4
	901	$k_1 k_2^p k_3^q$	k_2	k_3	k_4
C10	1000	k_1	k_2		
	1001	$k_1 k_2^p$	k_2		
C11	1100	k_1	k_2	k_3	
	1101	$k_1 k_2^p$	k_2	k_3	

Els models que presenten el mateix tipus de funció es distingeixen per la natura de les variables independents x_i ($i = 1 \div 5$), la correspondència entre els factors k_j ($j = 1 \div 4$) i les constants cinètiques i d'adsorció, així com el valor de l'exponent n del terme d'adsorció.

Els factors k_j corresponen a productes de constants cinètica i/o d'equilibri d'adsorció, pel que llur valor és funció de la temperatura. Per tal de incloure la dependència d'aquestes constants amb la temperatura a l'hora d'ajustar-hi les dades experimentals, s'ha considerat que la constant cinètica segueix l'equació d'Arrhenius

$$k = A \exp \left(- \frac{E_a}{R T} \right),$$

on A és el factor preexponencial, E_a l'energia d'activació de la reacció i R la constant universal dels gasos. També s'ha fet la consideració de que les constants d'adsorció K_i compleixen la següent relació

$$K_i = \exp \left(- \frac{\Delta G_i^\circ}{R T} \right) = \exp \left(- \frac{\Delta S_i^\circ}{R} + \frac{\Delta H_i^\circ}{R T} \right)$$

Per tant, hom pot escriure cadascun dels factors k_j com

$$k_i = (b'_j)^2 \exp \left(- b'_{j+1} \frac{1}{T} \right)$$

on i, j i k són índexs que depenen de la fórmula particular d'un determinat model i b'_j i b'_{j+1} són dues constants que no depenen de la temperatura (T , expressada en Kelvin). La primera d'aquestes constants està elevada al quadrat per a assegurar-ne el signe positiu. Aquesta expressió, però, no és òptima a l'hora de realitzar-ne ajustos matemàtics, ja que hi ha una forta correlació entre els paràmetres b'_j i b'_{j+1} (Himmelblau, 1970). Per a evitar-ho, hom ha transformat l'anterior expressió en una altra equivalent

$$k_i = b_j^2 \exp \left(- b_{j+1} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \right)$$

on \bar{T} és la temperatura mitja experimental. Per tal de simplificar-ne la notació en aquest treball, si una equació anterior té m variables, x_{m+1} correspondrà a la funció de la temperatura ($1/T - 1/\bar{T}$).

L'equivalència entre els factors k_j abans indicats i les constants cinètica i d'equilibri d'adsorció per a cada model LHHW, així com entre les variables independents i la composició i temperatura de la mescla de reacció es llisten, respectivament, als apartats 7.5.2.1 i 7.5.2.2.

Per a tots els models LHHW, la variable independent x_1 indicada al llistat anterior de les diferents classes de funcions inclou el valor de la constant d'equilibri de la reacció d'obtenció d'MTBE. El valor d'aquesta constant, expressada en activitats, ha estat calculat en funció de la temperatura a partir de l'equació següent (Izquierdo et al., 1992):

$$\ln K = 1144.8 - \frac{14633.7}{T} - 232.76 \ln T + 1.0656 T - 1.0774 \cdot 10^{-3} T^2 + 5.3056 \cdot 10^{-7} T^3$$

Donat que el sistema estudiat no es comporta idealment (cf. apartats 1.3.1 i 1.3.2.3) i per coherència amb la constant d'equilibri de la reacció, en les equacions cinètiques la composició de les diferents espècies s'expressa en activitats, valors que han estat obtinguts mitjançant el mètode UNIFAC (cf. apartat 7.1.3).

4.3.3 ANÀLISI DELS MODELS LHHW

L'aplicació, segons el formalisme LHHW, de les hipòtesis d'adsorció per a cadascun dels compostos (isobutè, metanol i MTBE), indicades a l'apartat 4.3.2.3, i d'etapa controlant han originat 415 models diferents amb les corresponents equacions cinètiques. Aquests són els indicats a l'apartat 7.5.2.

4.3.3.1 Models LHHW l'ajust dels quals convergeix

Les equacions cinètiques esmentades s'han ajustat a les dades experimentals. L'ajust s'ha realitzat per mínims quadrats no lineals (mètode Box-Kanemasu, cf. apartat 7.4.2). Dels 415 models proposats, han convergit 93 en menys de 2000 iteracions. Aquests són els indicats a continuació (la nomenclatura d'aquest models s'explica a l'apartat 7.5.1):

0001E, 0002E, 0003E, 0010S, 0011S, 0012S, 0013E, 0020S,
 0021S, 0021E, 0022S, 0023E, 0030S, 0031S, 0032S, 0033E,
 0100S, 0101S, 0102S, 0103S, 0103E, 0110I, 0110A, 0113A,
 0113S, 0120I, 0120A, 0122I, 0123A, 0130I, 0130A, 0131I,
 0131A, 0200S, 0201S, 0202S, 0203S, 0203E, 0210I, 0210A,
 0212I, 0213S, 0220I, 0220A, 0223A, 0230I, 0231S, 0232I,
 0232S, 0233S, 0300S, 0301S, 0302S, 0303S, 0310A, 0310S,
 0312S, 0320A, 0320S, 0323A, 0323S, 0330I, 0330A, 0331A,
 0332A, 0332S, 0333A, 0333S, 1000S, 1001S, 1001E, 1002S,
 1002E, 1003E, 1010A, 1010S, 1020A, 1020S, 1030A, 1100I,
 1100S, 1102I, 1102S, 1130A, 1200I, 1200S, 1201S, 1202S,
 1210A, 1220A, 1230A, 1233S, 1320A.

Els valors dels paràmetres d'aquests models, així com llur error standard associat, s'indiquen als apartats 7.5.2.3 i 7.5.2.4, respectivament.

4.3.3.2 Discriminació de models per criteris matemàtics

Els valors obtinguts dels ajustos permeten seleccionar els models que descriuen correctament les dades experimentals. Aquesta selecció s'ha realitzat, en primer terme, basant-se en criteris matemàtics.

i) Anàlisi de la suma quadràtica

La suma quadràtica és una mesura global de la desviació existent entre els punts experimentals i els calculats a partir de l'equació ajustada. En particular, en aquest treball les equacions cinètiques han estat ajustades a les dades obtingudes al laboratori amb el criteri d'una menor suma quadràtica ponderada (SQP) definida com

$$SQP = \sum_{i=1}^n \omega_i (r_i - \hat{r}_i)^2$$

on, per al punt i , r_i i \hat{r}_i són els valors experimental i calculat de la velocitat de reacció i ω_i n'és el factor de ponderació. En particular, s'ha escollit $\omega_i = 1 / r_i^2$ a partir de les conclusions extretes de l'anàlisi de la variança dels punts experimentals (cf. apartat 4.2.2).

S'ha representat la suma quadràtica ponderada (SQP) dels models que han convergit, ordenats en valors creixents. N'ha resultat la representació gràfica que es presenta a la figura 4.3-1. En ella s'observa que al voltant d'un valor de la SQP igual a 8, aquesta augmenta bruscament. Tenint en compte que el millor model ha de presentar una suma quadràtica petita i que la menor SQP obtinguda és 2.98 (model 0231S) hom pot pensar que el valor corresponent per al millor model és d'aquest ordre. Per això, s'han considerat els models, l'ajust dels quals presenta una suma quadràtica ponderada menor que 8. Així, en resulten els següents 53 models:

0010S, 0011S, 0012S, 0013E, 0020S, 0021S, 0021E, 0022S,
 0023E, 0030S, 0031S, 0032S, 0033E, 0110I, 0113S, 0120I,
 0122I, 0130I, 0131I, 0203E, 0210I, 0212I, 0213S, 0220I,
 0230I, 0231S, 0232I, 0232S, 0233S, 0310S, 0312S, 0320S,
 0323S, 0330I, 0332S, 0333S, 1000S, 1001S, 1001E, 1002S,
 1002E, 1003E, 1010S, 1020S, 1100I, 1100S, 1102I, 1102S,

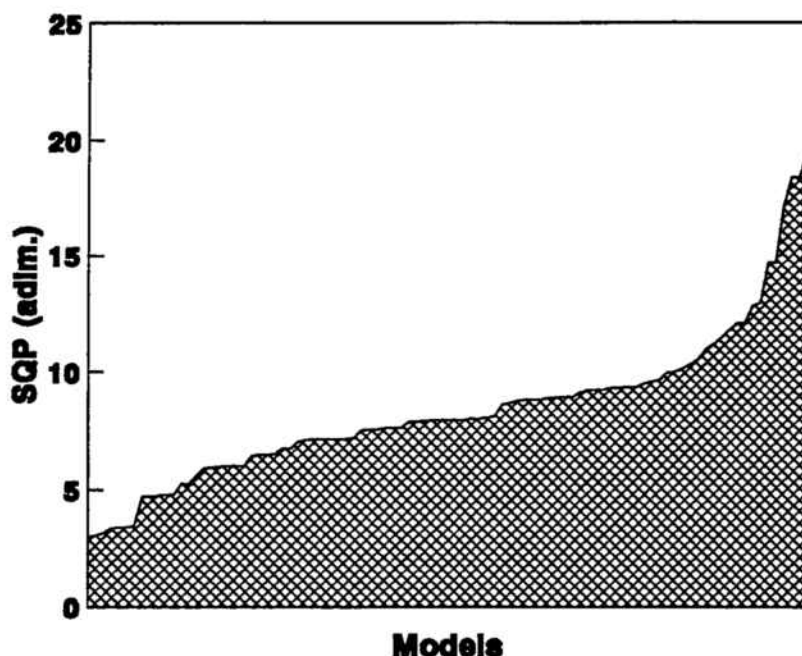


Fig. 4.3-1: Valors de la suma quadràtica ponderada, ordenats en ordre creixent, dels models LHHW que han convergit

1200I, 1200S, 1201S, 1202S, 1233S.

ii) Anàlisi dels residus

Un ajust satisfactori ha de presentar una distribució aleatòria dels residus en representar-los en front del valor calculat de la velocitat de reacció i de cadascuna de les variables independents incloses en l'equació cinètica. Una classificació òbvia que hom pot realitzar és distingir entre els models que presenten una distribució aleatòria dels residus i els que no.

ii.1) *Residus en front l'estimat de la velocitat de reacció*

Per a comprovar l'aleatoreïtat del residus en front la velocitat de reacció, cal representar-los en front del valor calculat de la velocitat \hat{r} i no pas en front del valor experimental, ja que generalment aquests residus estan correlacionats amb r , però no pas \hat{r} (Draper i Smith, 1981). Donada la particularitat de que la funció objectiu a minimitzar ha estat la suma quadràtica ponderada, el que cal representar és, doncs, els residus (e_i/r_i) , on el quocient correspon a l'arrel quadrada de la ponderació. De la visualització d'aquests residus ponderats hom selecciona el conjunt d'equacions que presenten una distribució aproximadament aleatòria. El que en resulta és:

- Models que presenten disposició aproximadament aleatòria dels residus:

0031S, 0113S, 0213S, 0231S, 0232S, 0233S, 0312S, 0330I, 0333S.

- Tendència dels residus de la resta de models:

Per a la resta dels models considerats, els residus d'experiments realitzats alimentant-hi la mateixa mescla MeOH-MTBE tendeixen a augmentar en augmentar la velocitat de reacció calculada. Com exemple d'aquests models, a la figura 4.3-2 es presenten els residus corresponents a l'ajust del model 0021S.

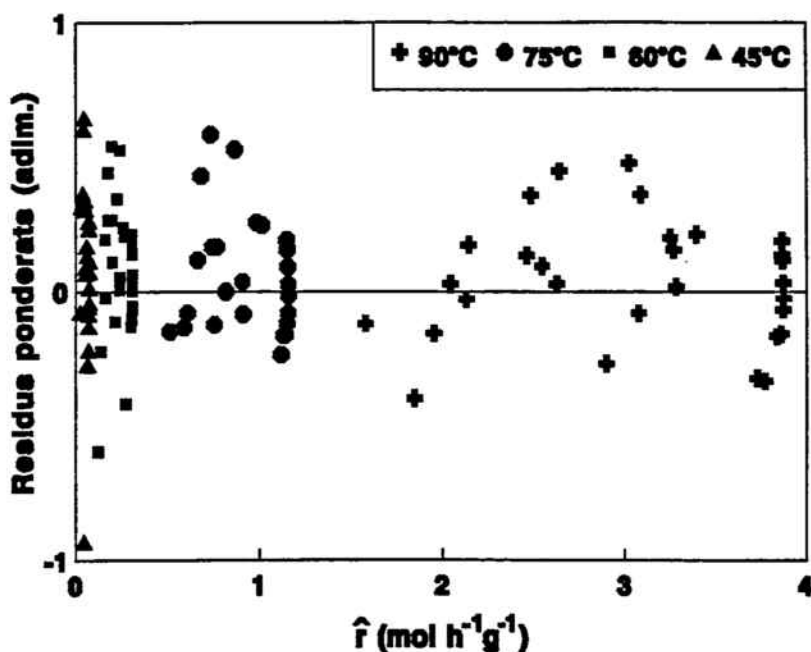


Fig.4.3-2: Residus ponderats en front del valor calculat de la velocitat de reacció del model 0021S

ii.2) Residus en front les variables independents

Els residus ponderats han estat representats en front de les variables independents (a_1 , a_A , a_E , T) incloses en cada model considerat. Òbviament, no hi són representats els corresponents residus en front d'una variable independent no inclosa en el model, ja que no és procedent si el model és el correcte.

A.- Residus en front a_T :

- Models que presenten disposició aproximadament aleatòria dels residus:

0231S, 0232S, 0233S, 1233S.

- Tendència dels residus de la resta de models en què apareix a_T :

En general per a tots ells, respecte les velocitats mesurades amb MTBE a l'alimentació hom hi observa un biaix tal que el valor dels residus augmenta a mida que ho fa l'activitat de l'isobutè. En el cas d'absència d'èter a l'alimentació del reactor, els residus se situen sobre una corba que envolta l'eix d'abscisses. Un exemple es pot veure a la figura 4.3-3, corresponent als residus del model 0310S.

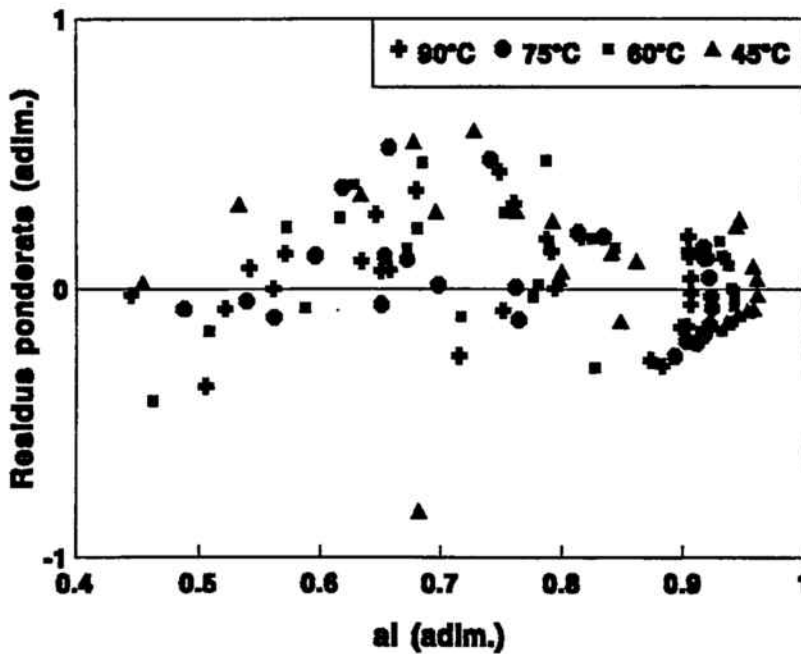


Fig.4.3-3: Residus ponderats en front del valor de l'activitat de l'isobutè corresponents al model 0310S

B.- Residus en front a_A :

- Models que presenten disposició aproximadament aleatòria dels residus:

Cap de les representacions corresponents als models que inclouen l'activitat del metanol en llur equació cinètica mostra una disposició aleatòria dels residus.

- Tendència dels residus del models on apareix a_A :

En general, els residus són majoritàriament positius per a valors baixos de l'activitat de l'alcohol, mentre que per a valors alts es distribueixen envoltant l'eix d'abscisses. L'exemple corresponent al model 0031S es presenta a la figura 4.3-4.

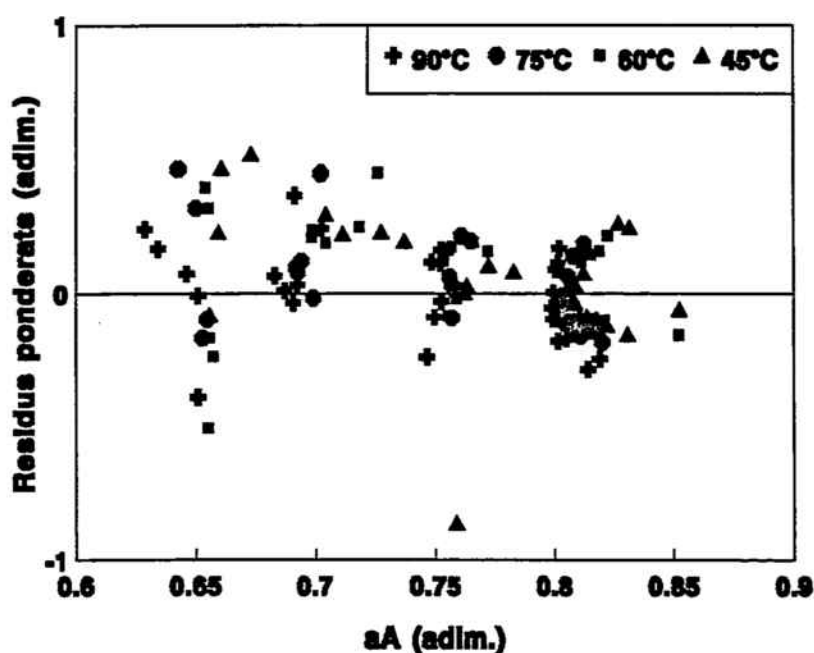


Fig.4.3-4: Residus ponderats en front del valor de l'activitat del metanol corresponents al model 0031S

C.- Residus en front a_E :

- Models que presenten disposició aproximadament aleatòria dels residus:

1233S.

-Tendència de residus de la resta de models en què apareix a_E :

Prescindint dels punts pels quals $a_E = 0$, els residus formen un núvol de punts situat

majoritàriament per sobre de l'eix d'abscisses. A tall d'exemple, a la figura 4.3-5 es representen els residus del model 0032S.

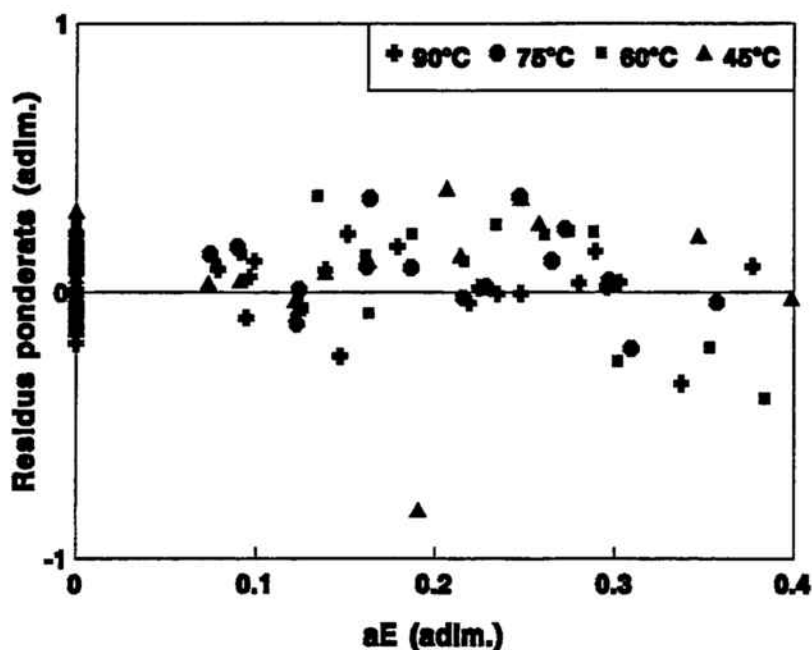


Fig.4.3-5: Residus ponderats en front del valor de l'activitat de l'MTBE corresponents al model 0032S

D.- Residus en front $1/T - 1/\bar{T}$:

- Models que presenten disposició aproximadament aleatòria dels residus:

0231S.

-Tendència de residus de la resta de models:

En general, per a les temperatures intermèdies els residus són més positius que no pas els de les temperatures extremes, com es pot veure a la figura 4.3-6, corresponent al model 0022S.

4.3.3.3 Discriminació de models per criteris físico-químics

De les anàlisis anteriors es desprèn que cap dels models descriu correctament la

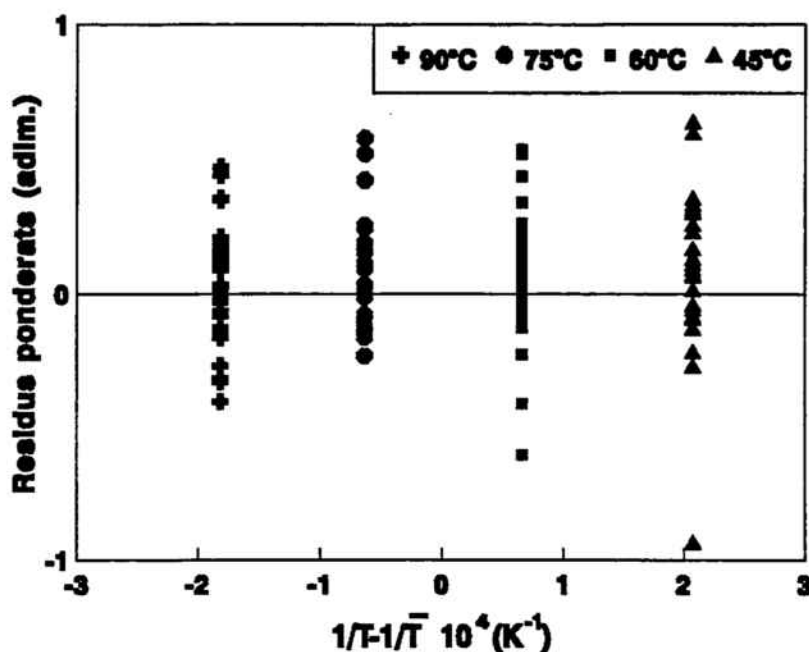


Fig.4.3-6: Residus ponderats en front del valor de l'activitat de $(1/T - 1/\bar{T})$ corresponents al model 0022S

cinètica de la reacció per a tot l'interval de treball de temperatura i composicions, ja que tots ells semblen contradir els requisits bàsics que han de complir els residus.

Els models tipus LHHW analitzats han estat obtinguts sistemàticament a partir de totes les combinacions dels tipus d'adsorció de les espècies, considerats com els tipus possibles, així com de totes les etapes limitants. Per tant, la no-obtenció d'un model satisfactori no és atribuïble a que el model correcte no estigui inclòs entre els models estudiats. El següent pas és, doncs, considerar per als models proposats modificacions basades en la interacció entre el sistema de reacció i el catalitzador.

4.3.4 CORRECCIÓ EMPÍRICA DELS MODELS LHHW

Els resultats dels ajustos considerant-hi el formalisme LHHW indiquen la necessitat de la reformulació dels models, ja que cap d'ells s'ajusta satisfactòriament a les dades experimentals. La discrepància entre les dades experimentals i els predits per les equacions cinètiques pot ser deguda a l'incompliment d'alguna de les assumpcions bàsiques del formalisme LHHW, que són:

- i) tots els centres actius presenten la mateixa activitat,
- ii) no hi ha interacció entre les molècules que s'hi adsorbeixen ni amb el medi que les envolta,
- iii) hi té lloc el mateix mecanisme de reacció en qualsevol punt del catalitzador, i
- iv) l'activitat catalítica no depèn ni de l'entorn dels centres actius, ni de la concentració de centres àcids, ni de la composició del líquid.

El biaix dels residus assenyala que en els models considerats cal incloure alguna variable no contemplada fins ara. En principi, la natura d'aquesta variable no pot ser de tipus composició de la mescla reaccionant, donat que ja estan incloses en els models en forma d'activitats.

4.3.4.1 Anàlisi de les característiques del sistema de reacció

En estudis cinètics recents sobre la reacció de síntesi d'MTBE, Panneman i Beenackers (1995) conclouen que

- i) l'acidesa del protó varia a l'interior de la partícula de resina,
- ii) la cinètica depèn de la microestructura del catalitzador,
- iii) l'activitat catalítica i la constant cinètica depenen de l'entorn, nombre de grups àcids i composició del líquid.

Cal suposar-hi, doncs, l'existència d'una forta interacció entre la resina i la fase fluïda. Per a esbrinar la natura d'aquesta interacció, cal recordar que el catalitzador és una resina sulfònica amb matriu d'estirè-divinilbenzè. La matriu està formada per cadenes polimèriques amb un cert grau de reticulació i sobre l'esquelet se situen els grups sulfònics. La resina no és rígida, sinó que manifesta un cert grau d'inflament que depèn del medi en què es troba immersa. La fase líquida, on es troben els reactius i productes, està en contacte directe amb la resina. Depenent de la seva composició, la seva natura físico-química pot variar profundament degut a la natura força diferent dels seus components, especialment en el que fa referència a llur polaritat.

És per això que hom pot atribuir a les interaccions entre el catalitzador i la fase líquida, en funció de la seva composició, la divergència entre els resultats experimentals i els predits. Hom pot distingir-hi dos tipus diferents d'interaccions, depenent de la porció de catalitzador considerada:

- i) *Matriu polimèrica*: Donada la seva natura, la matriu tindrà més afinitat per una fase líquida rica en olefina. Com a conseqüència, una major quantitat d'isobutè en la mescla pot permetre una certa permeació dels seus components cap a l'interior de l'esquelet reticulat des de la superfície interna dels porus del catalitzador.
- ii) *Grups sulfònics*: Els grups sulfònics tenen caràcter àcid. Una fase líquida rica en alcohol té una major polaritat, pel que pot trencar els ponts d'hidrogen existents entre els grups sulfònics i pot arribar a provocar-hi la dissociació dels protons. Conseqüentment, en excés d'alcohol l'estructura de la resina esdevé més oberta, permetent l'accessibilitat dels reactius a centres actius que inicialment no hi estaven a l'abast. En principi, cal esperar que això es reflecteixi en un augment de la velocitat de la reacció. En el sistema IB-MeOH-MTBE, no obstant, l'activitat catalítica es veu disminuïda perquè amb la desassociació dels grups sulfònics hi augmenta la distància entre els centres actius. Al contrari, quan hi ha un excés d'isobutè, la desassociació dels grups sulfònics es dona en una menor extensió, podent, fins i tot, esdevenir-hi menyspreable. Així, la distància entre els centres actius disminueix i, el que és més important, hi augmenta considerablement la probabilitat de trobar els conjunts de centres actius necessaris per a la reacció.

Aquest raonament justifica la tendència dels residus dels models LHHW ajustats en funció de la relació molar isobutè/metanol. A la figura 4.3-7 se'n representen els residus ponderats del model 0113S. Les representacions corresponents a la resta de models considerats són totalment anàlogues. S'hi observa que els residus, calculats com $(1 - \frac{r_i}{r_j})$, són positius quan $R_{VA} > 1$ (excés estequiomètric d'isobutè) i negatius quan el valor de R_{VA} és petit (excés estequiomètric de metanol).

Dels dos tipus d'interaccions indicats, la que en principi té un efecte més important en la reacció d'obtenció d'MTBE és la que es dona entre la mescla líquida i els grups sulfònics. És per això que Panneman i Beenackers (1995) resolen la dependència de l'activitat catalítica amb el medi dient que la constant cinètica no és únicament funció de la temperatura, sinó que també varia amb l'activitat dels components del medi en què es troba la resina. Això, però, indica que aquella constant no és una constant cinètica intrínseca.

Per tant, cal pensar en modificar els models cinètics incloent-hi un terme relacionat amb la interacció entre la mescla de reacció i les partícules de catalitzador i/o els grups sulfònics. El problema que es planteja és la manera de quantificar aquesta afinitat i la forma

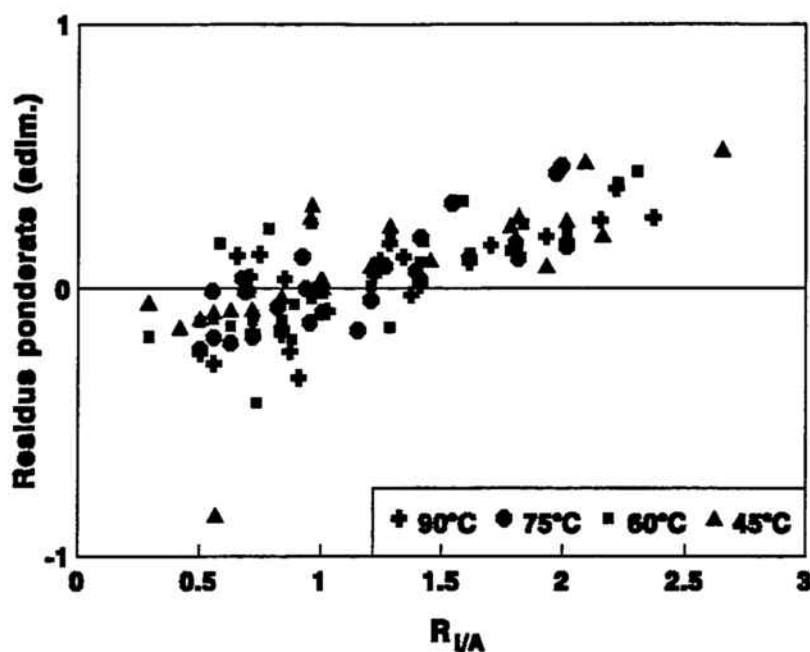


Fig.4.3-7: Residus ponderats en front de la relació molar IB/MeOH de la mescla de reacció corresponents al model LHHW 0113S

d'incloure-la en els models cinètics. Per això s'han considerat tres maneres d'estimar l'efecte dels canvis estructurals i d'activitat de les resines en funció del medi: la polaritat de la mescla de reacció, la funció d'acidesa de Hammett i el paràmetre de solubilitat de Hildebrand.

i) Polaritat del medi

Aquest és un paràmetre que podria ser útil per a correlacionar la velocitat de reacció amb la interacció entre els grups sulfònics i la fase líquida. La polaritat del medi es correspon amb la capacitat de solvatació dels protons de la resina per part de la mescla de reacció. La caracterització d'un solvent en termes de polaritat, però, no està unívocament definida. És a dir, com a polaritat d'un solvent hom pot entendre diferents conceptes (Reichardt, 1988):

- el moment dipolar permanent d'un compost,
- la seva constant dielèctrica,
- la suma de totes les propietats moleculars responsables de totes les forces d'interacció entre el solvent i el solut.

A l'ambigüetat anterior s'afegeix el problema de que el medi de reacció de l'estudi

present és una mescla, el que requereix la quantificació de la polaritat promig de la fase líquida.

ii) Funció d'acidesa de Hammett

Si hom hi considera únicament l'acidesa dels grups sulfònics, caldria quantificar-la en funció del medi. Alguns autors que han realitzat estudis cinètics de reaccions catalitzades per resines sulfòniques macroporoses (Buttersack et al., 1986a i 1986b; López et al., 1987; Panneman i Beenackers, 1995) recolzen l'ús de la funció d'acidesa de Hammett. Aquesta funció, que té el seu origen en la catàlisi homogènia, determina l'acidesa en termes d'acidesa efectiva i s'aplica principalment a solucions concentrades d'àcid i a medis no aquosos.

La quantificació de la funció de Hammett és força complexa, i requereix un seguit de dades no disponibles en la literatura sobre el sistema IB-MeOH-MTBE en contacte amb la resina K2631, ja que es basa en valors obtinguts experimentalment. En particular, hom disposa de la funció de Hammett per a la resina Amberlyst-15 en medis alcoholics (metanol i etanol) (Rys i Steinegger, 1979). S'hi observa que el valor de la funció de Hammett (H) varia força, per a una mateixa base, en funció del medi en què es troba la resina ($-2.5 \leq H \leq -0.69$), de la composició d'una mescla binària (per a mescles etanol/aigua $-2.18 \leq H \leq -0.25$) i, en menor extensió, de la base emprada ($-1.81 \leq H \leq -1.72$). No ha estat possible, però, trobar estudis realitzats per a la resina K2631 en cap medi.

iii) Paràmetre de solubilitat de la mescla de reacció

De forma intuïtiva, hom pot pensar en la interacció entre la resina i el medi que l'envolta com un procés de solubilització de la resina en aquell medi governat per l'afinitat entre els dos constituents del sistema. La resina es trobaria més *solubilitzada* en el medi com més gran seria l'afinitat entre ambdós. Sota aquest punt de vista, la quantificació de l'afinitat podria dur-se a terme mitjançant l'estimació del poder solvent de la mescla de reacció sobre la resina, quantificada pel paràmetre de solubilitat de Hildebrand (δ).

Un bon solvent per un no-electròlit es caracteritza per tenir un valor del paràmetre de solubilitat proper al del solut (Reichardt, 1988; Roire, 1988). No obstant, l'aplicació del paràmetre de solubilitat no es restringeix només a la solubilitat en sí, sinó que també es pot emprar per a correlacionar un gran ventall de propietats físiques i químiques. Per això, aquest paràmetre també és anomenat *paràmetre de cohesió* (Reichardt, 1988).

En un sistema solvent-solut la solubilitat i la reactivitat sovint estan relacionades, de forma que les forces intermoleculars entre les molècules de solvent influeixen en la velocitat de reacció (Reichardt, 1988). La solubilitat mútua dels components depèn de la pressió de cohesió, o densitat d'energia cohesiva, que caracteritza l'energia associada amb totes les interaccions moleculars solvent-solvent en un mol de solvent. El paràmetre de solubilitat δ es calcula com l'arrel quadrada de la pressió de cohesió, valor que està correlacionat amb el comportament en la solubilitat de no-electròlits:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta U_v}{\bar{V}_d}} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - R T}{\bar{V}_d}}$$

on \bar{V}_d és el volum molar del dissolvent, ΔU_v i ΔH_v són, respectivament, l'energia interna i entalpia molar de vaporització del líquid pur a la temperatura T i R és la constant universal dels gasos.

De forma qualitativa, l'accessibilitat d'interacció d'una resina sulfònica d'estirè-divinilbenzè augmenta amb el valor del paràmetre de solubilitat del solvent en què es troba (Buttersack, 1989). Per altra banda, la velocitat de reacció depèn del nombre de centres actius accessibles. Si aquest nombre varia amb el paràmetre de solubilitat del medi, cal pensar la inclusió d'una funció de δ en l'equació cinètica.

Finalment, cal assenyalar-hi que el paràmetre de solubilitat està relacionat d'alguna manera amb la polaritat (Reichardt, 1988). Així, l'ús del paràmetre de solubilitat inclou implícitament en l'equació cinètica l'efecte solvatant del medi de reacció sobre els protons àcids dels centres actius ancorats a la resina. De fet, el paràmetre de solubilitat correspon a la contribució individual de tres components: les forces de dispersió, les forces dipol-dipol i les forces d'enllaç per pont d'hidrogen (Hansen, 1969; Hansen i Beerbower, 1971). Per tant, δ inclou el conjunt de les diferents interaccions que poden tenir lloc entre espècies químiques i no només l'acidesa, com era el cas de la funció de Hammett.

4.3.4.2 Correlació entre els residus dels models LHHW i el paràmetre de solubilitat

Per tal de comprovar si el paràmetre de solubilitat de la mescla de reacció (δ_m) ha de ser inclòs en els models cinètics, han estat representats els residus dels models anteriorment proposats en front de δ_m , calculat segons s'indica a l'apartat 7.1.2. L'únic ajust que presenta una distribució aleatòria dels residus és el model 1233S. La representació corresponent es

mostra a la figura 4.3-8.

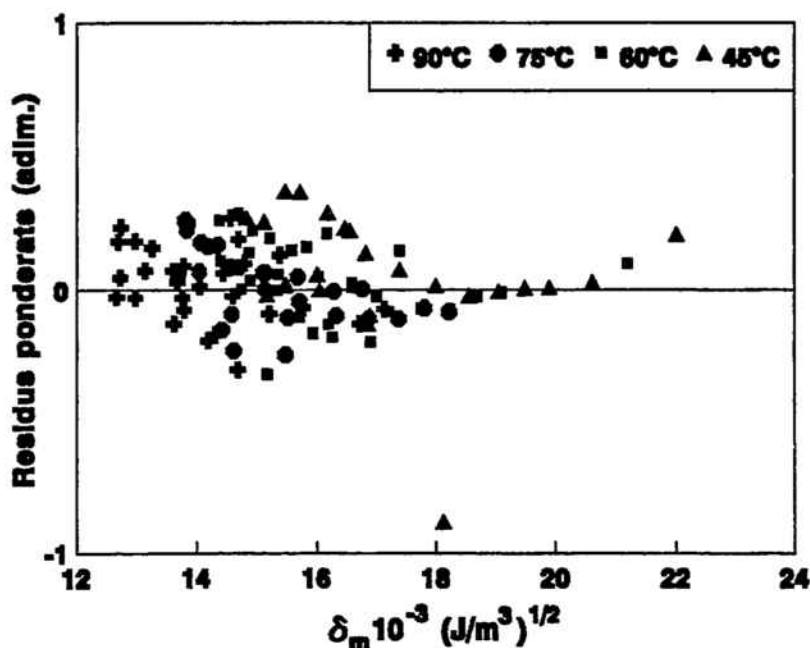


Fig.4.3-8: Residus ponderats en front del valor del paràmetre de solubilitat de la mescla líquida corresponents al model 1233S

Els residus de la resta de models presenten un biaix descendent a mida que augmenta el valor del paràmetre de solubilitat. Així, l'estimació dels valors de la velocitat de reacció inclou un error per excés quan el medi de reacció és menys polar i per defecte en el cas contrari. A la figura 4.3-9 estan representats els residus del model 0021S. Hi destaca la similitud amb la representació anterior dels residus per al model 1233S (figura 4.3-8).

Conseqüentment, degut a l'existència pràcticament general de biaixos en els residus al representar-los en front del paràmetre de solubilitat, hom pot considerar que en els models cinètics caldria incloure δ_m o una funció que l'incorpori. El problema que es planteja és de quina forma cal introduir el paràmetre de solubilitat en l'equació cinètica, ja que en la literatura no s'han trobat treballs que incloguin aquest paràmetre en les equacions cinètiques.

A l'estudi present s'ha optat per aprofundir en les idees de Widdecke (1988), que argumenta que hom pot desdoblar en dos factors la velocitat d'una reacció catalitzada per resines sulfòniques d'estirè-divinilbenzè

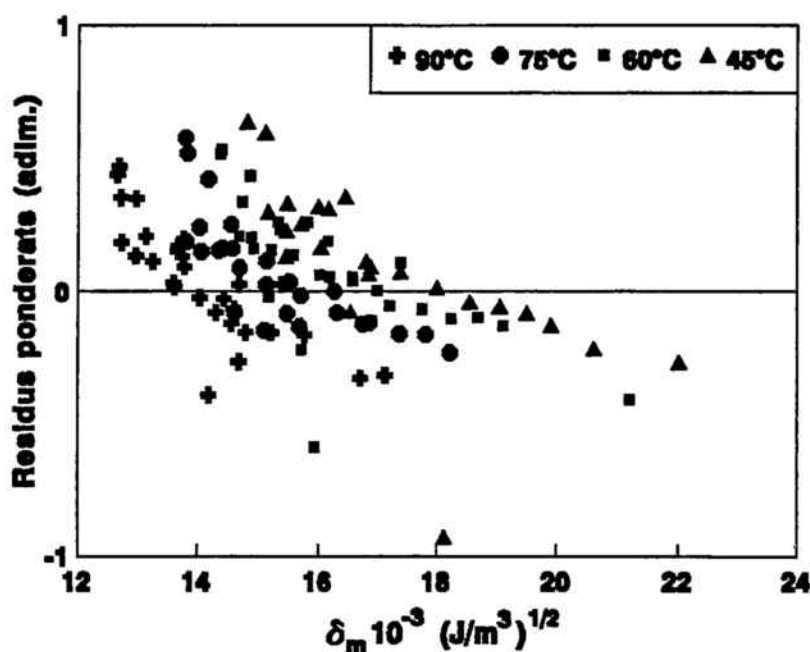


Fig.4.3-9: Residus ponderats en front del valor del paràmetre de solubilitat de la mescla de reacció corresponents al model 0021S

$$r = (\text{activitat}) = (\text{acidesa}) (\text{accessibilitat})$$

L'acidesa seria funció de característiques de la resina (tipus i nombre de centres actius, grau de reticulació) i del medi de reacció. L'accessibilitat estaria relacionada amb la solubilitat i difusivitat de les espècies implicades en la reacció dintre de la resina. Generalment, l'accessibilitat depèn del grau de reticulació, tamany de partícula, porositat i medi de reacció.

Aquesta forma d'enfocar el problema és un reconeixement explícit de la influència que el medi de reacció té sobre la cinètica de la reacció. Els problemes que es presenten són la caracterització quantitativa d'aquell medi i la seva inclusió en l'equació cinètica. En aquest context, sembla coherent l'ús del paràmetre de solubilitat en l'equació cinètica. Una forma addient d'introduir el paràmetre de solubilitat en l'equació cinètica seria considerar que la constant de velocitat pot desglossar-se en un producte d'una constant intrínseca que no depèn del medi i d'un factor que depèn de l'accessibilitat i activitat dels centres actius en funció de la composició de la fase líquida. Aquest factor seria una funció de δ_m .

Per tal de veure la influència del paràmetre de solubilitat en la distribució de residus, s'ha optat, en un primer pas, per modificar els models cinètics mitjançant una correcció empírica. D'aquesta manera es pretén veure si la inclusió de δ_m suposa una millora en els ajustos matemàtics.

4.3.4.3 Anàlisi dels models LHHW modificats pel factor $1/\delta_m$

Segons l'anàlisi dels residus de l'apartat 4.3.3.2 no s'ha trobat cap model que s'ajusti satisfactòriament a les dades experimentals. Així s'ha optat per assajar-hi modificacions empíriques per a millorar-ne l'ajust. Com s'indica a l'apartat anterior, la major part dels ajustos indiquen l'existència d'un error per defecte en el càlcul de la velocitat de reacció per a valors baixos del paràmetre de solubilitat de la mescla de reacció i d'un error per excés quan δ_m presenta valors alts.

Tal i com s'ha indicat anteriorment, la constant cinètica s'ha desdoblada en dos factors, un la constant cinètica intrínseca i l'altre un factor que seria funció del paràmetre de solubilitat. Com que els valors experimentals són majors que els calculats quan δ_m és petita, i menors quan δ_m és elevada, s'ha analitzat una modificació empírica en la que el factor $1/\delta_m$ formi part de l'equació cinètica.

En la fase present de l'estudi s'han considerat la totalitat dels models analitzats a l'apartat 4.3.3. La diferència de les equacions cinètiques corresponents és la inclusió del factor $1/\delta_m$. Així, si, per a un determinat model, $f(a_I, a_A, a_E, T)$ és l'equació cinètica segons la teoria de LHHW, la funció modificada passa a ser

$$g(a_I, a_A, a_E, T, \delta_m) = \frac{1}{\delta_m} f(a_I, a_A, a_E, T)$$

Un cop ajustats tots els models modificats, s'han representat els residus corresponents en front de la velocitat de reacció calculada i de les variables independents. Com a resultat, totes les representacions corresponents a diferents models presenten una distribució aproximadament aleatòria dels residus. Això indica que algun dels models podria esdevenir adequat amb la inclusió d'aquell factor.

4.3.5 CORRECCIÓ FÍSICO-QUÍMICA DELS MODELS LHHW

Donat que l'objectiu del treball present és esbrinar el possible mecanisme de la reacció a través de l'equació cinètica, s'ha buscat una funció que presenti una forma similar a $1/\delta_m$ en l'interval dels valors de δ_m en les condicions experimentals i que tingui implicacions mecanístiques.

4.3.5.1 Inclusió de δ_m en l'equació cinètica

Hildebrand i Scatchard varen proposar la següent expressió per a quantificar l'activitat d'un solut no-electrolit i dissolt en un solvent s , referit a l'estat standard del solut líquid pur (Reichardt, 1988):

$$R T \ln f_i = \bar{V}_i \phi_s^2 \left(\sqrt{\frac{\Delta U_{v,i}}{\bar{V}_i}} - \sqrt{\frac{\Delta U_{v,s}}{\bar{V}_s}} \right)^2 = \bar{V}_i \phi_s^2 (\delta_i - \delta_s)^2$$

on \bar{V}_i és el volum molar del solut i com a líquid pur, $\Delta U_{v,i}$ és l'energia interna molar de vaporització del solut com a líquid pur, \bar{V}_s i $\Delta U_{v,s}$ són les mateixes propietats per al solvent s , ϕ_s és la fracció en volum del solvent s i δ_i i δ_s són els paràmetres de solubilitat del solut i i del solvent, respectivament.

En base a l'analogia entre el procés de solubilitat i el procés de mescla entre la fase líquida de reacció i la resina, hom pot considerar una funció semblant que indiqui quina és l'afinitat, per tant, l'activitat del sistema mescla líquida-resina en termes dels corresponents paràmetres de solubilitat. Així, doncs, aquesta funció anàloga a l'anterior podria ser

$$\Psi = \exp \left\{ \frac{\bar{V}_m \phi_p^2}{R T} (\delta_m - \delta_p)^2 \right\}$$

essent-hi \bar{V}_m el volum molar mig de la mescla líquida, δ_m el seu paràmetre de solubilitat i ϕ_p i δ_p , respectivament, la fracció en volum i el paràmetre de solubilitat del polímer o resina. En el cas particular de la resina emprada en el present estudi (Bayer K2631), el fabricant especifica una porositat del 50%. Aquest valor correspon a la fracció en volum que ocupa l'esquelet de la resina, pel que $\phi_p = 0.5$. L'estructura de la resina, i per tant la porositat, pot variar amb la composició del medi. No obstant, per simplificació dels càlculs i per no haver-se trobat dades en la literatura sobre la porositat de la resina en diferents medis, s'ha utilitzat

aquell valor de la porositat com un valor mig.

La similitud d'aquesta funció amb la funció $1/\delta_m$ ha estat comprovada representant-les en front de δ_m . En el cas de la funció exponencial, els valors de composició i temperatura emprats han estat els valors mitjos experimentals ($x_I = 0.456$, $x_A = 0.429$, $x_E = 0.115$, $T = 67.5^\circ\text{C}$) amb els que s'ha estimat \bar{V}_m . Amb els valors anteriors i el valor estimat del producte de solubilitat de la resina (cf. apartat 7.1.2), igual a $22.73 \cdot 10^3 \text{ (J/m}^3\text{)}^{1/2}$ s'ha calculat Ψ . A la figura 4.3-10 és palesa la similitud de la representació d'ambdues funcions.

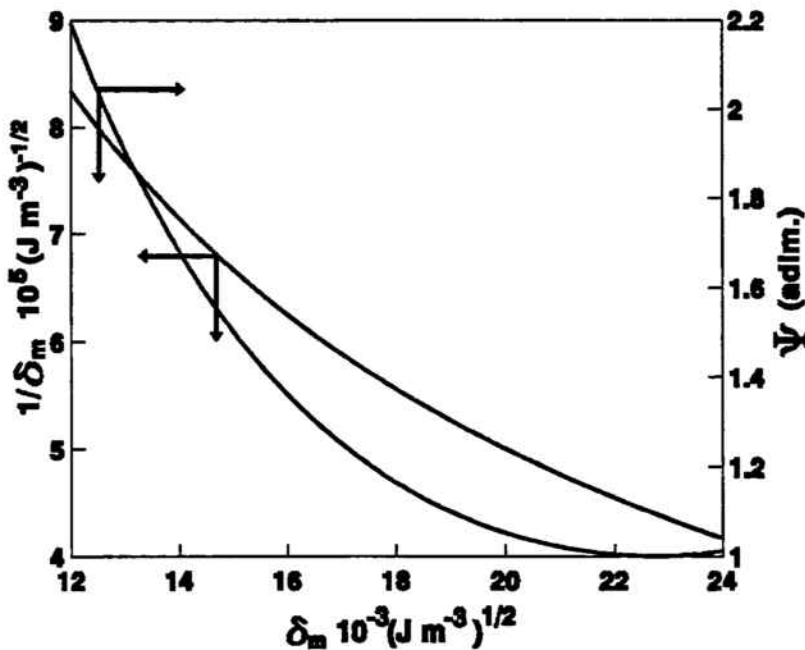


Fig.4.3-10: Comparació gràfica de les funcions $1/\delta_m$ i Ψ en funció del valor del paràmetre de solubilitat de la mescla de reacció

En virtut de les consideracions indicades, un model que segons el formalisme de LHHW sigui de la forma

$$r = k(T) f(a_I, a_A, a_E, T)$$

esdevé, amb la modificació indicada anteriorment,

$$r = \Psi k(T) f(a_I, a_A, a_E, T) =$$

$$= \exp \left\{ \frac{\bar{V}_m \phi_m^2}{R T} (\delta_m - \delta_p)^2 \right\} k(T) f(a_I, a_A, a_E, T)$$

Aquests són, doncs, els models que han estat ajustats en el següent pas de l'anàlisi cinètica. A la pràctica, a excepció del valor de δ_p , totes les variables que componen el factor Ψ han estat calculades a partir de les condicions del sistema de reacció. Conseqüentment, la inclusió del factor Ψ en l'equació cinètica suposa la introducció d'un paràmetre més a ajustar, que és δ_p .

Al llarg d'aquest treball, els models obtinguts segons el formalisme LHHW, l'equació cinètica dels quals ve modificada per la inclusió del factor Ψ s'anomenen com *models LHHW- Ψ* .

4.3.5.2 Models LHHW- Ψ , l'ajust dels quals convergeix

Els models considerats són els que s'indiquen a l'apartat 7.5.2. L'ajust s'ha realitzat segons el procediment indicat a l'apartat 7.4.2. Del total dels 415 models proposats, n'han convergit en menys de 2000 iteracions els 127 indicats a continuació (la nomenclatura d'aquest models s'explica a l'apartat 7.5.1).

0001E, 0002E, 0003E, 0010S, 0011S, 0012S, 0013E, 0020S,
 0021S, 0022S, 0023E, 0030S, 0031S, 0032S, 0100S, 0101S,
 0102S, 0103S, 0103E, 0110I, 0110A, 0111S, 0112S, 0113A,
 0113S, 0120I, 0120A, 0121S, 0122I, 0122S, 0123A, 0123S,
 0130I, 0130A, 0131A, 0131S, 0132A, 0132S, 0133A, 0133S,
 0200S, 0201S, 0202S, 0203S, 0203E, 0210I, 0210A, 0211A,
 0211S, 0212I, 0212S, 0213S, 0220I, 0220A, 0221S, 0222S,
 0223A, 0223S, 0230I, 0231S, 0232I, 0232S, 0233I, 0233S,
 0300S, 0301S, 0302S, 0303S, 0310A, 0310S, 0312S, 0320A,
 0320S, 0321S, 0322A, 0322S, 0323S, 0330A, 0331A, 0331S,
 0332A, 0332S, 0333A, 0333S, 1000S, 1001S, 1002S, 1003E,
 1010A, 1012S, 1020A, 1020S, 1030A, 1031A, 1032A, 1032S,
 1033A, 1100I, 1103E, 1111I, 1120I, 1120A, 1121I, 1122I,
 1123A, 1130I, 1132A, 1200I, 1210I, 1210A, 1212I, 1213S,
 1220I, 1220A, 1222S, 1223A, 1230I, 1231A, 1232I, 1232A,

1233S, 1300S, 1310A, 1320A, 1323A, 1331A, 1332A.

Els valors del paràmetres obtinguts per a cada model, així com llur error standard associat, s'indiquen als apartats 7.5.2.5 i 7.5.2.6, respectivament.

Anàlogament a com s'ha procedit en l'estudi dels models obtinguts a partir de l'aplicació del formulisme de LHHW (apartat 4.3.3), s'hi apliquen dos tipus de criteris per a seleccionar-ne el millor model: matemàtics i físico-químics.

4.3.5.3 Discriminació de models per criteris matemàtics

La consideració del factor Ψ en l'equació cinètica elimina en quasi tots els models cinètics anteriors el biaix que s'observava a la figura 4.3.7. Això indica que els models considerats poden descriure satisfactòriament la cinètica de la reacció. A la figura 4.3-11 es representen, com exemple, els residus en front de $R_{I/A}$ per al model LHHW- Ψ 0113S. Per comparació amb la representació anàloga per al model LHHW 0113S (figura 4.3-7) s'observa l'eliminació del biaix indicat.

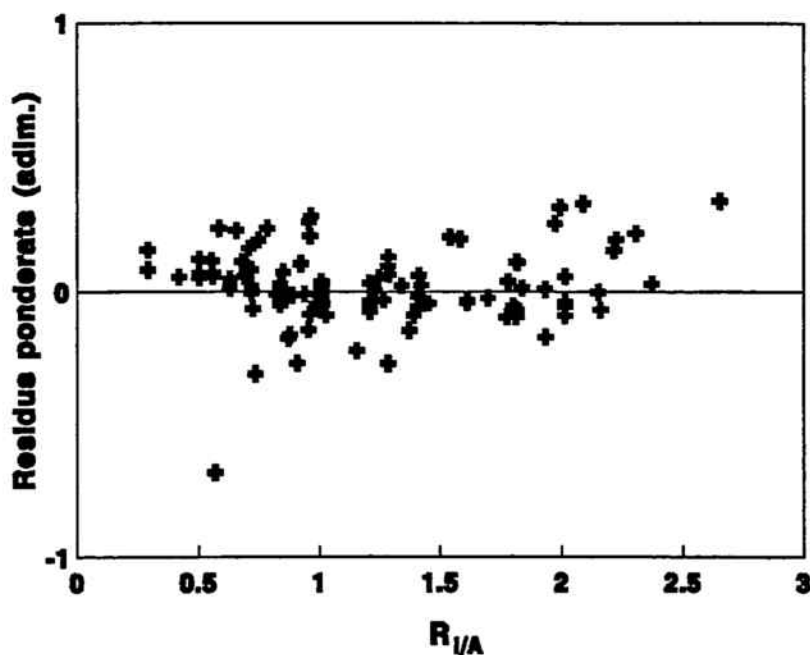


Fig.4.3-11: Residus ponderats en front de la relació molar IB/MeOH de la mescla de reacció corresponents al model LHHW- Ψ 0113S

El factor Ψ inclou el valor del paràmetre de solubilitat del polímer, δ_p , com un paràmetre a ajustar. El seu valor ha estat considerat constant en l'interval de temperatures de treball. Rigorosament, però, aquest no hi és constant, però és d'esperar que la seva variació amb en l'interval de temperatures de treball sigui petita. La inclusió de la dependència del paràmetre amb la temperatura suposaria afegir-hi almenys dos paràmetres més, el que en dificultaria l'ajust matemàtic. Per tant, el valor de δ_p obtingut en l'ajust és un valor mig del paràmetre de solubilitat del polímer en l'interval 45-90°C. La consideració de la constància de δ_p podria comportar l'aparició de certs biaixos en les representacions de residus. Per això, en la discriminació matemàtica no s'ha considerat el criteri de l'anàlisi dels residus, sinó que només s'hi ha aplicat el del valor de la suma quadràtica ponderada (SQP).

A la figura 4.3-12 es representen els valors de la suma quadràtica dels models LHHW- Ψ ajustats en ordre creixent. A la mateixa figura també s'hi comparen aquests valors amb els obtinguts a l'ajust dels models LHHW. Pràcticament, s'hi manté l'ordenació relativa dels models LHHW i LHHW- Ψ anàlegs, és a dir, originats a partir de les mateixes hipòtesis, i que convergeixen en ambdues sèries d'ajustos. S'hi observa que la SQP mínima obtinguda és menor per als models LHHW- Ψ ($SQP_{\min} = 2.02$) que l'obtinguda per als models LHHW ($SQP_{\min} = 2.98$) i comparant el valor de SQP de cada model LHHW- Ψ amb el seu anàleg LHHW, s'hi constata que en tots els casos la SQP és menor, amb una reducció mitja del 49%.

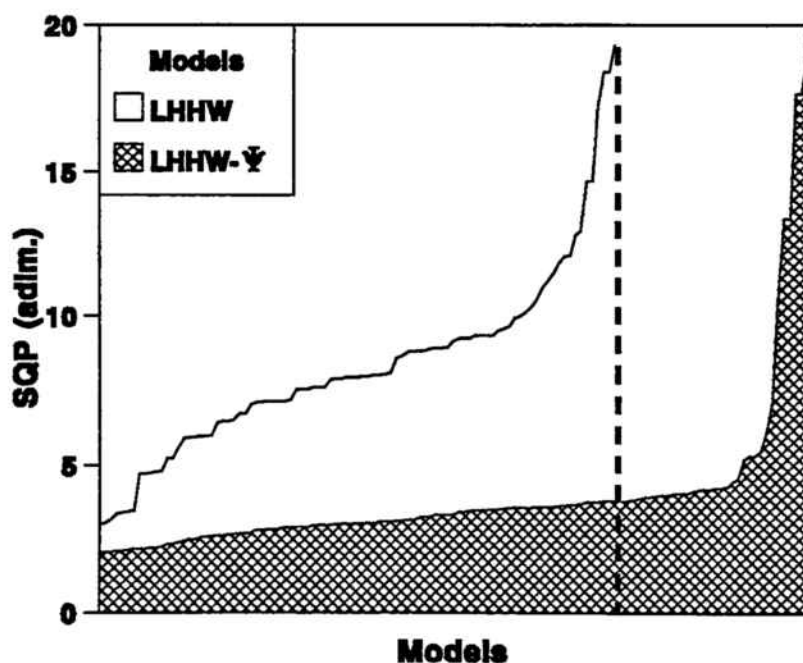


Fig.4.3-12: Valors de la suma quadràtica ponderada, ordenats creixentment, dels models LHHW- Ψ que han convergit i comparació amb els valors dels models LHHW

En general, és d'esperar que la SQP sigui menor per a models que inclouen un major nombre de paràmetres. En aquest cas, la reducció de la SQP és força més important que l'esperada amb la introducció d'un nou paràmetre. Per tant, hom pot concloure que la introducció del factor Ψ suposa una millora de l'ajust.

La major part dels ajustos, 113 dels 127 anteriors, presenten una SQP menor que 4.3. A partir d'aquest valor, la SQP augmenta molt ràpidament. És per això que s'ha considerat que els millors models són aquells pels que SQP és menor que aquell valor. Aquests són els que es presenten a continuació:

0011S, 0012S, 0013E, 0021S, 0022S, 0023E, 0030S, 0031S,
 0032S, 0101S, 0102S, 0103S, 0103E, 0110I, 0110A, 0111S,
 0112S, 0113A, 0113S, 0120I, 0120A, 0121S, 0122I, 0122S,
 0123A, 0123S, 0130I, 0131A, 0131S, 0132A, 0132S, 0133S,
 0201S, 0202S, 0203S, 0203E, 0210I, 0210A, 0211A, 0211S,
 0212I, 0212S, 0213S, 0220I, 0220A, 0221S, 0222S, 0223A,
 0223S, 0230I, 0231S, 0232I, 0232S, 0233I, 0233S, 0303S,
 0310A, 0310S, 0312S, 0320A, 0320S, 0321S, 0322A, 0322S,
 0323S, 0331A, 0331S, 0332A, 0332S, 0333S, 1000S, 1001S,
 1002S, 1003E, 1010A, 1012S, 1020A, 1020S, 1030A, 1031A,
 1032A, 1032S, 1033A, 1100I, 1103E, 1111I, 1120I, 1120A,
 1121I, 1122I, 1123A, 1130I, 1132A, 1200I, 1210I, 1210A,
 1212I, 1213S, 1220I, 1220A, 1222S, 1223A, 1230I, 1231A,
 1232I, 1232A, 1233S, 1300S, 1310A, 1320A, 1323A, 1331A,
 1332A.

4.3.5.4 Discriminació de models per criteris físico-químics

A partir dels valors dels paràmetres obtinguts en l'ajust a les dades experimentals dels models llistats a l'apartat anterior, s'han calculat els valors termodinàmics associats que provenen de la formulació teòrica dels models. A l'apartat 7.5.2.1 s'indica la relació existent entre els paràmetres de la funció ajustada i les constants cinètiques i d'equilibri d'adsorció.

i) Energia d'activació

La constant de velocitat d'una equació cinètica gairebé sempre depèn fortament de la temperatura. Segons Arrhenius, aquesta dependència pot expressar-se com

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

on A és el factor preexponencial o de freqüència, R la constant universal dels gasos, T la temperatura absoluta i E_a l'energia d'activació de la reacció.

En general, hom pot desdoblar l'equació cinètica d'una reacció expressada en activitats en el producte de funcions, de les quals només una depèn de les activitats de les espècies químiques implicades en la reacció. En el present estudi, les equacions considerades presenten la forma

$$r = \Psi(\delta_m, T) k(T) f(a_I, a_A, a_E, T)$$

on δ_m és el paràmetre de solubilitat de la mescla de reacció.

La funció $k(T)$ és del tipus

$$k(T) = k_j(T) \prod_i K_i^{\nu_i}(T)$$

on k_j és la constant de velocitat de l'etapa controlant j i K_i és la constant d'equilibri d'adsorció del compost i sobre el catalitzador elevades a l'exponent ν_i . La relació de $k(T)$ amb els paràmetres dels ajustos és

$$k(T) = b_1^2 \exp\left[-b_2\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right)\right]$$

Considerant-hi energies d'activació i entalpies i entropies standard d'adsorció, el terme cinètic es pot expressar com

$$k(T) = A \exp\left[-\frac{E_a + \sum_i \nu_i \Delta H_i^\circ}{R \bar{T}} + \frac{\sum_i \nu_i \Delta S_i^\circ}{R}\right] \cdot \exp\left[-\frac{E_a + \sum_i \nu_i \Delta H_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right)\right]$$

Els models han estat ajustats a les dades experimentals, que han estat obtingudes en

el rang de temperatures 45-90°C i a una pressió de 1.6 MPa. Per tant, l'estat standard s'ha correspost a la temperatura mitja (67.5°C) i 1.6 MPa de pressió.

Així, doncs, en resulta

$$E_a = R b_2 - \sum_i \nu_i \Delta H_i^\circ$$

Si en els models proposats almenys un dels valors d' ν_i és diferent de zero, el que s'obté del valor del paràmetre b_2 és la suma aritmètica de l'energia d'activació i les calors d'adsorció d'un o més compostos. El valor de l'energia d'activació E_a només es pot calcular directament en el cas en què $\nu_i = 0, \forall i$. En la resta de casos, per a calcular el valor d' E_a cal conèixer el valor de les entalpies d'adsorció ΔH_i° tals que $\nu_i \neq 0$.

A la següent taula es presenten els valors de l'energia d'activació amb llur error standard, calculats a partir del valor del paràmetre b_2 , i error standard associat, per als models considerats. Per als models amb almenys un dels valors d' ν_i és diferent de zero, s'hi indica E_a en funció de les entalpies d'adsorció implicades en el paràmetre b_2 :

Model	$E_a \pm e(E_a)$ (kJ mol ⁻¹)
0011S	76.42 ± 1.55
0012S	76.30 + ΔH_A° ± 1.55
0013E	168.0 + ΔH_A° ± 2.7
0021S	76.67 ± 1.49
0022S	76.42 ± 1.55
0023E	63.9 + ΔH_E° ± 5.0
0030S	79.13 ± 1.12
0031S	78.82 + ΔH_A° ± 1.32
0032S	79.38 + 3 ΔH_A° ± 1.35
0101S	75.03 ± 1.65
0102S	73.55 + ΔH_I° ± 1.74
0103S	77.26 ± 1.48
0103E	161.4 + ΔH_I° ± 2.6

Model	$E_a \pm e(E_a)$ (kJ mol ⁻¹)
0110I	$130.0 + \Delta H_I^\circ \pm 5.3$
0110A	$73.76 + \Delta H_I^\circ \pm 1.66$
0111S	-50 ± 90
0112S	200 ± 610
0113A	$73.42 + \Delta H_I^\circ \pm 1.69$
0113S	0 ± 64
0120I	$129.8 + \Delta H_I^\circ \pm 5.5$
0120A	$72.28 + 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.76$
0121S	200 ± 560
0122I	$123.4 + \Delta H_I^\circ \pm 16.5$
0122S	-50 ± 320
0123A	$71.52 + 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.76$
0123S	36 ± 21
0130I	$126.8 + \Delta H_I^\circ \pm 4.0$
0131A	$72.39 + \Delta H_I^\circ \pm 1.71$
0131S	-12 ± 72
0132A	$71.77 + \Delta H_I^\circ \pm 1.71$
0132S	$-4 + \Delta H_I^\circ \pm 35$
0133S	380 ± 1030
0201S	75.40 ± 1.58
0202S	75.03 ± 1.65
0203S	77.34 ± 1.47
0203E	$54.1 + \Delta H_E^\circ \pm 8.6$
0210I	$76.25 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 1.53$
0210A	$124.6 + \Delta H_A^\circ \pm 2.9$
0211A	$120.2 + \Delta H_A^\circ \pm 9.2$
0211S	-50 ± 230
0212I	$76.14 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 1.54$

Model	$E_a \pm e(E_a)$ (kJ mol ⁻¹)
0212S	-50 ± 270
0213S	3 ± 44
0220I	$130.0 + \Delta H_I^\circ \pm 5.3$
0220A	$73.76 + \Delta H_I^\circ \pm 1.66$
0221S	-40 ± 250
0222S	$-50 + \Delta H_I^\circ \pm 290$
0223A	$17 + 2 \Delta H_E^\circ \pm 44$
0223S	3 ± 50
0230I	$76.0 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 1.51$
0231S	37.3 ± 10.5
0232I	$75.86 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 1.52$
0232S	31.1 ± 14.1
0233I	$76.20 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 1.48$
0233S	49.9 ± 7.3
0303S	77.39 ± 1.47
0310A	$72.46 + \Delta H_I^\circ \pm 1.70$
0310S	-56 ± 168
0312S	$5 + \Delta H_I^\circ \pm 45$
0320A	$69.91 + 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.86$
0320S	18 ± 28
0321S	52 ± 27
0322A	$69.70 + 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.88$
0322S	53 ± 24
0323S	56.5 ± 9.3
0331A	$71.23 + \Delta H_I^\circ \pm 1.85$
0331S	300 ± 2200
0332A	$71.21 + \Delta H_I^\circ \pm 1.87$
0332S	$-12 + 2 \Delta H_I^\circ \pm 30$

Model	$E_a \pm e(E_a)$ (kJ mol ⁻¹)
0333S	27 ± 35
1000S	80.08 ± 1.27
1001S	76.55 ± 1.53
1002S	76.46 ± 1.54
1003E	168.9 ± 3.2
1010A	75.04 ± 1.65
1012S	-80 ± 460
1020A	74.87 ± 1.70
1020S	230 ± 1050
1030A	77.37 ± 1.47
1031A	74.99 ± 1.64
1032A	74.57 ± 1.64
1032S	5 ± 54
1033A	76.38 ± 1.61
1100I	76.43 ± 1.55
1103E	165.4 ± 6.1
1111I	-80 ± 510
1120I	-100 ± 600
1120A	95 ± 26
1121I	-150 ± 1270
1122I	-120 ± 970
1123A	82.7 ± 14.7
1130I	-90 ± 450
1132A	78.3 ± 7.5
1200I	76.31 ± 1.57
1210I	-190 ± 620
1210A	-60 ± 310
1212I	-200 ± 730

Model	$E_a \pm e(E_a)$ (kJ mol ⁻¹)
1213S	-9 ± 75
1220I	-220 ± 800
1220A	157 ± 184
1222S	-40 ± 1310
1223A	-90 ± 410
1230I	-160 ± 490
1231A	82.5 ± 11.2
1232I	-180 ± 610
1232A	70.3 ± 11.1
1233S	-34 ± 132
1300S	60.6 ± 5.1
1310A	1 ± 117
1320A	97.7 ± 13.5
1323A	81.9 ± 9.0
1331A	79.0 ± 5.1
1332A	72.7 ± 7.0

El valor de l'energia d'activació ha de ser sempre positiu, ja que correspon a l'energia del complex activat, que és superior a la de l'estat inicial. Seguint aquest criteri, no poden ser considerats els models pels quals l'energia d'activació és negativa. Aquesta tria, però, presenta dificultats en aquells models pels que hom no pot calcular l'energia d'activació real, sinó només l'aparent, que inclou entalpies d'adsorció dels compostos. Per a poder discriminar entre els models pels quals E_a es presenta en la taula anterior com a funció de l'entalpia d'adsorció d'algun compost, caldria conèixer aquella entalpia.

Dels models llistats a la taula anterior, aquells pels quals no s'han obtingut valors positius d' E_a , i per tant poden ser eliminats, són els següents:

0111S, 0113S, 0122S, 0131S, 0211S, 0212S, 0221S, 0310S,
1012S, 1111I, 1120I, 1121I, 1122I, 1130I, 1210I, 1210A,

1212I, 1213S, 1220I, 1222S, 1223A, 1230I, 1232I, 1233S.

Hi destaca el fet de que en tots aquests models eliminats, l'error standard de l'energia d'activació és més gran que el propi valor E_a calculat. De fet, la velocitat de la reacció d'obtenció d'MTBE augmenta fortament amb la temperatura. Això indica que el valor d' E_a ha de ser marcadament positiu i que l'interval $[E_a - e(E_a), E_a + e(E_a)]$ no pot incloure el valor $E_a = 0$. Així, els models que inclouen el valor $E_a = 0$ en l'interval anterior i que poden ser eliminats són:

0112S, 0121S, 0133S, 0213S, 0223S, 0320S, 0331S, 0333S,
1020S, 1220A, 1310A.

Per a que l'adsorció d'una espècie química sigui un procés espontani, cal que sigui exotèrmic, ja que hi té lloc una disminució de la seva entropia. Tenint en compte el signe negatiu de l'entalpia d'adsorció, sense conèixer el seu valor també poden ser eliminats els següents models:

0132S, 0222S, 0332S.

ii) Entalpia i entropia d'adsorció

En els models proposats, s'ha considerat que s'adsorbeixen sobre la resina una o més espècies químiques. En la formulació dels models apareixen, doncs, les constants d'equilibri d'adsorció. Aquestes estan relacionades amb els paràmetres de l'ajust segons s'indica a l'apartat 7.5.2.1. La constant d'equilibri d'adsorció pot expressar-se en funció de l'entalpia i l'entropia d'adsorció segons l'equació

$$K_{ads} = \exp \left(- \frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{R T} \right) = \exp \left(\frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R T} \right)$$

on ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} i ΔS°_{ads} són, respectivament, la variació d'energia lliure, entalpia i entropia standard de l'etapa d'adsorció, R és la constant universal dels gasos i T és la temperatura absoluta.

Sovint, però, els paràmetres de l'ajust inclosos en el terme d'adsorció de l'equació cinètica corresponen a productes i/o quocients de constants d'equilibri, pel que llavors només se'n pot deduir una relació entre les entalpies i les entropies d'adsorció. En aquests casos, k_i

(amb $i \neq 1$, segons la nomenclatura emprada a la taula 4.3-1), és

$$k_i = b_j^2 \exp \left[- b_{j+1} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \right] = \prod_k K_k^{v_k}$$

del que resulta

$$\sum_i v_i \Delta H_i^\circ = R b_{j+1}$$

$$\sum_i v_i \Delta S_i^\circ = R \left(2 \ln b_j + \frac{b_{j+1}}{\bar{T}} \right)$$

L'adsorció és un procés espontani. Per tant, l'energia lliure de Gibbs és negativa, és a dir

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T \Delta S^\circ_{ads} < 0$$

A més, en el procés d'adsorció d'una espècie química en fase líquida, l'entropia standard disminueix ($\Delta S^\circ_{ads} < 0$), ja que en l'estat adsorbit hi ha un menor nombre de microestats associats que no pas en l'estat líquid. Per tant, per a que el procés sigui espontani, cal que l'entalpia d'adsorció sigui negativa i, a més, $\Delta H^\circ_{ads} < T \Delta S^\circ_{ads}$.

ii.1) Entalpia d'adsorció

Per als models que resten de les anteriors etapes de discriminació s'han calculat els valors, o les relacions entre els valors, de les entalpies d'adsorció de les espècies químiques implicades. En aquells en què els paràmetres del model corresponen a un quocient de constants d'equilibri d'adsorció, s'expressa el valor de l'entalpia d'adsorció d'una de les espècies químiques en funció de la d'una altra, preferentment l'alcohol. Els resultats obtinguts es mostren a la taula següent:

Model	$\Delta H_i^\circ \pm e(\Delta H_i^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_A^\circ \pm e(\Delta H_A^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_E^\circ \pm e(\Delta H_E^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)
0011S		ΔH_A°	$-21.6 + \Delta H_A^\circ \pm 9.1$

Model	$\Delta H_I^\circ \pm e(\Delta H_I^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_A^\circ \pm e(\Delta H_A^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_E^\circ \pm e(\Delta H_E^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)
0012S		ΔH_A°	$-15.7 + 2\Delta H_A^\circ \pm 6.7$
0013E		ΔH_A°	$112.6 + \Delta H_A^\circ \pm 9.1$
0021S		ΔH_A°	$-16.8 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 7.6$
0022S		ΔH_A°	$-21.6 + \Delta H_A^\circ \pm 9.1$
0023E		ΔH_A°	$103.0 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 6.9$
0030S		ΔH_A°	
0031S		ΔH_A°	$-13.3 + \Delta H_A^\circ \pm 13.0$
0032S		ΔH_A°	$-0.6 + 2\Delta H_A^\circ \pm 3.3$
0101S	ΔH_I°		$-13.9 + \Delta H_I^\circ \pm 5.4$
0102S	ΔH_I°		$-12.3 + 2\Delta H_I^\circ \pm 4.3$
0103S	ΔH_I°		$-6.0 + \Delta H_I^\circ \pm 6.2$
0103E	ΔH_I°		$179 + \Delta H_I^\circ \pm 95$
0110I	$-53.6 + \Delta H_A^\circ \pm 6.1$	ΔH_A°	
0110A	$50.8 + \Delta H_A^\circ \pm 3.8$	ΔH_A°	
0113A	$59.0 + \Delta H_A^\circ \pm 11.6$	ΔH_A°	$76 + \Delta H_I^\circ \pm 167$
0120I	$-53.0 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 6.3$	ΔH_A°	
0120A	$25.56 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 1.85$	ΔH_A°	
0122I	$-46.9 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 16.4$	ΔH_A°	$-8 + 2\Delta H_I^\circ \pm 250$
0123A	$32.3 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 4.0$	ΔH_A°	$24.7 + \Delta H_I^\circ \pm 19.2$
0123S	$28.7 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 9.3$	ΔH_A°	$-19.5 + \Delta H_I^\circ \pm 14.8$
0130I	$-50.3 + \Delta H_A^\circ \pm 4.8$	ΔH_A°	
0131A	$70.6 + \Delta H_A^\circ \pm 8.5$	ΔH_A°	$-44.5 + \Delta H_I^\circ \pm 14.4$
0132A	$77.5 + \Delta H_A^\circ \pm 6.8$	ΔH_A°	$-68 + 2\Delta H_I^\circ \pm 21$
0201S	ΔH_I°		$-9.3 + \Delta H_I^\circ/2 \pm 4.0$
0202S	ΔH_I°		$-13.9 + \Delta H_I^\circ \pm 5.4$
0203S	ΔH_I°		$-3.9 + \Delta H_I^\circ/2 \pm 5.3$
0203E	ΔH_I°		$111.9 + \Delta H_I^\circ/2 \pm 9.9$

Model	$\Delta H_I^\circ \pm e(\Delta H_I^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_A^\circ \pm e(\Delta H_A^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_E^\circ \pm e(\Delta H_E^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)
0210I	$-51.6 + 2\Delta H_A^\circ \pm 5.3$	ΔH_A°	
0210A	$99.5 + 2\Delta H_A^\circ \pm 7.5$	ΔH_A°	
0211A	$91.4 + 2\Delta H_A^\circ \pm 18.2$	ΔH_A°	$-110 + \Delta H_A^\circ \pm 680$
0212I	$-40 + 2\Delta H_A^\circ \pm 37$	ΔH_A°	$-49 + 2\Delta H_A^\circ \pm 123$
0220I	$-53.6 + \Delta H_A^\circ \pm 6.1$	ΔH_A°	
0220A	$50.8 + \Delta H_A^\circ \pm 3.8$	ΔH_A°	
0223A	$-56 + 2\Delta H_E^\circ \pm 44$	$-122 + 2\Delta H_E^\circ \pm 43$	ΔH_E°
0230I	$-48.7 + 2\Delta H_A^\circ \pm 3.9$	ΔH_A°	
0231S	$29.6 + 2\Delta H_A^\circ \pm 5.4$	ΔH_A°	$1.7 + \Delta H_A^\circ \pm 2.1$
0232I	$-38 + 2\Delta H_A^\circ \pm 27$	ΔH_A°	$-46 + 2\Delta H_A^\circ \pm 92$
0232S	$32.2 + 2\Delta H_A^\circ \pm 6.6$	ΔH_A°	$3.9 + 2\Delta H_A^\circ \pm 2.9$
0233I	$-64.3 + 2\Delta H_A^\circ \pm 11.3$	ΔH_A°	$9.9 + \Delta H_A^\circ \pm 10.0$
0233S	$30.2 + 2\Delta H_A^\circ \pm 4.5$	ΔH_A°	$5.9 + \Delta H_A^\circ \pm 3.2$
0303S	ΔH_I°		$-7.6 + \Delta H_I^\circ \pm 7.3$
0310A	$50.7 + \Delta H_A^\circ \pm 3.3$	ΔH_A°	
0312S	$42 + \Delta H_A^\circ \pm 20$	ΔH_A°	$-73 + 2\Delta H_I^\circ \pm 45$
0320A	$25.73 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 1.64$	ΔH_A°	
0321S	$37 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 22$	ΔH_A°	$-17 + \Delta H_I^\circ \pm 21$
0322A	$24.0 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 3.4$	ΔH_A°	$-210 + 2\Delta H_I^\circ \pm 1530$
0322S	$37.7 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 19.0$	ΔH_A°	$-52 + 2\Delta H_I^\circ \pm 35$
0323S	$34.7 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 8.5$	ΔH_A°	$-13.7 + \Delta H_I^\circ \pm 12.7$
0331A	$67.2 + \Delta H_A^\circ \pm 11.5$	ΔH_A°	$-24.2 + \Delta H_I^\circ \pm 7.6$
0332A	ΔH_I°	$-77.5 + \Delta H_I^\circ \pm 7.9$	$-33.5 + 2\Delta H_I^\circ \pm 10.7$
1000S			
1001S			-42.9 ± 19.5
1002S			-46 ± 21
1003E			106.1 ± 7.9

Model	$\Delta H_I^\circ \pm e(\Delta H_I^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_A^\circ \pm e(\Delta H_A^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_E^\circ \pm e(\Delta H_E^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)
1010A		-53.4 ± 5.4	
1020A		-54.9 ± 5.9	
1030A		-86.7 ± 7.3	
1031A		-80.2 ± 9.7	-134 ± 145
1032A		-83.9 ± 8.2	-260 ± 820
1032S		-28.6 ± 16.3	-61 ± 31
1033A		-79.7 ± 16.1	-130 ± 260
1100I	-60.9 ± 9.1		
1103E	-120 ± 640		101.6 ± 9.0
1120A	30.7 ± 13.5	-27 ± 30	
1123A	53 ± 88	-77 ± 57	10 ± 20
1132A	90 ± 220	-78.9 ± 14.3	-170 ± 260
1200I	-63.0 ± 9.7		
1231A	72 ± 57	-68 ± 22	-74 ± 105
1232A	-58 ± 97	-89.8 ± 13.9	-152 ± 136
1300S	34.9 ± 8.2		
1320A	32.7 ± 8.0	-20.3 ± 15.6	
1323A	60 ± 69	-74 ± 49	12.9 ± 18.9
1331A	100 ± 159	-73.3 ± 14.1	-96 ± 105
1332A	-100 ± 530	-86.7 ± 11.8	-165 ± 180

Com s'ha indicat anteriorment, per a que un model sigui termodinàmicament coherent s'ha de complir que, per a l'espècie i adsorbida $\Delta H_i^\circ < 0$ i, en particular, $\Delta H_i^\circ < T \Delta S_i^\circ$, on $\Delta S_i^\circ < 0$. Aquesta condició termodinàmica pot emprar-s'hi com criteri de discriminació i és aplicable directament per als models en els que hom obté directament l'entalpia d'adsorció de cada compost. D'entre aquests, hom pot eliminar-ne els models llistats a continuació, ja que es caracteritzen per tenir l'interval $[\Delta H_i^\circ - e(\Delta H_i^\circ), \Delta H_i^\circ + e(\Delta H_i^\circ)]$ definit només per valors positius per a almenys una de les espècies químiques i que sofreixen adsorció:

1003E, 1103E, 1120A, 1231A, 1300S, 1320A.

ii.2) Entropia d'adsorció

A continuació es tabulen les entropies d'adsorció, i error standard associat, per a cadascun del compostos, calculades a partir del valors dels paràmetres del model. En els casos en què no ha estat possible calcular-ne directament el valor, aquest s'hi indica en funció de l'entropia d'adsorció d'un altre component de la mescla:

Model	$\Delta S_I^\circ \pm e(\Delta S_I^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_A^\circ \pm e(\Delta S_A^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_E^\circ \pm e(\Delta S_E^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
0011S		ΔS_A°	$-65 + \Delta S_A^\circ \pm 28$
0012S		ΔS_A°	$-57 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 21$
0013E		ΔS_A°	$271 + \Delta S_A^\circ \pm 28$
0021S		ΔS_A°	$-47 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 24$
0022S		ΔS_A°	$-65 + \Delta S_A^\circ \pm 28$
0023E		ΔS_A°	$252 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 21$
0030S		ΔS_A°	
0031S		ΔS_A°	$-56 + \Delta S_A^\circ \pm 40$
0032S		ΔS_A°	$-20.9 + 2\Delta S_A^\circ \pm 10.2$
0101S	ΔS_I°		$-36.1 + \Delta S_I^\circ \pm 16.6$
0102S	ΔS_I°		$-38.5 + 2\Delta S_I^\circ \pm 13.4$
0103S	ΔS_I°		$-13.3 + \Delta S_I^\circ \pm 19.1$
0103E	ΔS_I°		$440 + \Delta S_I^\circ \pm 300$
0110I	$-128.1 + \Delta S_A^\circ \pm 19.0$	ΔS_A°	
0110A	$112.5 + \Delta S_A^\circ \pm 11.9$	ΔS_A°	
0113A	$138 + \Delta S_A^\circ \pm 36$	ΔS_A°	$220 + \Delta S_I^\circ \pm 530$
0120I	$-119.7 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 19.5$	ΔS_A°	
0120A	$60.8 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 5.7$	ΔS_A°	
0122I	$-103 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 52$	ΔS_A°	$-110 + 2 \Delta S_I^\circ \pm 800$

Model	$\Delta S_I^\circ \pm e(\Delta S_I^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_A^\circ \pm e(\Delta S_A^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_E^\circ \pm e(\Delta S_E^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
0123A	$82.1 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 12.7$	ΔS_A°	$79 + \Delta S_I^\circ \pm 61$
0123S	$73 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 32$	ΔS_A°	$-47 + \Delta S_I^\circ \pm 45$
0130I	$-118.6 + \Delta S_A^\circ \pm 14.8$	ΔS_A°	
0131A	$143 + \Delta S_A^\circ \pm 27$	ΔS_A°	$-130 + \Delta S_I^\circ \pm 45$
0132A	$161 + \Delta S_A^\circ \pm 21$	ΔS_A°	$-208 + 2 \Delta S_I^\circ \pm 65$
0201S	ΔS_I°		$-19.8 + \Delta S_I^\circ/2 \pm 12.4$
0202S	ΔS_I°		$-36.1 + \Delta S_I^\circ \pm 16.6$
0203S	ΔS_I°		$-3.0 + \Delta S_I^\circ/2 \pm 16.3$
0203E	ΔS_I°		$274 + \Delta S_I^\circ/2 \pm 31$
0210I	$-132.7 + 2\Delta S_A^\circ \pm 16.3$	ΔS_A°	
0210A	$210 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 23$	ΔS_A°	
0211A	$186 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 56$	ΔS_A°	$-400 + \Delta S_A^\circ \pm 2200$
0212I	$-100 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 123$	ΔS_A°	$-170 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 410$
0220I	$-128.1 + \Delta S_A^\circ \pm 19.0$	ΔS_A°	
0220A	$112.5 + \Delta S_A^\circ \pm 11.9$	ΔS_A°	
0223A	$-187 + 2 \Delta S_E^\circ \pm 142$	$-348 + 2 \Delta S_E^\circ \pm 140$	ΔS_E°
0230I	$-125.0 + 2\Delta S_A^\circ \pm 12.2$	ΔS_A°	
0231S	$61.4 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 19.3$	ΔS_A°	$-0.7 + \Delta S_A^\circ \pm 6.9$
0232I	$-95 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 89$	ΔS_A°	$-160 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 300$
0232S	$67 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 24$	ΔS_A°	$-3.7 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 9.7$
0233I	$-177 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 36$	ΔS_A°	$33 + \Delta S_A^\circ \pm 32$
0233S	$70.1 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 16.6$	ΔS_A°	$21.9 + \Delta S_A^\circ \pm 10.3$
0303S	ΔS_I°		$-16 + \Delta S_I^\circ \pm 23$
0310A	$111.7 + \Delta S_A^\circ \pm 10.3$	ΔS_A°	
0312S	$102 + \Delta S_A^\circ \pm 69$	ΔS_A°	$-190 + 2 \Delta S_I^\circ \pm 147$
0320A	$60.8 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 5.1$	ΔS_A°	
0320S	$170 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 88$	ΔS_A°	

Model	$\Delta S_I^\circ \pm e(\Delta S_I^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_A^\circ \pm e(\Delta S_A^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_E^\circ \pm e(\Delta S_E^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
0321S	$96 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 75$	ΔS_A°	$-49 + \Delta S_I^\circ \pm 67$
0322A	$56.0 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 10.5$	ΔS_A°	$-700 + 2 \Delta S_I^\circ \pm 4800$
0322S	$95 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 65$	ΔS_A°	$-141 + 2 \Delta S_I^\circ \pm 108$
0323S	$90 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 28$	ΔS_A°	$-29 + \Delta S_I^\circ \pm 39$
0331A	$135 + \Delta S_A^\circ \pm 36$	ΔS_A°	$-64 + \Delta S_I^\circ \pm 24$
0332A	ΔS_I°	$-162 + \Delta S_I^\circ \pm 24$	$-98 + 2 \Delta S_I^\circ \pm 33$
1000S			
1001S			-132 ± 61
1002S			-152 ± 64
1010A		-122.4 ± 16.6	
1020A		-137.2 ± 18.4	
1030A		-190 ± 23	
1031A		-171 ± 30	-420 ± 460
1032A		-181 ± 25	-800 ± 2600
1032S		-63 ± 58	-154 ± 111
1033A		-170 ± 50	-380 ± 830
1100I	-151 ± 28		
1123A	140 ± 290	-210 ± 184	40 ± 63
1132A	240 ± 710	-166 ± 45	-530 ± 830
1200I	-168 ± 30		
1232A	-200 ± 340	-198 ± 45	-470 ± 440
1323A	150 ± 230	-201 ± 159	48 ± 58
1331A	270 ± 510	-150 ± 43	-300 ± 330
1332A	-340 ± 1680	-189 ± 37	-510 ± 570

Per a un model termodinàmicament coherent, ΔS_i° ha de ser negativa per a tots els compostos *i* que, segons les hipòtesis formulades al mecanisme que origina el model,

s'adsorbeixen sobre la resina. Aquest criteri constitueix la primera regla de Boudart (Boudart et al., 1967). D'entre els models en què l'entropia d'adsorció ha estat calculada directament, hom no pot eliminar-ne cap, ja que en tots ells l'interval $[\Delta S_i^{\circ} - e(\Delta S_i^{\circ}), \Delta S_i^{\circ} + e(\Delta S_i^{\circ})]$, obtingut per al compost i , inclou valors negatius. Per altra banda, els models pels que l'entropia d'adsorció d'un compost és funció de ΔS_j° d'un altre compost j es mantenen com a candidats perquè aquests valors no es poden obtenir directament de cap altre paràmetre.

La segona regla de Boudart indica que en l'adsorció una molècula no pot perdre més entropia de la que posseeix, ja que l'entropia absoluta a l'estat adsorbit no pot ser negativa. Per a poder aplicar aquesta regla a la discriminació de models, cal conèixer l'entropia dels compostos a les condicions considerades (67.5°C, 1.6 MPa). Aquests valors per aquestes condicions no s'han trobat a la bibliografia, encara que sí a 25°C i 1 atm. L'expressió que els relaciona, suposant-hi que l'efecte del canvi de pressió sobre la variació de l'entropia és molt menor que el de la variació de la temperatura, és (Daubert, 1985)

$$S_i(67.5^{\circ}\text{C}, 1.6\text{ MPa}) = S_i(25^{\circ}\text{C}, 1\text{ atm}) + \int_{25^{\circ}\text{C}}^{67.5^{\circ}\text{C}} C_p \frac{dT}{T}$$

Els valors de S_i° a (25°C, 1 atm) i (67.5, 1.6 MPa), així com els coeficients de l'equació de la capacitat calorífica emprada

$$C_p = a + b T + c T^2 + d T^3$$

s'indiquen a la taula següent.

Compost	$S_{(l)}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)		Coeficients de l'equació $C_p(T)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)			
	25°C 1 atm	67.5°C 1.6 MPa	a ⁽³⁾	b ⁽³⁾	c ⁽³⁾	d ⁽³⁾
Isobutè	224 ⁽¹⁾	242	35.44	0.8020	-3.124 10 ⁻³	5.045 10 ⁻⁶
Metanol	127 ⁽¹⁾	139	7.696	0.1617	2.058 10 ⁻⁴	2.874 10 ⁻⁷
MTBE	265 ⁽²⁾	291	53.41	0.7335	-1.625 10 ⁻³	2.152 10 ⁻⁶

⁽¹⁾ Hougen et al. (1966); ⁽²⁾ Estimat pel mètode d'Anderson, Beyer i Watson;

⁽³⁾ Zhang i Datta (1995)

Segons aquest criteri, dels anteriors models hom pot eliminar-ne els següents, ja que els valors inclosos en l'interval $[\Delta S_i^\circ - e(\Delta S_i^\circ), \Delta S_i^\circ + e(\Delta S_i^\circ)]$ són majors que S_i° .

1030A, 1031A, 1032A, 1232A, 1332A.

Per als models pels que l'entropia d'adsorció d'un compost i és funció de l'entropia d'adsorció d'un altre compost j , és a dir $\Delta S_i^\circ = x + n \Delta S_j^\circ$, on x i n són els nombres que apareixen a l'anterior taula que llista els valors de ΔS_i° , hom pot eliminar-ne aquells pels que $\Delta S_i^\circ > 0$, és a dir,

$$\frac{x}{n} > -\Delta S_j^\circ$$

Al no disposar del valor de ΔS_j° , hom pot aplicar-hi el cas menys excluent, més conservador, que seria considerar que $\Delta S_j^\circ = -S_j^\circ$, això és, que l'espècie j perdés tota la seva entropia en el procés d'adsorció. Tenint en compte l'error standard dels paràmetres, hom pot eliminar-ne els models pels quals $[x - n S_i^\circ - e(\Delta S_i^\circ), x - n S_i^\circ + e(\Delta S_i^\circ)] \subset \mathbb{R}^+$, on \mathbb{R}^+ és el conjunt dels nombres positius. Aquests models són els següents:

0013E, 0023E, 0123A, 0132A, 0203E.

Per aquells models tals que ΔS_i° és funció de ΔS_j° ($j \neq i$), el valor d' x , considerant-ne l'error standard, no pot ser més negatiu que $-S_i^\circ$, ja que, com que ΔS_j° és negativa, en resultaria que la pèrdua d'entropia seria major que el valor de l'entropia absoluta. Els models que compleixen aquest fet i, per tant, poden ser rebutjats, són:

0223A, 0332A.

iii) Paràmetre de solubilitat del catalitzador

En l'ajust de les dades experimentals a les equacions cinètiques, ha estat ajustat un paràmetre relacionat amb el paràmetre de solubilitat de la resina δ_p . Aquest és b_n , on n és el nombre de paràmetres inclosos en el model considerat. La relació existent és

$$\delta_p \left[\left(\frac{J}{m^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = b_n^2$$

A partir de l'expressió anterior, s'ha calculat el valor del paràmetre de solubilitat obtingut de l'ajust. A la taula següent es llista el resultat per als models que han satisfet els criteris anteriors:

Model	$(\delta_p \pm e(\delta_p)) 10^{-3} (J^{1/2} m^{3/2})$
0011S	25.18 ± 0.65
0012S	24.80 ± 0.65
0021S	25.17 ± 0.63
0022S	25.18 ± 0.65
0030S	25.30 ± 0.57
0031S	23.40 ± 0.61
0032S	21.38 ± 0.67
0101S	26.13 ± 0.65
0102S	26.57 ± 0.65
0103S	26.18 ± 0.65
0103E	25.64 ± 0.66
0110I	24.79 ± 0.64
0110A	26.47 ± 0.63
0113A	26.48 ± 0.63
0120I	24.95 ± 0.63
0120A	26.96 ± 0.64
0122I	25.02 ± 0.64
0123S	24.31 ± 0.55
0130I	24.41 ± 0.64
0131A	26.87 ± 0.65

Model	$(\delta_p \pm e(\delta_p)) 10^{-3} (J^{1/2} m^{3/2})$
0201S	26.17 ± 0.64
0202S	26.13 ± 0.65
0203S	26.22 ± 0.65
0210I	24.46 ± 0.65
0210A	26.13 ± 0.62
0211A	26.18 ± 0.63
0212I	24.48 ± 0.66
0220I	24.79 ± 0.64
0220A	26.47 ± 0.63
0230I	23.85 ± 0.66
0231S	22.31 ± 0.77
0232I	23.89 ± 0.67
0232S	22.25 ± 0.80
0233I	23.16 ± 0.69
0233S	21.59 ± 0.99
0303S	26.09 ± 0.64
0310A	26.77 ± 0.62
0312S	23.91 ± 0.67
0320A	27.75 ± 0.63
0320S	24.35 ± 0.55
0321S	24.60 ± 0.69
0322A	27.79 ± 0.63
0322S	24.60 ± 0.66
0323S	24.53 ± 0.55
0331A	27.36 ± 0.65
1000S	24.47 ± 0.67
1001S	25.61 ± 0.65
1002S	25.61 ± 0.66

Model	$(\delta_p \pm e(\delta_p)) 10^{-3} (J^{1/2} m^{3/2})$
1010A	26.13 \pm 0.65
1020A	26.15 \pm 0.66
1032S	22.10 \pm 0.79
1033A	26.17 \pm 0.66
1100I	25.18 \pm 0.65
1123A	26.13 \pm 0.66
1132A	26.48 \pm 0.63
1200I	25.18 \pm 0.65
1323A	26.14 \pm 0.66
1331A	26.43 \pm 0.64

A la bibliografia no s'han trobat valors experimentals del paràmetre de solubilitat d'una resina sulfònica d'estirè-divinilbenzè. Per tant se n'ha estimat el valor de δ_p mitjançant un mètode de contribució de grups, indicat a l'apartat 7.1.2. Aquest valor és igual a $22.73 10^3 (J/m^3)^{1/2}$. Cal tenir en compte que en el procediment de l'estimació no intervé la temperatura a la que es troba el polímer. En realitat es tracta d'un valor estimat per a condicions standard.

A la taula anterior s'observa que el paràmetre de solubilitat del polímer obtingut per a cada model és força semblant a l'estimat. Donat que tots els valors de δ_p obtinguts per als models corresponents són del mateix ordre, cap n'ha estat eliminat en base a aquest criteri.

Per altra banda, la semblança entre el valor de δ_p obtingut dels ajusts i el valor estimat, així com el reduït valor de l'error relatiu standard, força semblant per a tots els ajusts, reforça la inclusió del paràmetre de solubilitat en l'equació cinètica de la forma proposada, és a dir, incloent-hi el factor Ψ .

4.3.5.5 Utilització de valors indicats a la literatura

Solà et al. (1994) varen mesurar l'entalpia d'adsorció del metanol en fase líquida per mètodes calorimètrics i termogravimètrics i indiquen que el seu valor és igual a -3.8 kJ mol^{-1} .

Aquest valor és, doncs, independent del mecanisme de la reacció. Altres autors (Rehfinger i Hoffmann, 1990a) també indiquen valors de ΔH_A° , però aquests són o bé estimats o bé obtinguts a partir de dades cinètiques. En aquest últim cas, si el mecanisme cinètic suposat no és el correcte, el valor de ΔH_A° , si bé pot ser aproximat, no és vàlid.

El valor $\Delta H_A^\circ = -3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ha estat utilitzat per a discriminar models en què els valors de l'energia d'activació i entalpies d'adsorció no poden ser calculades directament. Els models que hom ha considerat són els que han superat totes les etapes de discriminació anteriors.

i) Energia d'activació

Cap dels models pot ser eliminat amb el valor indicat anteriorment de l'entalpia d'adsorció del metanol, ja que tots ells presenten l'interval $[E_a - e(E_a), E_a + e(E_a)]$ definit en \mathbb{R}^+ .

ii) Entalpies d'adsorció

En introduir el valor indicat, els següents models presenten almenys una de les entalpies d'adsorció positives, pel que poden ser eliminats:

0110A, 0113A, 0120A, 0123S, 0131A, 0210A, 0211A, 0220A,
0231S, 0232S, 0233S, 0310A, 0312S, 0320A, 0321S, 0322A,
0322S, 0323S, 0331A.

Per altra banda, l'interval $[\Delta H_A^\circ - e(\Delta H_A^\circ), \Delta H_A^\circ + e(\Delta H_A^\circ)]$ obtingut a partir dels paràmetres de l'ajust en els models llistats a continuació no conté el valor -3.8 kJ mol^{-1} , pel que també poden ser eliminats:

1010A, 1020A, 1032S, 1033A, 1123A, 1132A, 1323A, 1331A.

Respecte les espècies que s'adsorbeixen sobre la resina, pràcticament tots els autors, essencialment els que utilitzen el formalisme LHHW per a descriure la cinètica de la reacció d'obtenció d'MTBE, indiquen que el metanol s'hi adsorbeix (Muja et al., 1982; Gicquel i Torck, 1983; Imaizumi i Fujiwara, 1984; Subramaniam i Bhatia, 1987; Al-Jarallah et al., 1988; Ali i Bhatia, 1990; Rehfinger i Hoffmann, 1990a; Caetano et al., 1994; Parra et al.,

1994). Recolza aquesta idea la major polaritat i tendència del metanol a formar ponts d'hidrogen. Hi ha discrepàncies, però, en referència a l'isobutè i l'èter. La majoria de treballs indicats consideren l'adsorció de l'MTBE, però només Muja et al. (1982) i Imaizumi i Fujiwara (1984) hi assumeixen l'adsorció de l'isobutè. D'acord amb l'assumpció de que el metanol s'hi adsorbeix, en el terme d'adsorció de l'equació cinètica hi ha d'aparèixer el sumand de l'adsorció de l'alcohol. Segons aquest criteri, hom pot rebutjar els models següents d'entre els que resten com a models plausibles:

0101S, 0102S, 0103S, 0103E, 0201S, 0202S, 0203S, 0303S,
1000S, 1001S, 1002S, 1100I, 1200I.

4.3.5.6 Models LHHW- Ψ que resulten de la discriminació

Després d'aplicar-hi els criteris físico-químics, els models que fins aquest punt es considera que descriuen correctament la cinètica de l'equació són els següents:

0011S, 0012S, 0021S, 0022S, 0030S, 0031S, 0032S, 0110I,
0120I, 0122I, 0130I, 0210I, 0212I, 0220I, 0230I, 0232I,
0233I, 1132A.

4.3.6 PRIMERA SIMPLIFICACIÓ DELS MODELS LHHW- Ψ : MODELS LHHW- $\Psi(-1)$

A l'apartat anterior s'han ajustat els models LHHW- Ψ . Els resultats han estat obtinguts mitjançant mètodes matemàtics d'optimització per a la minimització de la suma quadràtica ponderada. Aquest mètodes, però, poden presentar problemes de convergència per una alta correlació entre els paràmetres en el cas en què la contribució d'alguns dels termes de l'equació cinètica sigui menyspreable. Quan això hi té lloc, si el mètode convergeix, l'error dels paràmetres correlacionats és força elevat i els valors de l'estimat d'aquells paràmetres poden estar molt allunyats dels valors òptims.

En base al raonament anterior, per als models LHHW- Ψ s'ha considerat la possibilitat de que un dels sumands del terme d'adsorció sigui molt més petit que la resta per a totes les condicions experimentals. Aquesta situació correspondria al cas en què la quantitat adsorbida d'un compost sobre la resina és molt menor que la de la resta. A l'equació cinètica aquesta consideració es tradueix en l'eliminació del sumand del terme d'adsorció corresponent al

compost que s'hi adsorbeix en menor extensió. Com a resultat, l'equació cinètica pot simplificar-se, amb el que el seu ajust esdevé menys difícil i els paràmetres obtinguts tenen un error menor.

L'aplicació d'aquestes consideracions per a cada conjunt d'hipòtesis d'adsorció i d'etapa controlant de la velocitat origina 990 models diferents, amb les corresponents equacions cinètiques. Aquest nombre tan elevat es deu a l'aplicació sistemàtica de les hipòtesis d'etapa controlant de la velocitat de reacció i de les hipòtesis d'adsorció. En aquest cas, s'ha decidit focalitzar la cerca de l'equació cinètica entre els models més plausibles. Així, per tal de reduir-ne el nombre de models a ajustar s'han adoptat dos criteris de selecció prèvia que permeten rebutjar els models menys versemblants:

- i) Pràcticament tots els treballs cinètics publicats per a aquesta reacció, realitzats en base al formalisme LHHW, coincideixen en considerar que l'etapa limitant és la reacció a la superfície del catalitzador (cf. apartat 1.3.2). Per tant, hom pot considerar només els models en què aquesta n'és l'etapa limitant.
- ii) L'isobutè, metanol i MTBE, en major o menor extensió, s'adsorbeixen sobre catalitzadors àcids (cf. apartat 4.3.2.2). Per tant, hom pot considerar només els models que contemplen l'adsorció de tots tres compostos.

De l'aplicació d'aquests criteris, en resulten 162 models diferents, amb les respectives equacions cinètiques. Llurs característiques es llisten als apartats 7.5.3.1 i 7.5.3.2. Per fer referència a aquests models al llarg d'aquest treball, se'ls denomina com *models LHHW- $\Psi(-1)$* .

4.3.6.1 Models LHHW- $\Psi(-1)$, l'ajust dels quals convergeix

Les equacions cinètiques ha estat ajustades segons el procediment indicat a l'apartat 7.4.2. Del total dels 162 models proposats, n'han convergit en menys de 2000 iteracions els 75 indicats a continuació (la nomenclatura d'aquest models s'explica a l'apartat 7.5.1):

0111SI, 0111SA, 0112SI, 0112SA, 0113SI, 0113SA, 0121SI,
 0121SA, 0122SI, 0122SA, 0123SI, 0123SA, 0123SE, 0131SI,
 0131SA, 0132SI, 0132SA, 0133SI, 0133SA, 0211SI, 0211SA,
 0212SI, 0212SA, 0213SI, 0213SA, 0221SI, 0221SA, 0222SI,
 0222SA, 0223SI, 0223SA, 0231SI, 0231SA, 0232SI, 0232SA,

0232SE, 0233SI, 0233SA, 0311SA, 0311SE, 0312SI, 0312SA,
 0313SA, 0313SE, 0321SA, 0321SE, 0322SA, 0322SE, 0323SA,
 0323SE, 0331SI, 0331SA, 0331SE, 0332SI, 0332SA, 0333SI,
 0333SA, 1112SI, 1131SI, 1132SI, 1132SE, 1133SA, 1212SI,
 1213SA, 1213SE, 1221SI, 1222SI, 1223SI, 1232SI, 1233SI,
 1233SA, 1312SI, 1312SE, 1332SI, 1332SE.

Els valors del paràmetres obtinguts, i error standard associat, en aquests ajustos s'indiquen als apartats 7.5.3.3 i 7.5.3.4, respectivament.

Anàlogament a com s'ha procedit en l'estudi dels models obtinguts a partir de l'aplicació del formalisme de LHHW (cf. apartats 4.3.3 i 4.3.5), s'hi apliquen dos tipus de criteris per a seleccionar-ne el millor model: matemàtics i físico-químics. Els criteris i l'ordre de llur aplicació són els mateixos que els emprats a la discriminació anterior dels models LHHW- Ψ (apartats 4.3.5.3 i 4.3.5.4).

4.3.6.2 Discriminació de models per criteris matemàtics

A la representació dels valors de la suma quadràtica dels models ajustats en ordre creixent (figura 4.3-13), hom observa que el valor mínim de la SQP ($SQP_{\min} = 2.15$) és comparable a l'obtingut per als models LHHW- Ψ ($SQP_{\min} = 2.02$). Aquest petit augment de SQP_{\min} pot atribuir-se matemàticament a la reducció del nombre de paràmetres a ajustar per als models LHHW- $\Psi(-1)$ respecte els models LHHW- Ψ anàlegs. La major part dels ajustos, 43 dels 75 anteriors, presenta una SQP menor que 3.2. A partir d'aquest valor, la SQP presenta un salt en esglaió i augmenta molt ràpidament. És per això que s'ha considerat que un bon model ha de tenir una SQP menor que aquell valor. Aquests són els que es presenten a continuació:

0111SI, 0112SI, 0113SI, 0121SI, 0122SI, 0123SI, 0123SE,
 0131SI, 0132SI, 0133SI, 0211SI, 0212SI, 0213SI, 0221SI,
 0222SI, 0223SI, 0231SI, 0232SI, 0311SE, 0312SI, 0313SE,
 0321SE, 0322SE, 0323SE, 0331SI, 0331SE, 0332SI, 0333SI,
 1112SI, 1131SI, 1132SI, 1132SE, 1212SI, 1213SE, 1221SI,
 1222SI, 1223SI, 1232SI, 1233SI, 1312SI, 1312SE, 1332SI,
 1332SE.

Es de remarcar que l'aplicació d'aquest criteri de selecció ha eliminat tots aquells

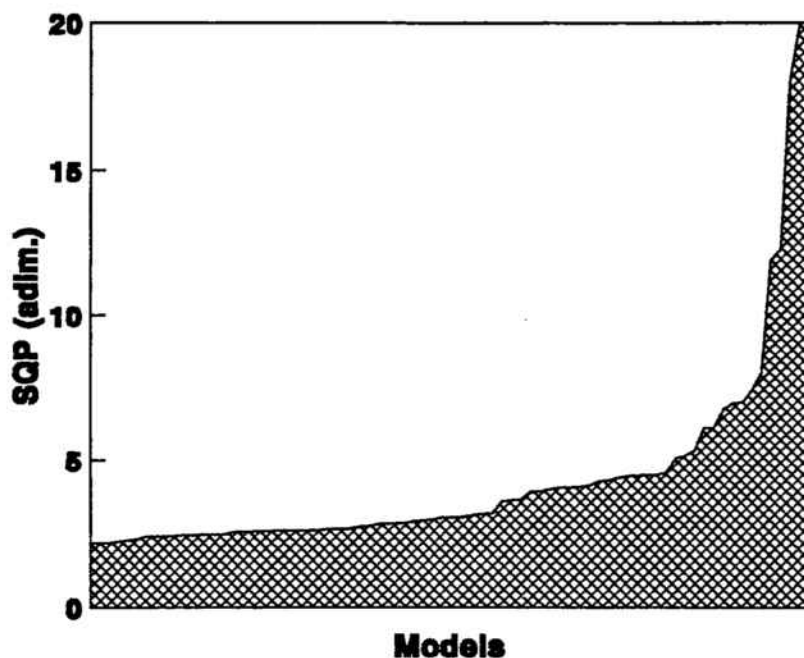


Fig.4.3-13: Valors de la suma quadràtica ponderada, ordenats creixentment, dels models LHHW- $\Psi(-1)$ que han convergit

models que consideren que l'adsorció del metanol és menyspreable en front de l'adsorció de l'isobutè i de l'MTBE. Aquesta eliminació és, doncs, plausible, perquè com ha estat indicat anteriorment (cf. apartat 4.3.5.5) tots els treballs trobats en la literatura estan d'acord en que l'adsorció de l'alcohol es dona en gran extensió. A més, aquest fet referma l'aplicació de la suma quadràtica com a criteri matemàtic de selecció en la discriminació de models.

4.3.6.3 Discriminació de models per criteris físico-químics

A partir dels valors dels paràmetres obtinguts en l'ajust dels models no eliminats llistats al punt anterior, de la mateixa manera que s'ha procedit a l'apartat 4.3.5.4, han estat calculats valors termodinàmics derivats de la formulació teòrica dels models. La relació existent entre els paràmetres de cada equació cinètica ajustada i les constants cinètiques i d'equilibri d'adsorció per als models considerats s'indica a l'apartat 7.5.3.1. El procediment de discriminació és el mateix que l'emprat a l'apartat 4.3.5.4, pel que només s'hi indica el criteri aplicat a cada etapa.

i) Energia d'activació

L'energia d'activació ha estat calculada a partir dels valors dels paràmetres obtinguts

en l'ajust. A la següent taula es presenta per a cada model l'energia d'activació real i l'error standard associat, calculats a partir del resultat dels ajustos:

Model	$E_a \pm e(E_a)$ (kJ mol ⁻¹)
0111SI	$76.53 + \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.48$
0112SI	$76.30 + \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.55$
0113SI	$79.49 + 2 \Delta H_A^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.17$
0121SI	$89.2 + \Delta H_E^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 5.0$
0122SI	$76.49 + \Delta H_A^\circ/2 - \Delta H_I^\circ \pm 1.51$
0123SI	$145 + 2 \Delta H_E^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 135$
0123SE	-140 ± 270
0131SI	$79.09 + 2 \Delta H_A^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.31$
0132SI	$79.38 + 3 \Delta H_A^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.35$
0133SI	$80.52 + 2 \Delta H_A^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.20$
0211SI	$76.59 + 2 \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.42$
0212SI	$76.38 + 2 \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.49$
0213SI	$80.44 + 4 \Delta H_A^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.21$
0221SI	$96.2 + 2 \Delta H_E^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 8.5$
0222SI	$76.53 + \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.48$
0223SI	$103 + 4 \Delta H_E^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 46$
0231SI	$80.10 + 4 \Delta H_A^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.45$
0232SI	$79.73 + 4 \Delta H_A^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.42$
0311SE	-56 ± 168
0312SI	$78.77 + 2 \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.33$
0313SE	-56 ± 168
0321SE	18 ± 28
0322SE	18 ± 28
0323SE	18 ± 28
0331SI	$78.82 + \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.32$

Model	$E_a \pm e(E_a)$ (kJ mol ⁻¹)
0331SE	40.0 ± 12.9
0332SI	79.38 + 3 $\Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.35$
0333SI	79.58 + $\Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.16$
1112SI	-80 ± 460
1131SI	-90 ± 260
1132SI	5 ± 54
1132SE	-210 ± 620
1212SI	-220 ± 740
1213SE	-240 ± 780
1221SI	-300 ± 1310
1222SI	-250 ± 960
1223SI	-400 ± 930
1232SI	30.8 ± 19.3
1233SI	54.1 ± 7.3
1312SI	-260 ± 930
1312SE	-37 ± 177
1332SI	5 ± 54
1332SE	-41 ± 195

D'acord amb els valors llistats, els següents models poden ser eliminats per presentar un valor de l'energia d'activació negatiu.

0123SE, 0311SE, 0313SE, 1112SI, 1131SI, 1132SE, 1212SI, 1213SE, 1221SI, 1222SI, 1223SI, 1312SI, 1312SE, 1332SE.

Com succeïa en els valors d' E_a per als models LHHW- Ψ , per a tots els models anteriors l'error standard de l'energia d'activació és més gran que el propi valor E_a calculat.

Els models pels quals $E_a = 0$ està inclòs a l'interval [$E_a - e(E_a)$, $E_a + e(E_a)$] també poden ser eliminats. Són els següents:

0321SE, 0322SE, 0323SE, 1132SI, 1332SI.

Hi destaca el fet de que tots els models que resten com a candidats després d'aplicar-hi els anteriors criteris de discriminació, a excepció del model 0331SE, consideren que l'adsorció de l'isobutè és menyspreable en front de la de l'alcohol i l'èter. Això estaria d'acord amb el que ha estat indicat a l'apartat 4.3.2.2, la menor afinitat de l'isobutè pels centres àcids.

ii) Entalpia i entropia d'adsorció

Segons s'indica a l'apartat 4.3.5.4, la variació entròpica del procés d'adsorció de l'espècie *i* és negativa. Com a conseqüència, per a que aquell procés sigui espontani cal que sigui exotèrmic i, a més, $\Delta H_i^\circ < T \Delta S_i^\circ$.

ii.1) Entalpia d'adsorció

A continuació es llisten els valors de l'entalpia d'adsorció calculats a partir dels valors dels paràmetres ajustats per als models que resten sense eliminar de les anteriors etapes de discriminació.

Model	$\Delta H_I^\circ \pm e(\Delta H_I^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_A^\circ \pm e(\Delta H_A^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_E^\circ \pm e(\Delta H_E^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)
0111SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-11.8 + \Delta H_A^\circ \pm 5.4$
0112SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-15.7 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 6.7$
0113SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-5.7 + \Delta H_A^\circ \pm 12.1$
0121SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-12.5 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 5.8$
0122SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-15.5 + \Delta H_A^\circ \pm 6.8$
0123SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-34 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 68$
0131SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-2.0 + \Delta H_A^\circ \pm 4.4$
0132SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-0.6 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 3.3$
0133SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$2.2 + \Delta H_A^\circ \pm 5.0$
0211SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-7.6 + \Delta H_A^\circ \pm 3.8$

Model	$\Delta H_I^\circ \pm e(\Delta H_I^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_A^\circ \pm e(\Delta H_A^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_E^\circ \pm e(\Delta H_E^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)
0212SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-10.1 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 4.6$
0213SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$1.9 + \Delta H_A^\circ \pm 4.8$
0221SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-9.8 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 4.7$
0222SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-11.8 + \Delta H_A^\circ \pm 5.4$
0223SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-5.9 + \Delta H_A^\circ/2 \pm 11.7$
0231SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$1.8 + \Delta H_A^\circ \pm 2.1$
0232SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$0.6 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 2.5$
0312SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-14.2 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 13.3$
0331SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-13.3 + \Delta H_A^\circ \pm 13.0$
0331SE	$47.4 + \Delta H_A^\circ \pm 13.1$	ΔH_A°	ΔH_E°
0332SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-0.6 + 2 \Delta H_A^\circ \pm 3.3$
0333SI	ΔH_I°	ΔH_A°	$-4.6 + \Delta H_A^\circ \pm 12.5$
1232SI	ΔH_I°	-17.5 ± 4.5	-38.1 ± 8.5
1233SI	ΔH_I°	-13.9 ± 2.9	-23.2 ± 8.1

Cap dels models anteriors presenta l'interval $[\Delta H_i^\circ - e(\Delta H_i^\circ), \Delta H_i^\circ + e(\Delta H_i^\circ)]$ definit només per a valors positius per almenys un dels compostos i , pel que tots superen aquesta etapa de discriminació.

ii.2) Entropia d'adsorció

A continuació es tabulen els valors de les entropies d'adsorció, i error standard associat, per a cadascun dels compostos, calculats a partir dels paràmetres obtinguts en l'ajust.

Model	$\Delta S_I^\circ \pm e(\Delta S_I^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_A^\circ \pm e(\Delta S_A^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_E^\circ \pm e(\Delta S_E^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
0111SI	ΔS_I°	ΔS_A°	$-38.5 + \Delta S_A^\circ \pm 16.6$
0112SI	ΔS_I°	ΔS_A°	$-57 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 21$

Model	$\Delta S_i^\circ \pm e(\Delta S_i^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_A^\circ \pm e(\Delta S_A^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_E^\circ \pm e(\Delta S_E^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
0113SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-26 + \Delta S_A^\circ \pm 37$
0121SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-36.3 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 18.0$
0122SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-48 + \Delta S_A^\circ \pm 21$
0123SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-120 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 210$
0131SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-16.5 + \Delta S_A^\circ \pm 13.7$
0132SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-20.9 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 10.2$
0133SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$4.7 + \Delta S_A^\circ \pm 15.5$
0211SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-27.1 + \Delta S_A^\circ \pm 11.7$
0212SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-41.7 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 14.3$
0213SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$1.0 + \Delta S_A^\circ \pm 14.7$
0221SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-29.0 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 14.4$
0222SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-38.5 + \Delta S_A^\circ \pm 16.6$
0223SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-23 + \Delta S_A^\circ/2 \pm 36$
0231SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-2.1 + \Delta S_A^\circ \pm 6.5$
0232SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-15.9 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 7.7$
0312SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-70 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 41$
0331SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-56 + \Delta S_A^\circ \pm 40$
0331SE	$120 + \Delta S_A^\circ \pm 42$	ΔS_A°	ΔS_E°
0332SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-20.9 + 2 \Delta S_A^\circ \pm 10.2$
0333SI	ΔS_i°	ΔS_A°	$-21 + \Delta S_A^\circ \pm 39$
1232SI	ΔS_i°	-38.9 ± 17.5	-104 ± 34
1233SI	ΔS_i°	-34.4 ± 10.4	-65 ± 27

Per aplicació de la primera regla de Boudart ($\Delta S_i^\circ < 0$) no pot eliminar-se cap dels models anteriors en què el valor de l'entropia d'adsorció ve donada directament. Respecte els models pels que l'entropia d'adsorció d'un compost és funció de ΔS_j° d'un altre compost j , aquells es mantenen com a candidats perquè els valors de ΔS_i° no es poden obtenir directament de cap altre paràmetre.

Cap model anterior tampoc no pot ser eliminat en base a la segona regla de Boudart, que fa referència a que una molècula no pot perdre més entropia de la que posseeix.

En el cas dels models pels que l'entropia d'adsorció d'un compost i és funció de l'entropia d'adsorció d'un altre compost j , considerant el valor $\Delta S_j^\circ = -S_j^\circ$, que correspon al cas menys excloient, no hi ha cap dels models pel qual $[x - n S_i^\circ - e(\Delta S_i^\circ), x - n S_i^\circ + e(\Delta S_i^\circ)] \subset \mathbb{R}^+$, on x i n són els valors de la taula anterior, S_j és l'entalpia absoluta del compost j i \mathbb{R}^+ és el conjunt dels nombres positius. Per tant, no se'n pot eliminar cap mitjançant aquest criteri.

iii) Paràmetre de solubilitat del catalitzador

El valor del paràmetre de solubilitat del polímer ha estat obtingut en l'ajust de les dades experimentals a les equacions cinètiques a partir del paràmetre b_n , on n és el nombre de paràmetres inclosos en el model considerat. El resultat per als models que compleixen els criteris anteriors es llista a continuació:

Model	$(\delta_p \pm e(\delta_p)) 10^{-3} (J^{1/2}/m^{3/2})$
0111SI	24.75 \pm 0.63
0112SI	24.80 \pm 0.65
0113SI	23.18 \pm 0.57
0121SI	24.95 \pm 0.62
0122SI	24.97 \pm 0.64
0123SI	24.04 \pm 0.58
0131SI	22.31 \pm 0.62
0132SI	21.38 \pm 0.67
0133SI	21.25 \pm 0.63
0211SI	24.30 \pm 0.61
0212SI	24.39 \pm 0.64
0213SI	21.20 \pm 0.62
0221SI	24.72 \pm 0.61

Model	$(\delta_p \pm e(\delta_p)) 10^{-3} (J^{1/2}/m^{3/2})$
0222SI	24.75 ± 0.63
0223SI	23.18 ± 0.57
0231SI	19.77 ± 0.77
0232SI	20.28 ± 0.74
0312SI	23.40 ± 0.61
0331SI	23.40 ± 0.61
0331SE	24.90 ± 0.55
0332SI	21.38 ± 0.67
0333SI	23.18 ± 0.57
1232SI	21.96 ± 0.81
1233SI	21.94 ± 0.79

Com s'ha indicat a l'apartat 4.3.5.4, el valor estimat per a δ_p per a la resina K2631 és igual a $22.73 10^3 (J/m^3)^{1/2}$. Per a tots els models, el valor obtingut de l'ajust és força semblant, pel que cap no pot ser-ne eliminat en base a aquest criteri.

4.3.6.4 Utilització de valors indicats a la literatura

El valor $\Delta H_A^\circ = -3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Solà et al., 1994) ha estat emprat en els models que han superat totes les etapes de discriminació anteriors.

i) Energia d'activació

En cap dels models en què E_a s'expressa en funció d'alguna entalpia d'adsorció, conèixer el valor de ΔH_A° és suficient per a trobar-ne el valor d' E_a . Per tant, cap dels models en pot ser discriminat.

ii) Entalpies d'adsorció

En introduir el valor de ΔH_A° indicat, ΔH_I° és positiva per al següent model, el que és condició suficient per a poder-lo eliminar:

0331SE.

Per altra banda, l'interval $[\Delta H_A^\circ - e(\Delta H_A^\circ), \Delta H_A^\circ + e(\Delta H_A^\circ)]$ no conté el valor -3.8 kJ mol^{-1} pels models llistats a continuació, pel que també poden ser eliminats:

1232SI, 1233SI.

4.3.6.5 Models LHHW- Ψ (-1) que resulten de la discriminació

Després d'aplicar-hi els criteris físico-químics, els models considerats fins aquest punt com a possible descripció del mecanisme cinètic són els següents:

0111SI, 0112SI, 0113SI, 0121SI, 0122SI, 0123SI, 0131SI,
0132SI, 0133SI, 0211SI, 0212SI, 0213SI, 0221SI, 0222SI,
0223SI, 0231SI, 0232SI, 0312SI, 0331SI, 0332SI, 0333SI.

4.3.7 SEGONA SIMPLIFICACIÓ DELS MODELS LHHW- Ψ : MODELS LHHW- Ψ (-2)

Anàlogament al raonament realitzat a l'apartat anterior sobre la simplificació dels models LHHW- Ψ que ha originat els models LHHW- Ψ (-1), hom pot considerar també la possibilitat de que l'isobutè, el metanol i l'MTBE s'adsorbeixen sobre els grups sulfònics de la resina i que la contribució de dos d'ells al terme d'adsorció de l'equació cinètica és menyspreable en front de la del tercer. A priori, cal suposar que si succeeix això, el compost que contribueix més en el terme d'adsorció és el metanol pels motius ja indicats anteriorment (cf. apartat 4.3.5.5).

Així, han estat plantejats els models que resulten les següents modificacions respecte el formalisme Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW):

- i) Inclusió del paràmetre de solubilitat de la mescla líquida i del polímer en forma del factor Ψ (cf. apartat 4.3.5), el que origina els models LHHW- Ψ .
- ii) Consideració de que l'etapa controlant de la velocitat de reacció és la reacció a la superfície, pels motius indicats a l'apartat 4.3.6,
- iii) Consideració de que l'extensió de l'adsorció de dos dels compost és menyspreable en front de la del tercer, pel que hom elimina els sumands en el terme d'adsorció de

l'equació cinètica corresponents a aquells compostos i simplifica l'equació, si n'és el cas.

A partir d'aquestes hipòtesis, s'originen 162 models, amb les corresponents equacions cinètiques, les característiques de les quals es llisten als apartats 7.5.4.1 i 7.5.4.2. Aquests models s'anomenen al llarg d'aquest treball com *models LHHW- $\Psi(-2)$* .

4.3.7.1 Models LHHW- $\Psi(-2)$, l'ajust dels quals convergeix

Els ajustos dels models s'ha realitzat segons el procediment indicat a l'apartat 7.4.2. Del total dels 162 models proposats, n'han convergit en menys de 2000 iteracions els 99 indicats a continuació (la nomenclatura d'aquest models s'explica a l'apartat 7.5.1):

0111SIE, 0111SAE, 0112SIE, 0112SAE, 0113SIE, 0113SAE,
 0121SIE, 0121SAE, 0122SIE, 0122SAE, 0123SIE, 0123SAE,
 0131SIE, 0131SAE, 0132SIE, 0132SAE, 0133SIE, 0133SAE,
 0211SIE, 0211SAE, 0212SIE, 0212SAE, 0213SIE, 0213SAE,
 0221SIE, 0221SAE, 0222SIE, 0222SAE, 0223SIE, 0223SAE,
 0231SIE, 0231SAE, 0232SIE, 0232SAE, 0233SIE, 0233SAE,
 0311SIE, 0311SAE, 0312SIE, 0312SAE, 0313SIE, 0313SAE,
 0321SIE, 0322SIE, 0323SIE, 0331SIE, 0331SAE, 0332SIE,
 0332SAE, 0333SIE, 0333SAE, 1111SIA, 1112SIA, 1113SIE,
 1113SAE, 1121SIA, 1121SIE, 1122SIA, 1122SIE, 1123SIE,
 1123SAE, 1131SIE, 1131SAE, 1132SIE, 1132SAE, 1133SIE,
 1133SAE, 1211SIA, 1211SAE, 1212SIA, 1212SAE, 1213SIE,
 1213SAE, 1221SIA, 1221SAE, 1222SIA, 1222SAE, 1223SIE,
 1223SAE, 1231SIE, 1231SAE, 1232SIE, 1232SAE, 1233SIE,
 1233SAE, 1311SAE, 1312SIE, 1312SAE, 1313SAE, 1321SIE,
 1321SAE, 1322SIE, 1322SAE, 1323SIE, 1323SAE, 1331SAE,
 1332SIE, 1332SAE, 1333SAE.

Els valors del paràmetres, així com l'error standard associat, s'indiquen als apartats 7.5.4.3 i 7.5.4.4, respectivament.

Anàlogament a com s'ha procedit en els ajustos anteriors (cf. apartats 4.3.3, 4.3.5 i 4.3.6), s'hi apliquen dos tipus de criteris per a seleccionar-ne el millor model: matemàtics i físico-químics, en aquest ordre.

4.3.7.2 Discriminació de models per criteris matemàtics

A la representació dels valors de la suma quadràtica dels models ajustats en ordre creixent (figura 4.3-14), hom observa que per als models LHHW- $\Psi(-2)$ la mínima SQP obtinguda ($SQP_{\min} = 2.65$) és superior a la dels models LHHW- Ψ ($SQP_{\min} = 2.02$) i LHHW- $\Psi(-1)$ ($SQP_{\min} = 2.15$). Això s'atribueix a que en els models LHHW- $\Psi(-2)$ ha disminuït el nombre de paràmetres a ajustar per efecte de la simplificació de les equacions cinètiques. Dels 99 models que han convergit, 23 presenten una SQP menor que 3.2, que és el màxim valor considerat en la discriminació dels models anterior. Si aquests models suposen un millora en front dels anteriors, cal que tinguin una SQP associada menor. A més, a partir d'aquell valor, la SQP augmenta significativament. Per això, hom ha considerat que un bon model és aquell per al que SQP és menor que 3.2. Aquests són els que es presenten a continuació:

0113SIE, 0123SIE, 0223SIE, 0311SIE, 0312SIE, 0313SIE,
 0321SIE, 0322SIE, 0323SIE, 0331SIE, 0333SIE, 1113SIE,
 1123SIE, 1131SIE, 1132SIE, 1133SIE, 1213SIE, 1223SIE,
 1231SIE, 1232SIE, 1233SIE, 1312SIE, 1332SIE.

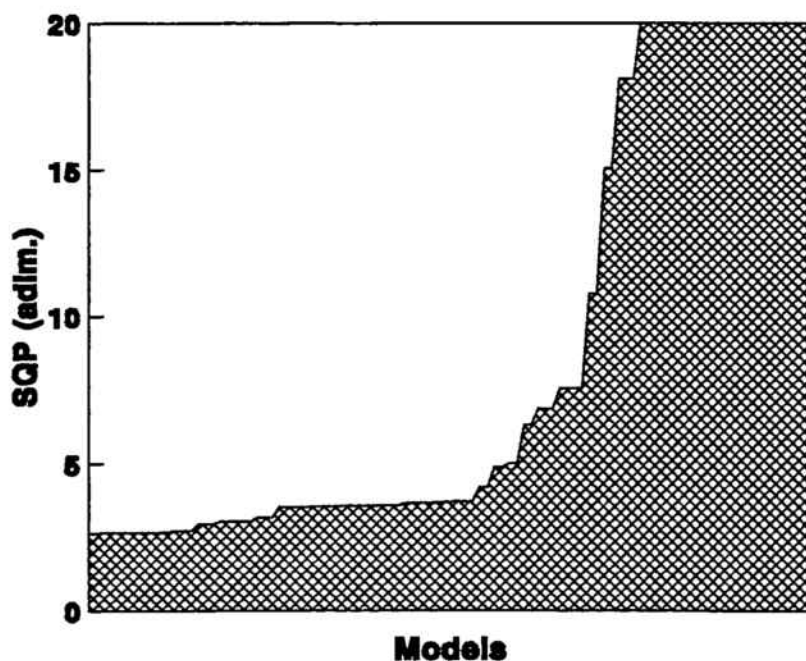


Fig.4.3-14: Valors de la suma quadràtica ponderada, ordenats creixentment, dels models LHHW- $\Psi(-2)$ que han convergit

Com indica el nom d'aquests models (cf. apartat 7.5.1), tots els possibles models corresponen a aquells on l'adsorció d'isobutè i MTBE és menyspreable en front de la del metanol. Això es correspon amb la idea de que l'alcohol és el compost que contribuiria més en el terme d'adsorció per les seves propietats físiques.

4.3.7.3 Discriminació de models per criteris físico-químics

A partir dels valors dels paràmetres corresponents als models no eliminats llistats al punt anterior, s'ha procedit de la mateixa manera que als apartats 4.3.5 i 4.3.6. Així, s'han calculat els valors termodinàmics derivats de la formulació teòrica dels models. La relació entre els paràmetres de cada equació cinètica i les constants cinètiques i d'equilibri d'adsorció per als models considerats s'indica a l'apartat 7.5.4.1.

Donat que el procediment de discriminació és el mateix que l'emprat als apartats 4.3.5.4 i 4.3.6.3, només s'indicarà el criteri seguit per a eliminar els diferents models.

i) Energia d'activació

A la següent taula es presenten els valors de l'energia d'activació reals i el corresponent error standard, calculats a partir del paràmetre b_2 , i error standard associat, per als models considerats:

Model	$E_a \pm e(E_a)$ (kJ mol ⁻¹)
0113SIE	$80.70 + 2 \Delta H_A^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.11$
0123SIE	$79.81 + \Delta H_A^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.02$
0223SIE	$80.70 + 2 \Delta H_A^\circ - 2 \Delta H_I^\circ \pm 1.11$
0311SIE	$79.81 + \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.02$
0312SIE	$80.70 + 2 \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.11$
0313SIE	$79.81 + \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.02$
0321SIE	$79.44 + \Delta H_A^\circ/2 - \Delta H_I^\circ \pm 1.05$
0322SIE	$79.44 + \Delta H_A^\circ/2 - \Delta H_I^\circ \pm 1.05$
0323SIE	$79.44 + \Delta H_A^\circ/2 - \Delta H_I^\circ \pm 1.05$

Model	$E_a \pm e(E_a)$ (kJ mol ⁻¹)
0331SIE	$80.70 + \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.11$
0333SIE	$80.70 + \Delta H_A^\circ - \Delta H_I^\circ \pm 1.11$
1113SIE	$57.7 - 2 \Delta H_I^\circ \pm 10.1$
1123SIE	$180 - 2 \Delta H_I^\circ \pm 210$
1131SIE	$89.6 - 2 \Delta H_I^\circ \pm 3.4$
1132SIE	$88.1 - 2 \Delta H_I^\circ \pm 2.9$
1133SIE	$89.6 - 2 \Delta H_I^\circ \pm 3.4$
1213SIE	$68.8 - 2 \Delta H_I^\circ \pm 5.5$
1223SIE	$49.9 - 2 \Delta H_I^\circ \pm 13.2$
1231SIE	$87.3 - 2 \Delta H_I^\circ \pm 2.7$
1232SIE	$87.3 - 2 \Delta H_I^\circ \pm 2.7$
1233SIE	$87.3 - 2 \Delta H_I^\circ \pm 2.7$
1312SIE	$57.7 - \Delta H_I^\circ \pm 10.1$
1332SIE	$88.1 - \Delta H_I^\circ \pm 2.9$

En tots els models llistats cal almenys el valor de l'entalpia d'adsorció d'un dels compostos per a poder-ne obtenir el de l'energia d'activació. Tenint en compte que l'entalpia d'adsorció ha de ser negativa, cap d'ells no pot ser eliminat en base al signe d' E_a .

El model 1123SIE, però, pot ser eliminat per presentar un error standard de l'energia d'activació molt elevat.

ii) Entalpia i entropia d'adsorció

Com s'ha indicat en els apartats anteriors, el procés d'adsorció de l'espècie i és exotèrmic ($\Delta H_i^\circ < 0$) amb disminució de l'entropia ($\Delta S_i^\circ < 0$).

ii.1) *Entalpia d'adsorció*

Els paràmetres ajustats han permès, per alguns models, el càlcul de l'entalpia

d'adsorció del compost que contribueix significativament al terme d'adsorció de l'equació cinètica. Els resultats obtinguts es llisten a la taula següent.

Model	$\Delta H_I^\circ \pm e(\Delta H_I^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_A^\circ \pm e(\Delta H_A^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_E^\circ \pm e(\Delta H_E^\circ)$ (kJ mol ⁻¹)
0113SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
0123SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
0223SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
0311SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
0312SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
0313SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
0321SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
0322SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
0323SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
0331SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
0333SIE	ΔH_I°	ΔH_A°	ΔH_E°
1113SIE	ΔH_I°	-17.6 ± 6.2	ΔH_E°
1131SIE	ΔH_I°	16.8 ± 4.9	ΔH_E°
1132SIE	ΔH_I°	13.9 ± 4.4	ΔH_E°
1133SIE	ΔH_I°	16.8 ± 4.9	ΔH_E°
1213SIE	ΔH_I°	-8.8 ± 3.9	ΔH_E°
1223SIE	ΔH_I°	-24.1 ± 7.9	ΔH_E°
1231SIE	ΔH_I°	12.5 ± 4.1	ΔH_E°
1232SIE	ΔH_I°	12.5 ± 4.1	ΔH_E°
1233SIE	ΔH_I°	12.5 ± 4.1	ΔH_E°
1312SIE	ΔH_I°	-17.6 ± 6.2	ΔH_E°
1332SIE	ΔH_I°	13.9 ± 4.4	ΔH_E°

Com que l'entalpia d'adsorció de tots els compostos ha de ser negativa, dels models

anteriors hom pot eliminar els que presenten l'interval $[\Delta H_A^\circ - e(\Delta H_A^\circ), \Delta H_A^\circ + e(\Delta H_A^\circ)]$ definit només per a valors positius. Així, els models que poden ser-ne eliminats són els següents:

1131SIE, 1132SIE, 1133SIE, 1231SIE, 1232SIE, 1233SIE, 1332SIE.

ii.2) Entropia d'adsorció

A continuació es tabulen els valors de les entropies d'adsorció, i error standard associat, quan ha estat possible, per a cadascun del compostos, calculats a partir del valors dels paràmetres obtinguts en l'ajust.

Model	$\Delta S_I^\circ \pm e(\Delta S_I^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_A^\circ \pm e(\Delta S_A^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta S_E^\circ \pm e(\Delta S_E^\circ)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
0113SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
0123SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
0223SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
0311SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
0312SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
0313SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
0321SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
0322SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
0323SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
0331SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
0333SIE	ΔS_I°	ΔS_A°	ΔS_E°
1113SIE	ΔS_I°	-37 ± 21	ΔS_E°
1213SIE	ΔS_I°	-21.9 ± 12.7	ΔS_E°
1223SIE	ΔS_I°	-58 ± 28	ΔS_E°
1312SIE	ΔS_I°	-37 ± 21	ΔS_E°

Cap dels models pels que ha estat possible calcular-ne el valor de l'entropia d'adsorció

pot ser eliminat, ja que tots ells en presenten un valor negatiu (primera regla de Boudart). En cap cas, tampoc per a cap model $-\Delta S^\circ$ és major al de l'entropia absoluta de la molècula (segona regla de Boudart).

iii) Paràmetre de solubilitat del catalitzador

Per als models anteriors s'ha calculat el valor del paràmetre de solubilitat mig del polímer a partir dels valors dels paràmetres obtinguts en l'ajust de les dades experimentals. Els resultats es mostren a la taula següent:

Model	$(\delta_p \pm e(\delta_p)) 10^{-3} (J^{1/2}/m^{3/2})$
0113SIE	22.03 ± 0.63
0123SIE	23.82 ± 0.54
0223SIE	22.03 ± 0.63
0311SIE	23.82 ± 0.54
0312SIE	22.03 ± 0.63
0313SIE	23.82 ± 0.54
0321SIE	24.60 ± 0.54
0322SIE	24.60 ± 0.54
0323SIE	24.60 ± 0.54
0331SIE	22.03 ± 0.63
0333SIE	22.03 ± 0.63
1113SIE	23.44 ± 0.67
1213SIE	23.42 ± 0.69
1223SIE	23.47 ± 0.67
1312SIE	23.44 ± 0.67

El valor de δ_p resultant de l'ajust per a tots els models té un valor proper a $22.73 10^3 (J/m^3)^{1/2}$, valor de δ_p estimat a partir del procediment indicat a l'apartat 7.1.2. Per tant, cap d'ells pot ser eliminat en base a aquest criteri.

4.3.7.4 Utilització de valors indicats a la literatura

D'igual manera com s'ha procedit a l'apartat 4.3.6.4, en el següent pas de la discriminació s'ha emprat el valor $\Delta H_A^\circ = -3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Solà et al., 1994). Els models considerats són els que han superat totes les etapes de discriminació anteriors.

i) Energia d'activació

En cap dels models candidats en què E_a s'expressa en funció d'alguna entalpia d'adsorció, conèixer el valor de ΔH_A° és suficient per a obtenir-ne el valor d' E_a . Per tant, cap dels models en pot ser discriminat.

ii) Entalpies d'adsorció

L'interval $[\Delta H_A^\circ - e(\Delta H_A^\circ), \Delta H_A^\circ + e(\Delta H_A^\circ)]$ obtingut a partir dels paràmetres de l'ajust en els models llistats a continuació no conté el valor -3.8 kJ mol^{-1} , pel que poden ser eliminats:

1113SIE, 1213SIE, 1223SIE, 1312SIE.

4.3.7.5 Models LHHW- $\Psi(-2)$ que resulten de la discriminació

Després d'aplicar-hi els criteris físico-químics, els models considerats fins aquest punt com a possible descripció del mecanisme cinètic són els següents:

0113SIE, 0123SIE, 0223SIE, 0311SIE, 0312SIE, 0313SIE,
0321SIE, 0322SIE, 0323SIE, 0331SIE, 0333SIE.

Contràriament al que succeïa en els models LHHW- Ψ i LHHW- $\Psi(-1)$, alguns d'aquests models tenen una equació cinètica idèntica. Per a tots ells, l'equació cinètica és de la forma

$$r = \Psi k x$$

En particular, els models resultants que presenten la mateixa equació cinètica s'indiquen a la següent taula:

x	k	Model
$\frac{a_I^2}{a_A^2} - \frac{a_E^2}{K^2 a_A^4}$	$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^2$	0113SIE
	$k_S K_I^2 \hat{c}_T / 16 K_A^2$	0223SIE
	$k_S K_I \hat{c}_T / K_A^2$	0312SIE
	$k_S K_I \hat{c}_T / K_A$	0331SIE, 0333SIE
$\frac{a_I^2}{a_A} - \frac{a_E^2}{K^2 a_A^3}$	$k_S K_I^2 \hat{c}_T / 8 K_A$	0123SIE
	$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A$	0311SIE, 0313SIE
$\frac{a_I^2}{\sqrt{a_A}} - \frac{a_E^2}{K^2 \sqrt{a_A^5}}$	$k_S K_I \hat{c}_T / 4 \cdot 2^{1/2} K_A^{1/2}$	0321SIE, 0322SIE, 0323SIE

4.4 EXPERIMENTS CINÈTICS EN RÈGIM INTEGRAL

Els experiments en règim integral han estat realitzats per a rebutjar o refermar la validesa dels models plausibles obtinguts de l'anàlisi de les dades obtingudes en règim diferencial. La instal·lació on s'han realitzat aquests experiments es descriu a l'apartat 3.1.2.

A partir d'unes condicions inicials, hom pot simular el comportament d'un reactor tanc agitat isoterm en base a una equació cinètica determinada. Una equació cinètica vàlida descriurà correctament els experiments que es realitzin en règim integral.

4.4.1 CONDICIONS EXPERIMENTALS

Els experiments integrals s'han realitzat en condicions inicials que es troben dintre dels intervals on han estat determinades les equacions cinètiques a la instal·lació que operava en continu. En particular, s'ha operat en règim integral a les condicions que s'indiquen a continuació:

a) *Pressió*: 2.0 MPa. Aquesta pressió és superior a la de treball en la instal·lació contínua (1.6 MPa) i ha sigut necessària per a assegurar que en el procés d'injecció de mostra al cromatògraf (cf. apartat 3.3.6) totes les espècies es trobin en fase líquida i que en aquesta operació la pressió a l'interior del reactor no fos en cap cas inferior a 1.6 MPa. Com s'ha indicat anteriorment (apartat 4.2.1.1), aquesta variació de la pressió no afecta la cinètica de la reacció.

b) *Temperatura*: la temperatura escollida és 62°C, que es troba dintre de l'interval de treball del microreactor. D'aquesta manera és possible observar l'evolució del sistema sense que la reacció es completi massa ràpidament amb quantitats prou elevades de catalitzador.

c) *Relació molar isobutè:metanol*: s'ha treballat a valors de $R_{I/A}$ iguals a 0.78 i 1.25, inclosos entre 0.5 i 2.0 en què s'han realitzat els experiments en règim diferencial.

d) *Concentració d'MTBE en la mescla inicial*: Com que es pretén determinar l'evolució del sistema de reacció fins l'equilibri, la mescla inicial de partida sempre ha sigut exempta d'MTBE, ja que convé partir de condicions el més allunyades possible de l'equilibri químic de la reacció.

4.4.2 DADES EXPERIMENTALS

S'han realitzat dos experiments integrals, que són els que han calgut per a determinar quina és l'equació cinètica que descriu correctament el comportament del reactor. Les condicions d'aquests experiments s'indiquen a la taula 4.4-1.

Taula 4.4-1: Condicions dels experiments realitzats en règim integral

	IB:MeOH 1:1.29	IB:MeOH 1.25:1
Temperatura (°C)	62	62
Massa catalitzador (g)	0.7195	0.5136
Massa inicial isobutè (g)	65.45	74.62
Massa inicial metanol (g)	50.31	33.96
Massa inicial MTBE (g)	0	0

A les figures 4.4-1 i 4.4-2 es mostra l'evolució de la fracció molar d'MTBE amb el temps per a cada experiment realitzat en règim integral. A aquestes gràfiques només es representen els punts experimentals que compleixen el balanç de matèria dins de l'error experimental i obtinguts quan el reactor es trobava en règim isoterm. Els punts experimentals no representats, perquè no complien el balanç de matèria o perquè el reactor no es trobava en règim isoterm, corresponen a:

i) *Inici de la reacció*: Correspon a l'etapa d'estabilització del sistema. Aquesta situació transitòria és relativament llarga. Un dels motius és que la introducció de l'isobutè en el reactor es fa lentament per a que la mescla de reacció sigui uniforme i per a evitar-ne els efectes tèrmics, que es deuen a que l'isobutè es troba a una temperatura inferior a la de l'interior del reactor i a la calor alliberada per l'inici de la reacció. A més el control de la temperatura del reactor es realitza manualment actuant sobre el bany termostàtic, amb el que el sistema té una elevada inèrcia.

ii) *Situació d'equilibri químic*: Només s'ha arribat a l'equilibri en l'experiment pel que inicialment $R_{I/A} = 1.25$. A l'equilibri la reacció es troba molt desplaçada cap a la formació de productes, pel que la concentració d'almenys un dels reactants es força reduïda. A l'experiment indicat, la quantitat de metanol a l'equilibri és tan reduïda que el tamany del pic corresponent obtingut a l'anàlisi cromatogràfica té molt error per a fer-ne la quantificació. Això es constata perquè les mescles analitzades quan la reacció està en equilibri no compleixen els balanços de matèria.

Per als dos experiments realitzats s'hi observa un comportament diferent. Quan a la situació inicial hi ha un excés d'isobutè respecte la relació estequiomètrica (experiment 2), el pendent de la corba que passaria pels punts experimentals tendeix a augmentar amb el temps, fins arribar a la situació d'equilibri, on disminueix sobtadament. Aquest pendent, encara que no correspon estrictament a la velocitat de reacció, sí que hi està relacionat. L'augment del pendent indica que la velocitat de reacció creix, o, sí més no, és manté en presència de producte. Això no succeeix, però, en excés de metanol, on la velocitat de reacció decreix monòtonament a mida que s'hi forma producte. Aquesta diferència ja s'havia observat en els experiments realitzats treballant en règim diferencial (cf. apartat 4.2.2), on amb concentracions elevades d'isobutè la velocitat de reacció era superior quan s'alimentava èter al reactor que no pas en absència d'MTBE a l'aliment. Aquest fet també es troba referenciat a la literatura (Panneman i Beenackers, 1995).

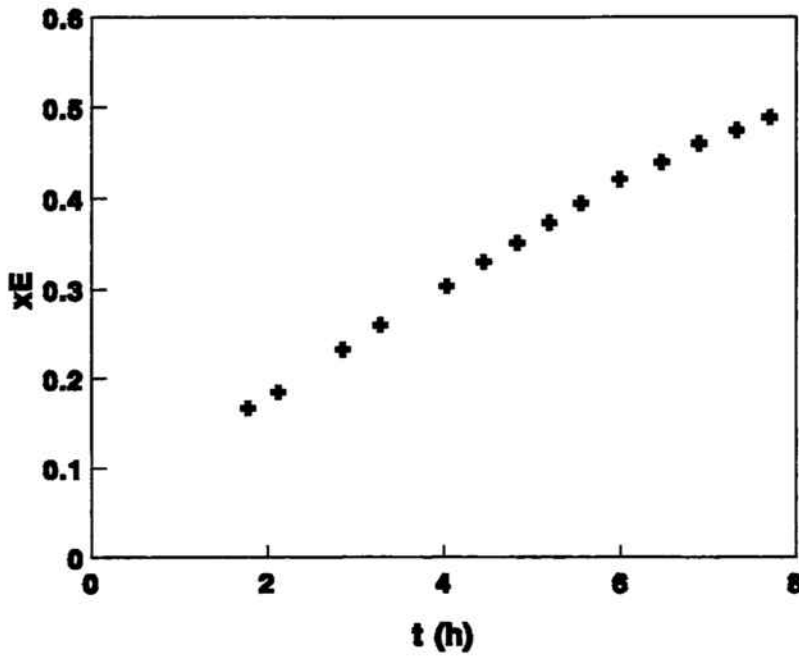


Fig. 4.4-1: Fracció molar d'MTBE experimental en funció del temps per a l'experiment integral amb $R_{IA} = 0.78$.

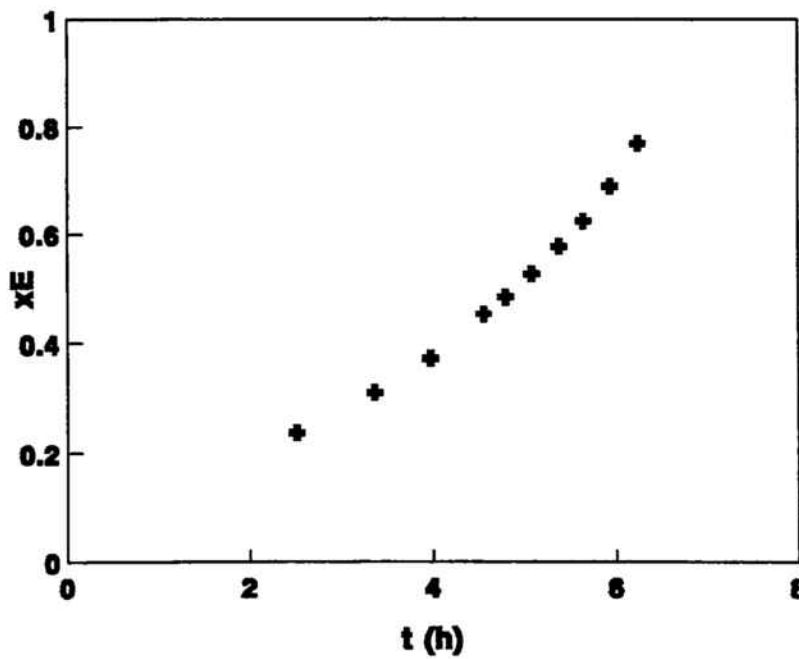


Fig. 4.4-2: Fracció molar d'MTBE experimental en funció del temps per a l'experiment integral amb $R_{IA} = 1.25$

Per tant, el comportament observat confirma la validesa dels experiments realitzats en ambdues instal·lacions.

4.5 RECERCA DE L'EQUACIÓ CINÈTICA A PARTIR DELS EXPERIMENTS EN RÈGIM INTEGRAL

4.5.1 SIMULACIÓ DEL REACTOR INTEGRAL

En principi, la comparació dels resultats observats en els experiments integrals amb els predits per cada equació cinètica a que s'ha arribat a l'apartat 4.3 ha de permetre discriminar entre els possibles models per a determinar-ne quina és la millor equació cinètica que representa la velocitat de reacció.

La simulació s'ha realitzat mitjançant el procés indicat a l'apartat 7.3.3.

4.5.1.1 Relació molar IB:MeOH 1:1.29

Les condicions d'aquest experiment eren les que s'indicaven a la taula 4.4-1. Els resultats experimentals obtinguts es mostraven a la figura 4.4-1.

La simulació s'ha realitzat per a tots els models obtinguts a partir de les dades experimentals obtinguts treballant en règim diferencial i que han superat totes les etapes de discriminació. Aquests models es llisten a continuació (els models entre parèntesis són els que presenten una funció matemàtica equivalent a la del models que els precedeix):

i) Models *LHHW- Ψ* :

0011S (0022S), 0012S, 0021S, 0030S, 0031S, 0032S, 0110I
(0220I), 0120I, 0122I, 0130I, 0210I, 0212I, 0230I, 0232I,
0233I, 1132A.

ii) Models *LHHW- $\Psi(-1)$* :

0111SI (0222SI), 0112SI, 0113SI, 0121SI, 0122SI, 0123SI,
0131SI, 0132SI (0332SI), 0133SI, 0211SI, 0212SI, 0213SI,
0221SI, 0223SI, 0231SI, 0232SI, 0312SI, 0331SI, 0333SI.

iii) *Models LHHW- $\Psi(-2)$* :

0113SIE (0223SIE, 0312SIE, 0331SIE, 0333SIE), 0123SIE
(0331SIE, 0313SIE), 0321SIE (0322SIE, 0323SIE).

La representació conjunta de totes les simulacions i les dades experimentals obtingudes operant en règim integral es mostra a la figura 4.5-1. L'instant $t = 0$ pels valors experimentals ha estat escollit de forma que aquests se situin sobre les corbes de simulació. Aquest instant no es correspon amb l'instant inicial experimental perquè el reactor no hi opera en règim isoterm.

Hom hi pot observar que gairebé els resultats de totes les equacions cinètiques anteriors s'ajusten correctament a les dades experimentals per a valors de x_E per sota de 0.35 aproximadament. Això referma la validesa del procés d'ajust de les equacions cinètiques, ja que en el sistema de microreacció s'han alimentat mescles amb $0 \leq x_E \leq 0.355$.

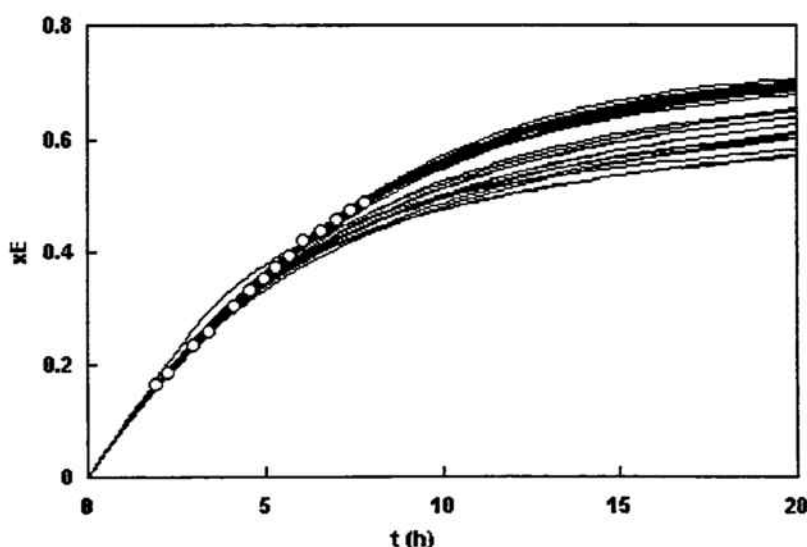


Fig. 4.5-1: Dades experimentals i corbes de simulació del reactor amb $R_{VA} = 0.78$ per a tots els possibles models resultants de les discriminacions anteriors

No obstant, per a $x_E > 0.4$, hom hi pot distingir dos grups diferents d'equacions cinètiques respecte els valors d' x_E predits. Mentre que exactament la meitat dels models, en particular 19, sembla predir-los correctament, l'altra meitat en fa una estimació per defecte.

Per això, cal considerar que el millor model es troba entre els primers, rebutjant-ne, per tant, la resta.

Els models que poden ser rebutjats són, doncs, els següents:

i) *Models LHHW- Ψ* :

0030S, 0031S, 0032S, 0233I, 1132A.

ii) *Models LHHW- $\Psi(-1)$* :

0113SI, 0123SI, 0131SI, 0132SI (0332SI), 0133SI, 0213SI,
0223SI, 0231SI, 0232SI, 0312SI, 0331SI, 0333SI.

iii) *Models LHHW- $\Psi(-2)$* :

0123SIE (0331SIE, 0313SIE), 0321SIE (0322SIE, 0323SIE).

4.5.1.2 Relació molar IB:MeOH 1.25:1

Aquest experiment s'ha realitzat en les condicions que s'indicaven a la taula 4.4-1. La figura 4.4-2 mostrava els resultats obtinguts experimentalment.

Els models considerats són els que no han estat eliminats amb la comparació de les dades experimentals de l'experiment integral anterior. Anàlogament al cas anterior, s'ha realitzat la simulació de l'experiment amb totes les equacions cinètiques considerades. El que n'ha resultat es mostra a la figura 4.5-2, on també s'hi representen a títol indicatiu els punts que no complien el balanç de matèria i/o la isothermicitat del reactor.

Com a l'experiment integral anterior, per a $x_E < 0.3$ totes les equacions cinètiques en prediuen correctament el comportament. Per a fraccions molars superiors, els valors predits per les equacions cinètiques difereix notablement. Hom hi pot observar que només una única equació cinètica, la corresponent al model 0113SIE, descriu correctament l'evolució de x_E a l'interior del reactor. Per tant, cal considerar que el mecanisme que descriu la cinètica del procés es troba entre els que han originat aquella equació cinètica.

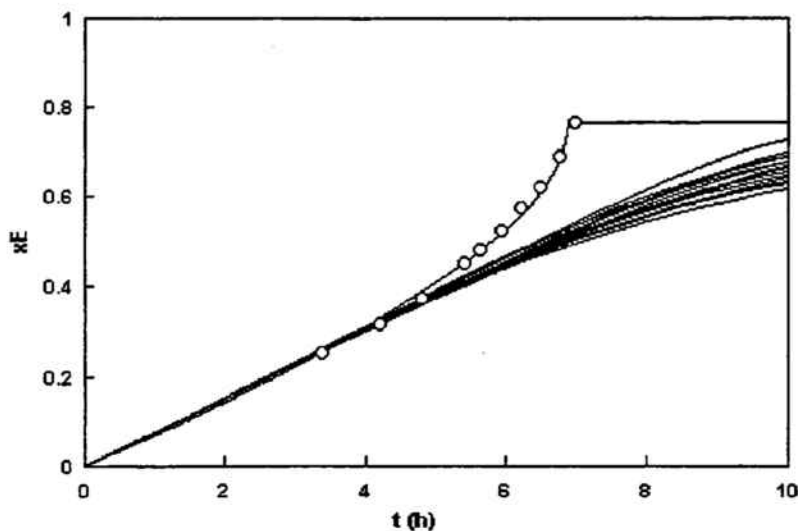


Fig. 4.5-2: Dades experimentals i corbes de simulació del reactor amb $R_{V/A} = 1.25$ per a tots els possibles models resultants de les discriminacions anteriors

4.5.2 EQUACIÓ CINÈTICA RESULTANT PER A LA REACCIÓ DE SÍNTESI D'MTBE

De l'anàlisi de les dades obtingudes en règim integral es desprèn que l'equació cinètica que descriu correctament l'evolució del reactor és la següent

$$r = \Psi k \left(\frac{a_I^2}{a_A^2} - \frac{a_E^2}{K^2 a_A^4} \right)$$

on

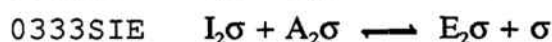
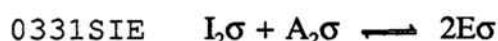
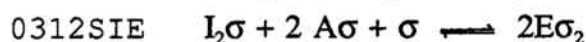
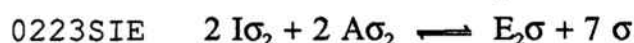
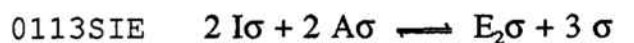
$$k \left[\frac{\text{mol}}{\text{h g}} \right] = (0.351 \pm 0.021) \exp \left\{ - (9707 \pm 134) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{340.65} \right) \right\}$$

$$\Psi = \exp \left\{ \frac{\bar{V}_m \phi_p^2}{R T} \left[\delta_m - (22.03 \pm 0.63) 10^3 \right]^2 \right\}$$

essent-hi \bar{V}_m el volum molar mig de la mescla líquida, δ_m el seu paràmetre de solubilitat,

expressat en $(J/m^3)^{1/2}$, i ϕ_p la porositat, en tant per u, del polímer o resina.

Els models proposats a estudi present per als que s'obté aquesta equació cinètica són els que s'indiquen a continuació (també s'hi indica la reacció a la superfície que hi té lloc, que correspon a l'etapa controlant):



En principi, no és possible distingir quin d'ells és el mecanisme correcte, ja que tots ells presenten la mateixa equació cinètica, tret del desdoblament de la constant cinètica global en la constant cinètica intrínseca i les constants d'adsorció. No obstant, de l'observació del conjunt de models resultants sí que és possible treure les següents conclusions:

- i) La necessitat de la inclusió del factor Ψ en l'equació cinètica cal atribuir-la a que la resina mostra una activitat catalítica que varia en funció de les característiques del medi de reacció.
- ii) En el terme potencial de l'equació cinètica, l'activitat dels compostos i la constant d'equilibri es troben elevats al quadrat. Aquest fet es dona únicament en els models en què s'ha considerat que un o més dels compostos sofreix una adsorció de dues molècules sobre un sol centre. Aquest tipus d'adsorció podria presentar, però, problemes estèrics per la relació de tamanys entre les molècules adsorbides i la del centre actiu (grup sulfònic). Per tant, hom pot considerar-hi dues possibilitats:
 - ii.1) L'adsorció de dues molècules de la mateixa espècie es dona no sobre un sol centre actiu, sinó sobre un conjunt de centres actius que funcionen com si fossin únicament un de sol. Com a conseqüència, una major concentració de centres actius, com succeeix a l'interior de les partícules de resina, mostraria una activitat més elevada. Diferents estudis (Jeřábek, 1980; Ihm et al., 1988) indiquen que, per a diferents resines sulfòniques d'estirè-divinilbenzè, els centres actius interns són més actius que els externs. Aquest fet porta a pensar que el que hom considera un centre actiu equival, en realitat, a un conjunt de

grups $-\text{SO}_3$ contigus que actuen alhora en l'adsorció de les espècies sobre la resina.

- ii.2) La causa última de que les activitats i la constant d'equilibri es trobin elevades al quadrat és que a l'etapa de reacció a la superfície estan involucrades alhora dues molècules d'isobutè, dues de metanol i dues de MTBE (cf. apartat 4.3.2.3). Així seria necessària en una etapa elemental la participació de totes aquestes molècules en un mecanisme concertat per a que hi tingui lloc el trencament i formació d'enllaços dels reactants necessaris per a formar les dues molècules d'èter.
- iii) L'absència del sumand '1' en el terme d'adsorció indica que el nombre de centres actius lliures és menyspreable en front del nombre de centres actius ocupats per molècules que s'hi adsorbeixen.
- iv) Al terme d'adsorció només hi apareix el sumand corresponent a l'adsorció del metanol. Per tant, tant l'isobutè com l'MTBE s'hi adsorbeixen en una extensió menyspreable en front de la l'adsorció de l'alcohol.
- v) L'absència dels sumands en el terme d'adsorció corresponents a l'isobutè i a l'MTBE no permet determinar el tipus d'adsorció que presenten aquestes espècies sobre els centres actius del catalitzador.
- vi) El fet de que en el denominador de l'equació cinètica apareixi l'activitat del metanol elevada a 4 és degut a la combinació de sumands de l'exponent d' a_A i del terme d'adsorció. Això pot ser atribuït a dos possibles casos:
- vi.1) a_A hi apareix elevat al quadrat i també ho està el terme d'adsorció. Aquest cas implicaria que l'adsorció de metanol es donaria com dues molècules per centre actiu. i l'isobutè reaccionaria adsorbit com una o dues molècules sobre un sol centre. L'èter podria presentar qualsevol dels tipus d'adsorció proposats en els mecanismes.
- vi.2) a_A es troba elevat a 1 i el terme d'adsorció és elevat a la quarta potència. D'aquesta manera, el metanol es trobaria adsorbit sobre un únic o sobre dos centres actius. El total de centres actius implicats en la reacció a la superfície

seria igual a quatre.

Com que no es pot distingir entre quin dels models resultants de la discriminació és el model correcte, no es pot obtenir el valor de l'energia d'activació de la reacció a partir dels paràmetres de l'equació cinètica, ja que per a tots els models la forma matemàtica de l'equació és la mateixa, mentre que per a cadascun d'ells la constant k de l'equació cinètica correspon a un productori diferent de constant cinètica i constants d'equilibri d'adsorció.

Sí que es pot, però, calcular l'energia d'activació aparent a partir de l'anterior equació cinètica. El valor que se n'obté és

$$E_{ap} = (80.70 \pm 1.11) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Aquest valor s'adiu amb els valors indicats a la literatura (taula 1.3-3).

El valor del paràmetre de solubilitat de la resina que se n'obté és

$$\delta_p = (22.03 \pm 0.63) 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$$

que és molt proper a $22.73 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$, valor estimat pel mètode contribució de grups.

Finalment, no ha estat possible determinar els valors d'entalpies i entropies d'adsorció, car la forma de l'equació cinètica no ho permet.

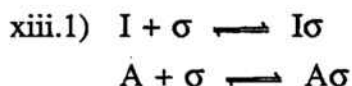
CONCLUSIONS

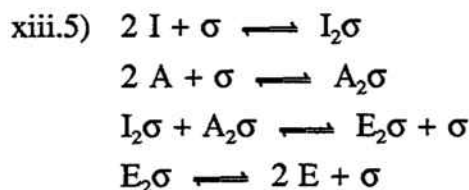
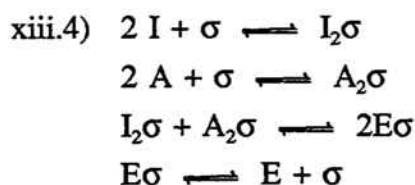
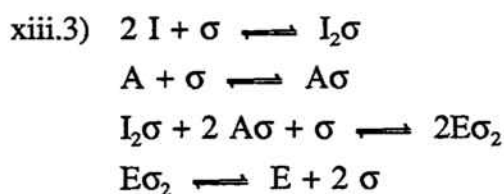
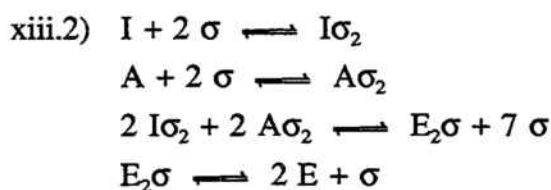
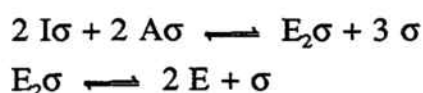
Les conclusions més importants que es desprenen d'aquesta recerca, per a les condicions en què s'ha treballat, són les següents:

- i) En el sistema reaccionant isobutè-metanol-MTBE no s'ha observat en les condicions experimentals assajades i en presència de la resina Bayer K2631 la formació de cap subproducte fruit de les possibles reaccions secundàries (dimerització del metanol a dimetilèter, hidratació de l'isobutè a alcohol *terc*-butílic i dimerització de l'isobutè per a formar α - i β -diisobutè).
- ii) En el sistema de microreacció en continu s'ha obtingut un llit catalític isoterm per dilució del catalitzador amb quars, el que s'ha verificat per l'absència de perfils radial i axial de temperatura. El quars pot ser considerat com inert, perquè s'ha comprovat que no catalitza la formació del producte. El llit del reactor compleix els criteris per a suposar-hi menyspreable els efectes de *by-passing* i de dilució.
- iii) Els efectes de transferència de matèria (interna i externa) són menyspreables per als tamanys de partícula compresos entre 0.063 i 0.25 mm i velocitats lineals de pas superiors a 0.15 cm s^{-1} , suposant-hi llit buit, emprats en en el microreactor.
- iv) El microreactor es comporta diferencialment per a conversions menors d'un 10%.
- v) L'isobutè presenta un efecte positiu sobre la velocitat de reacció, mentre que el metanol la inhibeix. Contràriament a l'esperat, la velocitat de reacció augmenta en quan en el sistema hi ha MTBE.
- vi) La reacció és fortament sensible amb la temperatura. El valor de l'estimat de l'energia

d'activació aparent obtingut de la dependència de la velocitat de reacció amb la temperatura està d'acord amb els valors indicats a la literatura.

- vii) El tractament de les dades experimentals considerant que és un sistema catalític homogeni origina constants cinètiques negatives per a la reacció inversa, el que permet concloure que la reacció no transcorre per mecanismes homogenis.
- viii) Els resultats obtinguts en l'aplicació dels mecanismes LHHW mostren l'existència de biaixos en les representacions dels residus en front de totes les variables, el que hi indica la manca de variables no incloses en l'equació cinètica.
- ix) La millor forma de descriure les interaccions entre la fase líquida i el catalitzador per al sistema estudiat és mitjançant el paràmetre de solubilitat de Hildebrandt.
- x) La inclusió del paràmetre de solubilitat de la mescla i de la resina en forma d'un factor de l'equació cinètica suposa la desaparició del biaix observat en la representació de residus per als models LHHW i una reducció molt significativa en la suma quadràtica dels models ajustats, no només atribuïble a l'augment del nombre de paràmetres a ajustar.
- xi) La discriminació de models en base a criteris matemàtics i físico-químics permet reduir el nombre de models cinètics a considerar i en selecciona el més consistent amb les característiques del sistema de reacció.
- xii) Els resultats obtinguts en el dispositiu de reacció en discontinu són predits correctament per tots els models seleccionats de les discriminacions anteriors dintre de l'interval de treball en què s'han dut a terme els experiments en règim diferencial.
- xiii) La comparació dels resultats obtinguts en el dispositiu de reacció en discontinu fins a condicions properes a l'equilibri amb la simulació del reactor tanc agitat permeten seleccionar un reduït nombre de models que descriuen correctament l'evolució de la composició de la mescla de reacció amb el temps. Les etapes elementals considerades per aquests models són les següents:





xiv) Tots els models resultants de la discriminació tenen en comú que assumeixen que l'etapa controlant de la velocitat de reacció és la reacció a la superfície del catalitzador, que hi és menyspreable l'extensió de l'adsorció de l'isobutè i de l'MTBE en front de l'adsorció del metanol, que el nombre de centres actius lliures en el catalitzador és menyspreable en front dels centres actius ocupats i que dues molècules de metanol reaccionen amb dues molècules d'isobutè per a originar dues molècules d'MTBE.

xv) L'equació cinètica associada als models anteriors presenta la mateixa forma matemàtica i només es diferencien per la correspondència entre les constants cinètiques i d'equilibri d'adsorció i els paràmetres de l'equació. Aquesta equació és la següent:

on a_I , a_A i a_E són, respectivament, l'activitat de l'isobutè, del metanol i de l'MTBE,

$$r = \Psi k \left(\frac{a_I^2}{a_A^2} - \frac{a_E^2}{K^2 a_A^4} \right)$$

K és la constant d'equilibri de la reacció i

$$k \left[\frac{\text{mol}}{\text{h g}} \right] = (0.351 \pm 0.021) \exp \left\{ - (9707 \pm 134) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{340.65} \right) \right\}$$

$$\Psi = \exp \left\{ \frac{\bar{V}_m \phi_p^2}{R T} \left[\delta_m - (22.03 \pm 0.63) 10^3 \right]^2 \right\}$$

essent-hi \bar{V}_m el volum molar de la mescla líquida, δ_m el seu paràmetre de solubilitat, expressat en $(\text{J/m}^3)^{1/2}$, i ϕ_p la porositat, en tant per u, del polímer o resina.

- xvi) El valor de l'energia d'activació aparent que s'obté a partir de l'anterior equació cinètica és

$$E_{ap} = (80.70 \pm 1.11) \text{ kJ mol}^{-1}$$

que està d'acord amb els valors indicats a la literatura.

- xvii) El valor del paràmetre de solubilitat de la resina que se n'obté és

$$\delta_p = (22.03 \pm 0.63) 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$$

que és molt proper a $22.73 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$, valor estimat pel mètode contribució de grups.

- xviii) No ha estat possible determinar el valor de l'energia d'activació de la reacció, ja que per a tots els models la forma matemàtica de l'equació és la mateixa, mentre que per a cadascun d'ells la constant k de l'equació cinètica correspon a un productori diferent de constant cinètica i constants d'equilibri d'adsorció. Tampoc no ha estat possible deduir-ne els valors d'entalpies i entropies d'adsorció per la forma de l'equació cinètica.

RECOMANACIONS

En base a les conclusions establertes, es fan les següents recomanacions:

- i) Aplicar l'equació cinètica obtinguda en aquest treball a experiments realitzats en presència de diferents inerts o diluents, amb característiques polars diferents, i amb fracció C_4 per a comprovar que aquella equació també hi és vàlida.
- ii) Utilitzar l'equació cinètica proposada per a simular un reactor industrial per a la síntesi d'MTBE i comparar els resultats amb les dades del reactor real.
- iii) Comprovar-hi la validesa de l'aplicació de l'equació cinètica obtinguda estudiant el mateix sistema, però utilitzant-hi com a catalitzador resines sulfòniques macroporoses amb característiques diferents a les de la resina utilitzada en aquest estudi.
- iv) Estudiar la reacció d'addició d'altres alcohols (etanol, isopropanol, propanol, ...) a l'isobutè en fase líquida per a comprovar l'aplicabilitat de la inclusió del paràmetre de solubilitat en l'equació cinètica en forma del factor Ψ .
- v) Comprovar si en altres sistemes químics diferents de l'actual, però també catalitzats per resines i amb un canvi important de la polaritat del medi de reacció, la inclusió del factor Ψ suposa una millora en la predicció de la velocitat de reacció.
- vi) Determinar experimentalment per mètodes calorimètrics i termogravimètrics l'entalpia i l'entropia d'adsorció de l'isobutè i de l'MTBE sobre la resina.
- vii) Determinar, per medis diferents dels emprats en aquest treball, el paràmetre de solubilitat de la resina Bayer K2631.

APÈNDIXS

7.1 ESTIMACIÓ DE PROPIETATS

7.1.1 DENSITAT DE MESCLES

En la bibliografia no s'han trobat dades sobre la densitat de les mescles IB-MeOH-MTBE. Per això s'han estimat aquests valors. D'entre els diferents mètodes d'estimació de densitats de mescles, s'ha escollit el mètode HBT (Hankinson-Brost-Thomson), que és el recomanat per a mescles líquides comprimides (Reid et al., 1987).

7.1.1.1 Mètode Hankinson-Brost-Thomson

Segons aquest mètode, la densitat d'un líquid pur comprimit pot estimar-se a partir del volum molar mitjançant la següent expressió:

$$V = V_s \left(1 - c \ln \frac{\beta + P}{\beta + P_v} \right)$$

on V és el volum molar del líquid, V_s és el volum molar del líquid saturat a la pressió de vapor P_v i P és la pressió a la que està sotmès el líquid. c i β s'obtenen, respectivament, a partir de les expressions

$$c = 0.0861488 + 0.0344483 \omega_{SRK}$$

$$\frac{\beta}{P_c} = -1 - 9.070217(1 - T_r)^{1/3} + 62.45326(1 - T_r)^{2/3} - 135.1102(1 - T_r) + e(1 - T_r)^{4/3},$$

essent-hi ω_{SRK} el factor acèntric, paràmetre de les correlacions HBT, P_c la pressió crítica del

compost considerat, T_r la seva temperatura reduïda ($T_r = T/T_c$, on T_c és la temperatura crítica) i

$$e = \exp (4.79594 + 0.250047 \omega_{SRK} + 1.14188 \omega_{SRK}^2)$$

El volum molar del líquid saturat, V_s , es calcula mitjançant la següent correlació:

$$\frac{V_s}{V^*} = V_R^{(0)} [1 - \omega_{SRK} V_R^{(8)}]$$

$$V_R^{(0)} = 1 - 1.52816(1 - T_r)^{1/3} + 1.43907(1 - T_r)^{2/3} - 0.81446(1 - T_r) + 0.190454(1 - T_r)^{4/3}$$

$$V_R^{(8)} = \frac{-0.296123 + 0.386914 T_r - 0.0427258 T_r^2 - 0.0480645 T_r^3}{T_r - 1.00001}$$

on V^* és el volum característic del component pur.

Els valors del factor acèntric, de les propietats crítiques i del volum característic de l'isobutè, el metanol i l'MTBE han estat trobats en la bibliografia (Reid et al., 1987). Els valors emprats en l'aplicació del mètode HBT han estat:

	ω_{SRK} , adim	T_c , K	P_c , bar	V^* , cm ³ /mol
Isobutè	0.1959	417.90	40.0	236.9
Metanol	0.5536	513.15	80.9	119.8
MTBE	0.2670	497.10	33.7	324.9

Les regles de mescla per a l'equació HBT són

$$T_{c_m} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j V_{ij}^* T_{c_{ij}}}{V_m^*}$$

$$V_m^* = \frac{1}{4} \left[\sum_i x_i V_i^* + 3 \left(\sum_i x_i V_i^{*2/3} \right) \left(\sum_i x_i V_i^{*1/3} \right) \right]$$

$$V_{ij}^* T_{c_{ij}} = \left(V_i^* T_{c_i} V_j^* T_{c_j} \right)^{1/2}$$

$$\omega_{SRK_m} = \sum_i x_i \omega_{SRK_i}$$

$$P_{c_m} = \frac{(0.291 - 0.080 \omega_{SRK_m}) R T_{c_m}}{V_m^*}$$

Quan la mescla és un líquid comprimit, la pressió de vapor de la mescla, P_{vpm} , es calcula per

$$P_{vpm} = P_{c_m} P_{r_m}$$

on P_{r_m} es calcula a partir de l'equació generalitzada de Riedel de la pressió de vapor

$$\log P_{r_m} = P_{r_m}^{(0)} + \omega_{SRK_m} P_{r_m}^{(1)}$$

$$P_{r_m}^{(0)} = 5.8031817 \log T_{r_m} + 0.07608141 \alpha$$

$$P_{r_m}^{(1)} = 4.86601 \log T_{r_m} + 0.03721754 \alpha$$

$$\alpha = 35.0 - \frac{36.0}{T_{r_m}} - 96.736 \log T_{r_m} + T_{r_m}^6$$

$$T_{r_m} = \frac{T}{T_{c_m}}$$

7.1.1.2 Llistat del programa

El mètode HBT ha estat aplicat mitjançant el següent programa. En ell les dades (fraccions molars, pressió i temperatura de la mescla), s'introdueixen en forma de fitxer de text. La sortida de resultats té lloc en un altre fitxer de text.

```

const
  No_Comp = 3;
type
  vect_c_real = array[1..No_Comp] of real;
var
  i : integer;
  T, P, Vm, dm : real;
  f_1, f_2 : text;
  x, conc : vect_c_real;

procedure Calcul_HBT (x: vect_c_real; T, P: real; var Vm, dm: real;
  var conc: vect_c_real);
var
  i, j : integer;
  wSRKm, Vxm, Trm, Pcm, c, e, beta, alfa, P0rm, P1rm, Prm, Pvpm,
  V0Rm, VdRm, Vsm, aux1, aux2, aux3, aux4 : real;
  M, wSRK, Vx, Tc : vect_c_real;

function log (x: real): real;
begin
  log := ln(x) / ln(10)
end;

begin
  {1: isobutè, 2: MeOH, 3: MTBE}
  M[1] := 56.108; M[2] := 32.042; M[3] := 88.150; wSRK[1]:= 0.1959;
  wSRK[2] := 0.5536; wSRK[3] := 0.2670; Vx[1] := 236.9; Vx[2] := 119.8;
  Vx[3] := 324.9; Tc[1] := 417.90; Tc[2] := 513.15; Tc[3] := 497.10;
  wSRKm := 0;
  aux1 := 0; aux2 := 0; aux3 := 0; aux4 := 0;
  for i := 1 to No_Comp do
    begin
      wSRKm := wSRKm + x[i] * wSRK[i]; aux1 := aux1 + x[i] * Vx[i];
      aux2 := aux2 + x[i] * exp(2/3*ln(Vx[i]));
      aux3 := aux3 + x[i] * exp(1/3*ln(Vx[i]));
      for j:=1 to No_Comp do
        aux4 := aux4 + x[i]*x[j]*sqrt(Vx[i]*Tc[i] * Vx[j]*Tc[j])
      end;
      Vxm := (aux1 + 3 * aux2 * aux3) / 4; Trm := T / (aux4 / Vxm);
      Pcm := (0.291 - 0.080 * wSRKm) * 83.14 * T / Vxm;
      c := 0.0861488 + 0.0344483 * wSRKm;
      e := exp(4.79594 + 0.250047 * wSRKm + 1.14188 * wSRKm * wSRKm);
    end;
  end;

```



```

beta := - 1 - 9.070217*exp(ln(1-Trm)/3) + 62.45326*exp(2/3*ln(1-Trm));
beta := (beta - 135.1102*(1-Trm) + e*exp(4/3*ln(1-Trm))) * Pcm;
alfa := 35 - 36 / Trm - 96.736 * log(Trm) + exp(6 * ln(Trm));
P0rm := 5.8031817 * log(Trm) + 0.07608141 * alfa;
P1rm := 4.86601 * log(Trm) + 0.03721754 * alfa;
Prm := exp((P0rm + wSRKm * P1rm) * ln(10)); Pvpm := Pcm * Prm;
V0Rm := 1 - 1.52816*exp(ln(1-Trm)/3) + 1.43907*exp(2/3*ln(1-Trm));
V0Rm := V0Rm - 0.81446*(1-Trm) + 0.190454*exp(4/3*ln(1-Trm));
VdRm := -0.296123 + 0.386914*Trm - 0.0427258 * Trm * Trm;
VdRm := (VdRm - 0.0480645 * Trm * Trm * Trm) / (Trm - 1.00001);
Vsm := Vxm * V0Rm * (1 - wSRKm * VdRm);
Vm := Vsm * (1 - c * ln((beta + P) / (beta + Pvpm)));
aux1 := 0;
for i := 1 to No_Comp do aux1 := aux1 + x[i] * M[i];
dm := aux1 / Vm;
for i := 1 to No_Comp do conc[i] := x[i] * dm * 1000 / aux1
end;

begin
Assign (f_1,'dades.prm'); Assign (f_2,'result.prm'); Reset (f_1); Rewrite (f_2);
while not EOF(f_1) do
begin
for i := 1 to No_Comp do Read (f_1,x[i]);
ReadLn (f_1,T,P); Calcul_HBT (x,T,P,Vm,dm,conc); Write (f_2,Vm,' ',dm);
for i := 1 to No_Comp do Write (f_2,' ',conc[i]); WriteLn (f_2)
end;
Close (f_1); Close (f_2)
end.

```

7.1.2 PARÀMETRE DE SOLUBILITAT δ DE HILDEBRAND

En el sistema de reacció del present estudi hi estan implicades una fase líquida, la mescla reaccionant, i una fase sòlida, la resina que actua com a catalitzador. La quantificació de les interaccions entre la mescla líquida i la resina s'ha realitzat mitjançant el paràmetre de solubilitat δ de Hildebrand, també anomenat paràmetre de cohesió.

7.1.2.1 Paràmetre de solubilitat de la mescla de reacció

Per a una mescla multicomponent, hom pot calcular-ne el paràmetre de solubilitat δ_m segons la següent expressió (Reid et al., 1987):

$$\delta_m = \sum_i \Phi_i \delta_i$$

on el sumatori s'extén a tots els components de la mescla líquida i Φ_i és la fracció volumètrica del component i .

En el càlcul de Φ_i hom ha suposat que els volums són additius. Fent-hi aquesta suposició es comet possiblement un error, ja que els compostos químics de la mescla són de natura molt diferent. No obstant, els mètodes d'estimació de densitat de mescles multicomponents també porten associat un error, que augmenta a mida que les propietats dels compostos són més dissemblants (Reid et al., 1987). Així, doncs, s'ha calculat Φ_i com

$$\Phi_i = \frac{x_i \frac{M_i}{\rho_i}}{\sum_j x_j \frac{M_j}{\rho_j}}$$

on M_i i ρ_i són, respectivament, la massa molecular i la densitat, a la temperatura corresponent, del compost i .

Per al càlcul del paràmetre de solubilitat mig de la mescla de reacció han estat utilitzats els valors de l'entalpia de vaporització i de la densitat de l'isobutè, alcohol i èter a les temperatures de treball. A partir d'aquests, s'ha calculat els valors de δ per als compostos purs a les diferents temperatures d'acord amb l'expressió

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta U_v}{\bar{V}_d}} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - R T}{\bar{V}_d}}$$

on \bar{V}_d és el volum molar del dissolvent, ΔU_v i ΔH_v són, respectivament, l'energia interna i entalpia molar de vaporització del líquid pur a la temperatura T i R és la constant universal dels gassos ideals. Els valors emprats es llisten a les taules 7.1-1 a 7.1-3.

Degut a l'absència de dades d'entalpies de vaporització de l'MTBE a diferents temperatures en la bibliografia, ha calgut estimar-ne el valor. Per a fer-ho, s'ha emprat la relació de Watson, que és la recomenada quan hom disposa de l'entalpia de vaporització a una temperatura de referència i de la temperatura reduïda (Reid et al., 1987)

Taula 7.1-1: Entalpia de vaporització d'isobutè, metanol i MTBE (^a Gallant, 1968; ^b estimats mitjançant la relació de Watson)

T (°C)	ΔH_v (kJ mol ⁻¹)		
	isobutè ^a	metanol ^a	MTBE ^b
45	19.0	36.5	29.2
60	17.8	35.5	28.3
75	16.4	34.5	27.3
90	14.8	33.5	26.2

Taula 7.1-2: Densitat d'isobutè, metanol i MTBE (^a Gallant, 1970; ^b Obama et al., 1985)

T (°C)	ρ (kg m ⁻³)		
	isobutè ^a	metanol ^a	MTBE ^b
45	560	770	710
60	540	755	700
75	520	740	680
90	490	720	670

Taula 7.1-3: Paràmetre de solubilitat calculat per a l'isobutè, metanol i MTBE a les temperatures de treball

T (K)	$\delta \cdot 10^{-3}$ (J/m ³) ^{1/2}		
	isobutè	metanol	MTBE
45	12.78	28.54	14.63
60	12.04	27.78	14.23
75	11.20	27.03	13.71
90	10.14	26.18	13.27

$$\Delta H_{v,2} = \Delta H_{v,1} \left(\frac{1 - T_{r,2}}{1 - T_{r,1}} \right)^{0.375}$$

on els subíndexs 1 i 2 indiquen, respectivament, les temperatures de referència i aquella per a la que hom vol estimar-ne l'entalpia, i $T_{r,i}$ és la temperatura reduïda a la temperatura i . Per a l'MTBE, els valors considerats són $\Delta H_{v,1}(25^\circ\text{C}) = 30.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $T_c = 496.4 \text{ K}$.

7.1.2.2 Paràmetre de solubilitat del catalitzador

El valor numèric del paràmetre de solubilitat d'un polímer, δ_p , s'obté normalment per estimació amb mètodes de contribució de grups. Segons Sourirajan i Matsuura (1983), δ es calcula com

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i E_{coh,i}}{\sum_i \bar{V}_i}}$$

on $E_{coh,i}$ i \bar{V}_i són, respectivament, l'energia de cohesió i el volum molar del grup estructural i . A la taula 7.1-4 es llisten els valors per als grups corresponents. La resina K2631 té un grau de reticulació del 18%, és a dir, una relació massica estirè(S):divinilbenzè(DVB) 82:18, i una capacitat de 4.83 mol/kg (mol/kg: 4.797 S, 0.8426 DVB i 4.83 SO₃H). Així, s'obté un valor de δ_p de $22.73 \cdot 10^3 \text{ (J/m}^3\text{)}^{1/2}$.

Taula 7.1-4: Energia de cohesió i volum dels grups estructurals constituents de la resina K2631 (Sourirajan i Matsuura, 1983)

Grup	$E_{coh,i}$ (cal/mol)	V_i (cm ³ /mol)
- CH ₂ -	1180	16.1
> CH -	820	-1.0
- C ₆ H ₅	7630	71.4
- C ₆ H ₄ -	7630	52.4
- SO ₃ H	4500	27.6

7.1.3 COEFICIENTS D'ACTIVITAT

Els coeficients d'activitat de mescles líquides poden ser determinats a partir de varies dades experimentals de l'equilibri líquid-vapor. Sovint, però, aquestes dades no estan disponibles, pel que cal estimar-ne els coeficients mitjançant alguna correlació adequada. El mètode UNIFAC d'estimació de coeficients d'activitat és una d'aquestes correlacions.

7.1.3.1 Mètode UNIFAC

El mètode UNIFAC segueix el mètode ASOG (Analytical Solution Of Groups), és a dir, es basa en considerar les interaccions que tenen lloc entre els grups estructurals que componen les molècules. L'aventatge que presenta aquest mètode és l'estimació dels coeficients d'activitat en els casos en què no és possible obtenir dades experimentals.

Així, el coeficient d'activitat molecular se separa en dues parts, que es corresponen amb dos tipus de contribucions (Reid et al., 1987):

- i) *Part combinatòria*: contribució deguda a les diferències en el tamany molecular.
- ii) *Part residual*: contribució deguda a les interaccions moleculars.

La part combinatòria s'estima per l'equació atèrmica de Flory-Huggins, mentre que la part residual s'estima mitjançant l'equació de Wilson aplicada als grups funcionals. Llavors, el coeficient d'activitat d'un component i es calcula segons l'equació:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R ,$$

on els sumands del membre de la dreta corresponen, respectivament, al logaritme natural dels coeficients d'activitat deguts a les parts combinatòria i residual.

La part combinatòria del mètode UNIFAC és la mateixa que la corresponent a la del mètode UNIQUAC (Universal Quasi Chemical), en la que només s'hi consideren les propietats dels compostos purs. El coeficient d'activitat combinatori per al compost i pot estimar-se mitjançant l'expressió

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j ,$$

on

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

Els paràmetres r_i i q_i corresponen a la suma dels paràmetres de volum (R_k) i àrea (Q_k) dels grups que configuren els diferents tipus de molècules

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k, \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

on $v_k^{(i)}$ és el nombre de grups del tipus k que hi ha en la molècula i i R_k i Q_k són, respectivament, el volum i l'àrea superficial de Van der Waals del grup normalitzats.

La part residual del coeficient d'activitat s'obté considerant-hi el concepte de solució de grups

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$$

on Γ_k és el coeficient d'activitat residual del grup k a la mescla i $\Gamma_k^{(i)}$ és el coeficient d'activitat residual del grup k a una solució de referència que contengui només molècules del tipus i . Per tant, el coeficient d'activitat residual del grup k en la molècula i depèn de la pròpia molècula i dels compostos amb els que està en contacte.

El coeficient d'activitat residual del grup k s'obté mitjançant l'expressió

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right]$$

mentre que el valor corresponent en la solució de referència respon a l'equació

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m^{(i)} \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m^{(i)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n^{(i)} \Psi_{nm}} \right]$$

En les expressions anteriors, θ_m i $\theta_m^{(i)}$ són la fracció d'àrea del grup m en la mescla i en el compost i , respectivament. Aquests valors es calculen com

$$\theta_m = \frac{x_m Q_m}{\sum_n x_n Q_n}, \quad \theta_m^{(i)} = \frac{x_m^{(i)} q_m}{\sum_n x_m^{(i)} q_n}$$

on x_m i $x_m^{(i)}$ són, respectivament, la fracció molar del grup m a la mescla i en el compost i .

El paràmetre Ψ_{mn} és el paràmetre d'interacció de grup, que ve donat per

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nm}}{R T}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right)$$

on U_{mn} és una mesura de l'energia d'interacció del grup m amb el grup n . Els valors de a_{mn} provenen de dades experimentals d'equilibri de fases.

Els valors dels paràmetres del mètode UNIFAC utilitzats en el aquest treball es mostren a les taules 7.1-5 a 7.1-7.

Taula 7.1-5: Valors del volum (R) i de l'àrea superficial (Q) de van der Waals normalitzats corresponents als grups estructurals (Fredeslund et al., 1977)

Grup estructural	R	Q
CH ₃	0.9011	0.848
CH ₂	0.6744	0.540
C	0.2195	0.000
CH ₂ =CH	1.3454	1.176
CH ₂ =C	1.1173	0.988
CH=C	0.8886	0.676
OH	1.0000	1.200
CH ₃ OH	1.4311	1.432
H ₂ O	0.9200	1.400
CH ₃ O	1.1450	1.088
CH ₂ O	0.9183	0.780

Taula 7.1-6: Nombre de grups estructurals (k) que hi ha en les molècules (i) implicades en aquest treball ($v_k^{(i)}$). Grup 1: CH₃; grup 2: CH₂; grup 3: C; grup 4: CH₂=CH; grup 5: CH₂=C; grup 6: CH=C; grup 7: OH; grup 8: CH₃OH; grup 9: H₂O; grup 10: CH₃O; grup 11: CH₂O.

	Grups estructurals										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Isobutè	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Metanol	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Etanol	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
MTBE	3	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0
ETBE	4	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1
Aigua	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
1-butè	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
α-diisobutè	4	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0
β-diisobutè	5	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0
TBA	3	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0
Dimetil èter	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Dietil èter	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Taula 7.1-7: Paràmetres d'interacció (a_{mn}) entre els grups m i n . Grups A: CH₃, CH₂, C; grups B: CH₂=CH, CH₂=C, CH=C; grup C: OH; grup D: CH₃OH; grup E: H₂O; grups F: CH₃O, CH₂O (^a Fredeslund et al., 1977; ^b Skjold-Jørgensen et al., 1979; ^c Almeida et al., 1983; ^d Tiegs et al., 1987).

	A	B	C	D	E	F
A	0	86.020 ^c	986.5 ^b	697.2 ^a	1318.0 ^a	251.5 ^a
B	-35.36 ^c	0	524.1 ^c	787.6 ^c	270.6 ^c	214.5 ^c
C	156.4 ^b	457.0 ^c	0	-137.1 ^b	353.5 ^b	28.06 ^b
D	16.51 ^b	-12.52 ^c	249.1 ^b	0	-181.0 ^b	-128.6 ^d
E	300 ^b	496.1 ^c	-229.1 ^b	289.6 ^b	0	540.5 ^b
F	83.36 ^b	26.51 ^c	237.7 ^b	238.4 ^d	-314.7 ^b	0

7.1.3.2 Llistat del programa

El programa de càlcul s'ha realitzat per a 12 compostos. Aquest són els que s'ha considerat a priori que podien aparèixer en el treball experimental. S'ha previst també el cas de què la font d'isobutè fos fracció C₄. Aquests són:

- | | | |
|-------------|-------------------------|------------------------|
| 1.- Isobutè | 2.- Metanol | 3.- Etanol |
| 4.- MTBE | 5.- ETBE | 6.- Aigua |
| 7.- 1-butè | 8.- α -diisobutè | 9.- β -diisobutè |
| 10.- TBA | 11.- Dimetil èter | 12.- Dietil èter |

Ha estat dissenyat com una unitat que s'implementava en els programes que necessitaven del mètode UNIFAC per al càlcul de les activitats. El llistat es mostra a continuació:

```
interface
  const
    MaxComp = 12;
    MaxGrup = 11;
  type
    vector_c_int = array [1..MaxComp] of integer;
    vector_c_real = array [1..MaxComp] of real;
    vector_c_string = array [1..MaxComp] of string[12];
    vector_g_int = array [1..MaxGrup] of integer;
    vector_g_real = array [1..MaxGrup] of real;
    matriu_cxg_int = array [1..MaxComp,1..MaxGrup] of integer;
    matriu_cxg_real = array [1..MaxComp,1..MaxGrup] of real;
    matriu_gxg_real = array [1..MaxGrup,1..MaxGrup] of real;

    procedure Nom_compostos (var nom : vector_c_string);
    procedure Calcul_UNIFAC (T: real; x_c: vector_c_real; var gamma_c: vector_c_real);

implementation

procedure Nom_compostos (var nom : vector_c_string);
begin
  nom[1] := 'isobutè'; nom[2] := 'metanol'; nom[3] := 'etanol'; nom[4] := 'MTBE';
  nom[5] := 'ETBE'; nom[6] := 'aigua'; nom[7] := '1-butè'; nom[8] := ' $\alpha$ -diisobutè';
  nom[9] := ' $\beta$ -diisobutè'; nom[10] := 'TBA'; nom[11] := 'dimetil èter';
  nom[12] := 'dietil èter' ;
end;
```

```

procedure Parametres_UNIFAC (var r_g, q_g : vector_g_real; var r_c, q_c,
    l : vector_c_real; var nu : matriu_cxg_int; var a : matriu_gxg_real);
var
    i1, i2 : integer;
begin
    r_g[1] := 0.9011; r_g[2] := 0.6744; r_g[3] := 0.2195; r_g[4] := 1.3454;
    r_g[5] := 1.1173; r_g[6] := 0.8886; r_g[7] := 1.0000; r_g[8] := 1.4311;
    r_g[9] := 0.9200; r_g[10] := 1.1450; r_g[11] := 0.9183;
    q_g[1] := 0.848; q_g[2] := 0.540; q_g[3] := 0.000; q_g[4] := 1.176;
    q_g[5] := 0.988; q_g[6] := 0.676; q_g[7] := 1.200; q_g[8] := 1.432;
    q_g[9] := 1.400; q_g[10] := 1.088; q_g[11] := 0.780;
    r_c[1] := 2.9195; r_c[2] := 1.4311; r_c[3] := 2.5755; r_c[4] := 4.0678;
    r_c[5] := 4.7422; r_c[6] := 0.9200; r_c[7] := 2.9209; r_c[8] := 5.6156;
    r_c[9] := 5.6136; r_c[10] := 3.9228; r_c[11] := 2.0461; r_c[12] := 3.3949;
    q_c[1] := 2.684; q_c[2] := 1.432; q_c[3] := 2.588; q_c[4] := 3.632;
    q_c[5] := 4.172; q_c[6] := 1.400; q_c[7] := 2.564; q_c[8] := 4.920;
    q_c[9] := 4.916; q_c[10] := 3.744; q_c[11] := 1.936; q_c[12] := 3.016;
    l[1] := -0.7420; l[2] := -0.4356; l[3] := -1.6380; l[4] := -0.8888;
    l[5] := -0.8912; l[6] := -2.3200; l[7] := -0.1364; l[8] := -1.1376;
    l[9] := -1.1256; l[10] := -2.0288; l[11] := -0.4956; l[12] := -0.5004;
    for i1 := 1 to MaxComp do for i2 := 1 to MaxGrup do nu[i1,i2] := 0;
    nu[1,1] := 2; nu[1,5] := 1; nu[2,8] := 1; nu[3,1] := 1; nu[3,2] := 1;
    nu[3,7] := 1; nu[4,1] := 3; nu[4,3] := 1; nu[4,10] := 1; nu[5,1] := 4;
    nu[5,3] := 1; nu[5,11] := 1; nu[6,9] := 1; nu[7,1] := 1; nu[7,2] := 1;
    nu[7,4] := 1; nu[8,1] := 4; nu[8,2] := 1; nu[8,3] := 1; nu[8,5] := 1;
    nu[9,1] := 5; nu[9,3] := 1; nu[9,6] := 1; nu[10,1] := 3; nu[10,3] := 1;
    nu[10,7] := 1; nu[11,1] := 1; nu[11,10] := 1; nu[12,1] := 2; nu[12,2] := 1;
    nu[12,11] := 1;
    for i1 := 1 to MaxGrup do for i2 := 1 to MaxGrup do a[i1,i2] := 0;
    for i1 := 1 to 3 do
        begin
            for i2 := 4 to 6 do a[i1,i2] := 86.020;
            a[i1,7] := 986.5; a[i1,8] := 697.2; a[i1,9] := 1318.0;
            for i2 := 10 to 11 do a[i1,i2] := 251.5
        end;
    for i1 := 4 to 6 do
        begin
            for i2 := 1 to 3 do a[i1,i2] := -35.36;
            a[i1,7] := 524.1; a[i1,8] := 787.6;
            a[i1,9] := 270.6;
            for i2 := 10 to 11 do a[i1,i2] := 214.5
        end;
end;

```

```

for i2 := 1 to 3 do
  begin
    a[7,i2] := 156.4; a[8,i2] := 16.51; a[9,i2] := 300;
    for i1 := 10 to 11 do a[i1,i2] := 83.360
    end;
  end;
for i2 := 4 to 6 do
  begin
    a[7,i2] := 457.0; a[8,i2] := -12.52; a[9,i2] := 496.1;
    for i1 := 10 to 11 do a[i1,i2] := 26.51
    end;
  end;
for i1 := 10 to 11 do
  begin
    a[i1,7] := 237.7; a[i1,8] := 238.4; a[i1,9] := -314.7
  end;
a[7,8] := -137.1; a[7,9] := 353.5; a[7,10]:= 28.06; a[7,11] := 28.06;
a[8,7] := 249.1; a[8,9] := -181.0; a[8,10]:= -128.6; a[8,11] := -128.6;
a[9,7] := -229.1; a[9,8] := 289.6; a[9,10]:= 540.5; a[9,11] := 540.5;
end;

procedure Part_combinatoria (x_c, r_c, q_c, l : vector_c_real;
  var lng_comb : vector_c_real);
var
  i1, i2 : integer;
  sum1, sum2 : real;
  Fi, theta_c : vector_c_real;
begin
  for i1 := 1 to MaxComp do if x_c[i1] > 1e-10
  then
    begin
      sum1 := 0; sum2 := 0;
      for i2 := 1 to MaxComp do if x_c[i2] > 1e-10 then
        begin
          sum1 := sum1 + r_c[i2] * x_c[i2]; sum2 := sum2 + q_c[i2] * x_c[i2]
        end;
        Fi[i1] := r_c[i1] * x_c[i1] / sum1;
        theta_c[i1] := q_c[i1] * x_c[i1] / sum2
      end
    else
      begin
        Fi[i1] := 0; theta_c[i1] := 0
      end;
    end;
  sum1 := 0;

```

```

for i1 := 1 to MaxComp do sum1 := sum1 + x_c[i1] * l[i1];
for i1 := 1 to MaxComp do if x_c[i1] < 1e-10
  then lng_comb[i1] := 0
  else
    begin
      lng_comb[i1]:=Ln(Fi[i1]/x_c[i1])+5*q_c[i1]*Ln(theta_c[i1]/Fi[i1]);
      lng_comb[i1]:=lng_comb[i1]+l[i1]-Fi[i1]*sum1/x_c[i1]
    end;
end;

procedure Part_residual (T: real; x_c: vector_c_real; q_g: vector_g_real;
  nu: matriu_cxg_int; a: matriu_gxg_real; var lng_res : vector_c_real);
var
  i1, i2, i3, i4      : integer;
  sum1, sum2, sum3    : real;
  nu_g_ex            : vector_g_int;
  X_g, theta_g, lnG_g : vector_g_real;
  X_c_g, theta_c_g, lnG_c_g : matriu_cxg_real;
  Psi                : matriu_gxg_real;
begin
  for i1:=1 to MaxGrup do
    for i2 := 1 to MaxGrup do Psi[i1,i2] := exp (-a[i1,i2] / T);
  for i1 := 1 to MaxComp do if x_c[i1] < 1e-10
    then for i2 := 1 to MaxGrup do X_c_g[i1,i2] := 0
    else
      begin
        sum1 := 0;
        for i2 := 1 to MaxGrup do sum1 := sum1 + nu[i1,i2];
        for i2 := 1 to MaxGrup do X_c_g[i1,i2] := nu[i1,i2] / sum1
      end;
  for i1 := 1 to MaxComp do if x_c[i1] < 1e-10
    then for i2 := 1 to MaxGrup do theta_c_g[i1,i2] := 0
    else
      begin
        sum1 := 0;
        for i2 := 1 to MaxGrup do sum1 := sum1 + X_c_g[i1,i2] * q_g[i2];
        for i2 := 1 to MaxGrup do
          theta_c_g[i1,i2] := X_c_g[i1,i2] * q_g[i2] / sum1
        end;
  for i1 := 1 to MaxComp do if x_c[i1] < 1e-10
    then for i2 := 1 to MaxGrup do lnG_c_g[i1,i2] := 0
    else

```

```

begin
  for i2 := 1 to MaxGrup do if nu[i1,i2] < 1
    then lnG_c_g[i1,i2] := 0
    else
      begin
        sum1 := 0;
        for i3 := 1 to MaxGrup do if nu[i1,i3] >= 1
          then sum1 := sum1 + theta_c_g[i1,i3] * Psi[i3,i2];
        sum2 := 0;
        for i3 := 1 to MaxGrup do if nu[i1,i3] >= 1 then
          begin
            sum3 := 0;
            for i4 := 1 to MaxGrup do sum3 := sum3 + theta_c_g[i1,i4] * Psi[i4,i3];
            sum2 := sum2 + theta_c_g[i1,i3] * Psi[i2,i3] / sum3
          end;
          lnG_c_g[i1,i2] := q_g[i2] * (1 - Ln(sum1) - sum2)
        end
      end;
  end;
for i1 := 1 to MaxGrup do
  begin
    nu_g_ex[i1] := 0;
    for i2 := 1 to MaxComp do if x_c[i2] > 1e-10 then
      nu_g_ex[i1] := nu_g_ex[i1] + nu[i2,i1]
    end;
  for i1 := 1 to MaxGrup do if nu_g_ex[i1] < 1
    then X_g[i1] := 0
    else
      begin
        sum1 := 0;
        for i2 := 1 to MaxComp do sum1 := sum1 + x_c[i2] * nu [i2,i1];
        sum2 := 0;
        for i2 := 1 to MaxComp do
          begin
            sum3 := 0;
            for i3 := 1 to MaxGrup do sum3 := sum3 + nu[i2,i3];
            sum2 := sum2 + x_c[i2] * sum3
          end;
          X_g[i1] := sum1 / sum2
        end;
      sum1 := 0;
      for i1 := 1 to MaxGrup do sum1 := sum1 + q_g[i1] * X_g[i1];
      for i1 := 1 to MaxGrup do if nu_g_ex[i1] < 1

```

```

then theta_g[i1] := 0
else theta_g[i1] := q_g[i1] * X_g[i1] / sum1;
for i1 := 1 to MaxGrup do if nu_g_ex[i1] < 1
then lnG_g[i1] := 0
else
begin
sum1 := 0;
for i2 := 1 to MaxGrup do if nu_g_ex[i2] > 0 then
sum1 := sum1 + theta_g[i2] * Psi[i2,i1];
sum2 := 0;
for i2 := 1 to MaxGrup do if nu_g_ex[i2] > 0 then
begin
sum3 := 0;
for i3 := 1 to MaxGrup do if nu_g_ex[i3] > 0 then
sum3 := sum3 + theta_g[i3] * Psi[i3,i2];
sum2 := sum2 + theta_g[i2] * Psi[i1,i2] / sum3
end;
lnG_g[i1] := q_g[i1] * (1 - Ln(sum1) - sum2)
end;
for i1 := 1 to MaxComp do if x_c[i1] < 1e-10
then lng_res[i1] := 0
else
begin
lng_res[i1] := 0;
for i2 := 1 to MaxGrup do
begin
sum1 := nu[i1,i2] * (lnG_g[i2] - lnG_c_g[i1,i2]);
lng_res[i1] := lng_res[i1] + sum1
end
end
end;
end;

procedure Calcul_UNIFAC (T: real; x_c: vector_c_real; var gamma_c: vector_c_real);
var
i1: integer;
r_c, q_c, l, lng_comb, lng_res: vector_c_real;
r_g, q_g: vector_g_real;
nu: matriu_cxg_int;
a: matriu_gxg_real;
begin
Parametres_UNIFAC (r_g, q_g, r_c, q_c, l, nu, a);
Part_combinatoria (x_c, r_c, q_c, l, lng_comb);

```

```

Part_residual (T, x_c, q_g, nu, a, lng_res);
for i1 := 1 to MaxComp do if x_c[i1] > 1e-10
  then gamma_c[i1] := exp (lng_comb[i1] + lng_res[i1])
  else gamma_c[i1] := 1
end;
end.

```

7.2 CALIBRATGES

7.2.1 BOMBA IMPULSORA

La bomba del dispositiu de micro-reacció en continu era de desplaçament positiu. Subministrava independentment dues línies d'aliment, una per a l'alcohol, o mescles alcohol-èter si s'esqueia, i l'altra per a l'isobutè. Es varen calibrar totes dues línies amb etanol, ja que, donada una posició del regulador del cabal, la bomba desplaça un volum determinat que, en principi, és independent del tipus de fluid que s'hi impulsi. L'etanol es trobava en el dipòsit d'alimentació i es feia circular a través de tota la instal·lació.

El cabal subministrat es regulava mitjançant comandaments que indicaven el percentatge de la cambra d'impulsió de la bomba que s'omplena. Els punts del calibratge es van obtenir situant-los al 10%, 30%, 50%, 70% i 90%. Les mesures es varen realitzar en condicions isoterms. S'hi feia circular etanol i es determinava per pesada la quantitat recollida a la sortida del sistema durant un determinat temps (entre 20 minuts i 1h 40min). A partir d'aquests pesos, i suposant que l'etanol és incompressible en el rang de pressions d'entrada a la bomba ($\rho = 789 \text{ kg/m}^3$), es va calcular el volum desplaçat en l'interval de temps i, per tant, el cabal volumètric. Així, es van obtenir punts cabal-percentatge de bomba (q-B) que se situaven sobre una recta. La relació corresponent es va determinar per regressió per mínims quadrats ordinaris. Els resultats obtinguts s'indiquen a continuació.

7.2.1.1 Calibratge de la línia d'alcohol

L'equació de regressió de calibratge que es va obtenir (fig.7.2-1) va ser

$$q \left[\frac{ml}{h} \right] = (1.5174 \pm 0.0124) B [\%] + (7.33 \pm 0.78)$$

amb un coeficient de regressió igual a 0.9999. Els intervals dels coeficients de regressió corresponen a l'error standard.

7.2.1.2 Calibratge de la línia d'isobutè

Per a aquesta línia, l'equació de calibratge va ser (fig.7.2-1)

$$q \left[\frac{ml}{h} \right] = (1.5627 \pm 0.0157) B [\%] + (1.52 \pm 0.99)$$

amb un coeficient de regressió igual a 0.9998. Igual que a l'apartat anterior, els intervals dels coeficients corresponen a l'error standard.

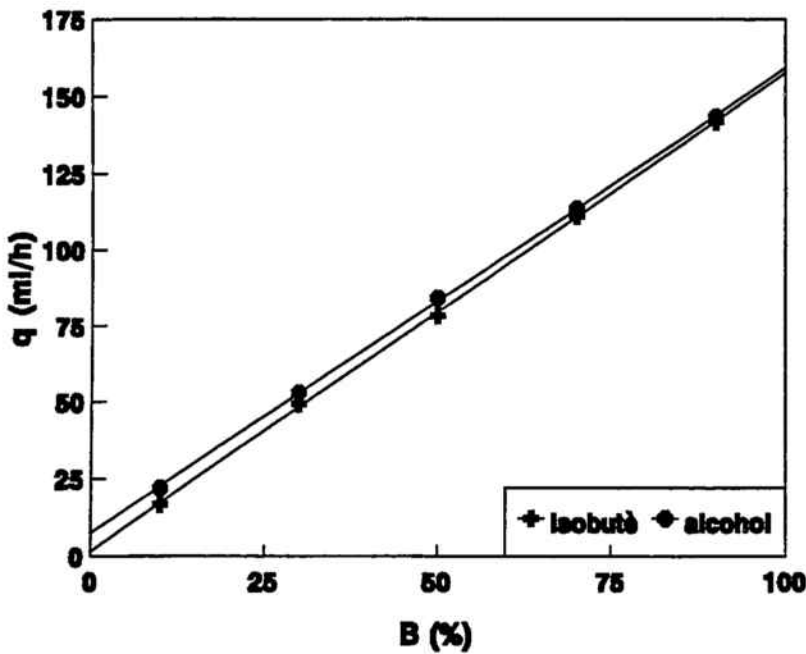


Fig.7.2-1: Cabal subministrat per la bomba impulsora a cadascuna de les línies d'alimentació a la instal·lació de micro-reacció en continu

7.2.1.3 Càlcul del cabal molar d'una línia d'alimentació

El cabal volumètric, q , subministrat per la bomba es pot traduir amb facilitat en cabal molar, F , per a aquells casos en què s'hi alimenta un únic compost (A). La corresponent relació és

$$F_A = \frac{q \rho_A}{M_A}$$

essent-hi ρ_A la densitat del compost A en les condicions d'admissió de la bomba, i M_A el seu pes molecular.

En la pràctica, en el treball present només s'ha utilitzat el cabal molar d'isobutè ($M_I = 56.108$), ja que la velocitat de reacció s'ha calculat a partir de la conversió d'isobutè. Se n'ha considerat un fluid incompressible, ja que era líquid, i que es trobava a una temperatura de 24°C a l'entrada de la bomba, que és la temperatura habitual del laboratori en què s'ha realitzat els experiments. En aquestes condicions, la densitat de l'isobutè líquid és 589 kg/m³ (Braker i Mossman, 1971).

7.2.2 CROMATÒGRAF DE GASOS DE LA INSTAL·LACIÓ CONTÍNUA

7.2.2.1 Obtenció dels punts de calibratge del detector FID

El calibratge per a la determinació de la composició de mostres isobutè-MeOH-MTBE s'ha realitzat a partir de mescles de composició coneguda introduïdes des d'una bureta a 1.6 MPa. La bureta, de 200 cm³ de capacitat, s'omplena amb els tres compostos en ordre de menor a major volatilitat (metanol, MTBE i isobutè). El metanol i el MTBE s'hi introdueixen amb una jeringa i l'isobutè per connexió del tanc pressuritzat a la bureta. La quantitat introduïda de cada compost era determinada per pesada.

Un cop preparada la mescla a injectar, la bureta es connectava a la instal·lació de forma que la mescla pogués ser injectada a qualsevol de les dues vàlvules de presa de mostra del cromatògraf (V1, a l'entrada del reactor, i V2 a la sortida). La mescla era pressuritzada a 1.6 MPa, que és la pressió a la que s'han realitzat els experiments. Abans d'injectar la mostra en el cromatògraf mitjançant la vàlvula pertinent, s'esperava un cert temps per a que l'alíquota injectada assolís una temperatura d'injecció de 75°C per contacte amb el cos de vàlvules. Per a cada mescla i per a cada vàlvula es realitzaven diverses injeccions. Els punts de calibratge obtinguts a partir de la composició de la mescla i de les àrees cromatogràfiques corresponents es presenten a la taula 7.2-1.

Taula 7.2-1: Punts de calibratge de les vàlvules d'injecció al cromatògraf de la instal·lació contínua, on ω_i és la fracció màssica del component i i A_i és l'àrea cromatogràfica corresponent.

ω_{IB}	ω_{MeOH}	ω_{MTBE}	VÀLVULA 1			VÀLVULA 2		
			A_{IB}	A_{MeOH}	A_{MTBE}	A_{IB}	A_{MeOH}	A_{MTBE}
0.348	0.652	0	22836516	22095118	0	21594245	18450784	0
0.601	0.399	0	26411322	12378820	0	24945943	10622263	0
0.759	0.241	0	27763855	6959559	0	26339948	5889855	0
0.433	0.567	0	24547918	18196265	0	23188538	15225142	0
0.736	0.264	0	27446146	7950755	0	26025415	6724115	0
0.869	0.131	0	28203823	3882196	0	26662835	3288868	0
0.313	0.199	0.488	21810112	6634742	28360758	20417221	5620837	25490467
0.516	0.375	0.109	25655265	11912132	7122627	24129193	9934472	6016905
0.714	0.182	0.104	27273491	5529843	6036679	25631740	4661444	5020903
0.768	0.202	0.030	27852557	5961366	1803100	26250820	4984328	1506459
0.429	0.512	0.059	24464128	16493653	3848014	22949757	13779082	3186944
0.249	0.707	0.044	20629731	24757604	3122684	19059343	19684775	2545452
0.356	0.340	0.304	22743600	11716809	20445346	21327885	9767254	17031532
0	0.601	0.399	0	23366329	27801277	0	19207042	24643114
0.447	0.345	0.208	25029926	11712044	13774614	23252913	9754500	11448755
0.148	0.456	0.396	15769457	16341230	26343941	13196685	13617584	23028377
0.528	0.119	0.353	26951435	4384960	23213137	26214026	4114959	21150090
0.580	0.231	0.189	27783423	7665043	12802025	26945565	7384198	11668279
0.572	0.316	0.112	27702602	9780335	7678168	26982862	10193550	7009688
0.599	0.122	0.279	27751477	4411791	19648488	26449890	3763277	15862554
0.150	0.252	0.598	17579275	9852117	34039755	14956401	8522649	31279320
0.071	0.189	0.740	9041553	8027304	38082912	7380211	6709729	34846730
0.116	0.085	0.799	14178726	3526890	38885120	11480695	3032210	35520595
0.179	0.267	0.554	19181558	8570758	31518437	16844171	8686359	29966229
0.304	0.186	0.510	23233811	6981795	31359758	21614349	6086316	28513115
0.234	0.134	0.632	21240661	5269534	34582659	19368214	4449051	31574141
0.259	0.079	0.662	22045475	3125754	35299933	20186915	2617379	32226091
0.246	0	0.754	21683346	0	37072090	20061992	0	34247322
0.419	0	0.581	25448886	0	32939106	23919183	0	30162917
0.311	0.241	0.448	23633813	7922941	28800519	21982928	7557517	26373734
0.287	0.308	0.405	23143926	9110652	26515775	21473093	9920359	24863949

7.2.2.2 Relació entre la massa injectada i l'àrea cromatogràfica

De les respostes cromatogràfiques obtingudes es va realitzar la representació de la fracció molar i fracció màssica de cada component de la mescla en funció de l'àrea total i relativa, o tant per u d'àrea, respectives. D'aquestes representacions, les que presentaven una millor distribució dels punts, a efectes de relacionar-ne composició i àrea, eren les que consideraven la fracció màssica (ω) de cada component com a funció de l'àrea relativa (A_r) del mateix component. Aquestes gràfiques són les que es presenten a les figures 7.2-2 a 7.2-7.

Com hom pot observar-hi, en general, els punts de calibratge es disposen per a tots tres compostos aproximadament sobre una corba. No obstant, per a valors intermitjos de l'àrea relativa, s'hi observa que els punts presenten una certa dispersió. Això s'ha atribuït al fet de que com els tres components isobutè, metanol i MTBE tenen densitats bastant diferents, la densitat de la mescla varia amb la composició. Per això, la vàlvula no hi injecta sempre la mateixa massa (hi injecta un volum constant). Com que la resposta cromatogràfica és proporcional a la massa injectada, és possible que per a la mateixa fracció màssica d'un component, l'àrea relativa corresponent pot ser diferent segons siguin les fraccions màssiques dels altres dos components. En altres paraules, la fracció màssica d'un component no depèn només de l'àrea relativa del component considerat, sinó també de les fraccions d'àrea dels altres components de la mescla. En els extrems de les corbes, la influència dels altres dos components és menor en el valor de l'àrea cromatogràfica del compost considerat.

7.2.2.3 Superfície de resposta

La distribució dels punts de calibratge per a cada component, suggereix que aquells se situaven sobre una superfície curvada a l'espai tridimensional, els eixos del qual són $A_{r,i}$, $A_{r,j}$ i ω_k , on i , j i k són un dels compostos de la mescla, amb $i \neq j$. Per tant, es va realitzar la projecció d'aquestes superfícies dels punts de calibratge sobre un pla, els eixos dels quals eren les fraccions d'àrea de dos dels tres compostos, en particular isobutè i metanol, ja que l'àrea relativa del tercer compost ve fixada pels dos primers. Les representacions que en resultaren per cada vàlvula es presenten a les figures 7.2-8 i 7.2-9.

Per a la projecció corresponent a cada vàlvula, es van representar els punts experimentals associats i es van definir les zones de calibratge com aquells punts de calibratge que envolten un determinat nombre de punts experimentals. Els punts de calibratge implicats en cada zona es van emprar per a ajustar la superfície associada a cada component, pel

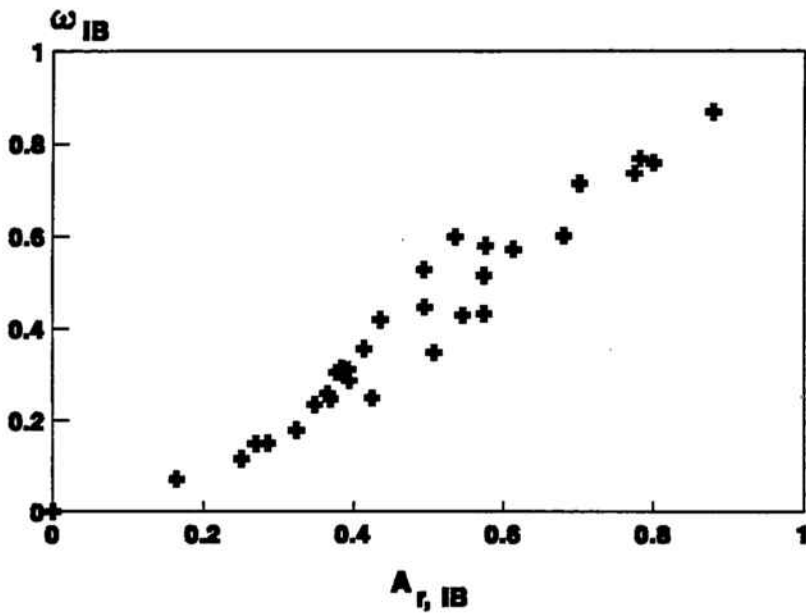


Fig.7.2-2: Fracció màssica d'isobutè en front l'àrea cromatogràfica relativa del mateix compost per a la vàlvula de presa de mostra situada a l'entrada del reactor (vàlvula 1)

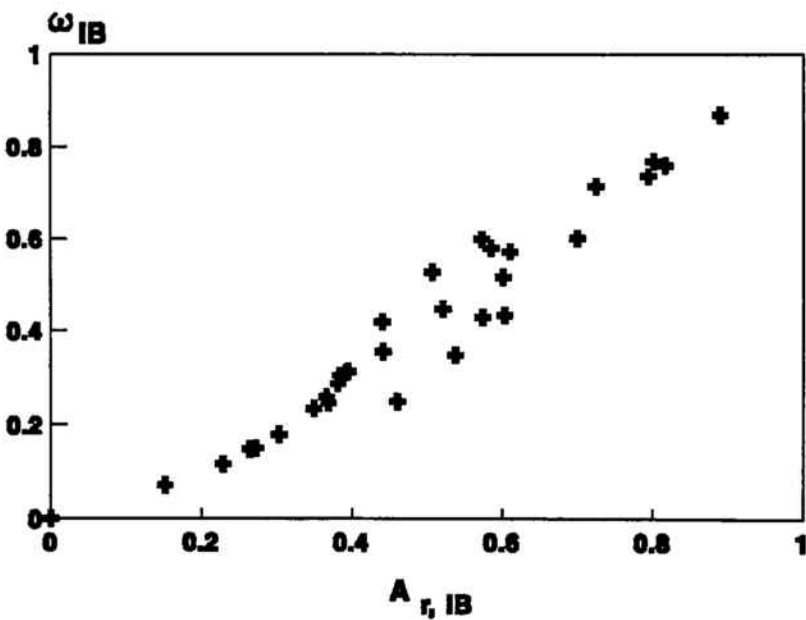


Fig.7.2-3: Fracció màssica d'isobutè en front l'àrea cromatogràfica relativa del mateix compost per a la vàlvula de presa de mostra situada a l'entrada del reactor (vàlvula 2)

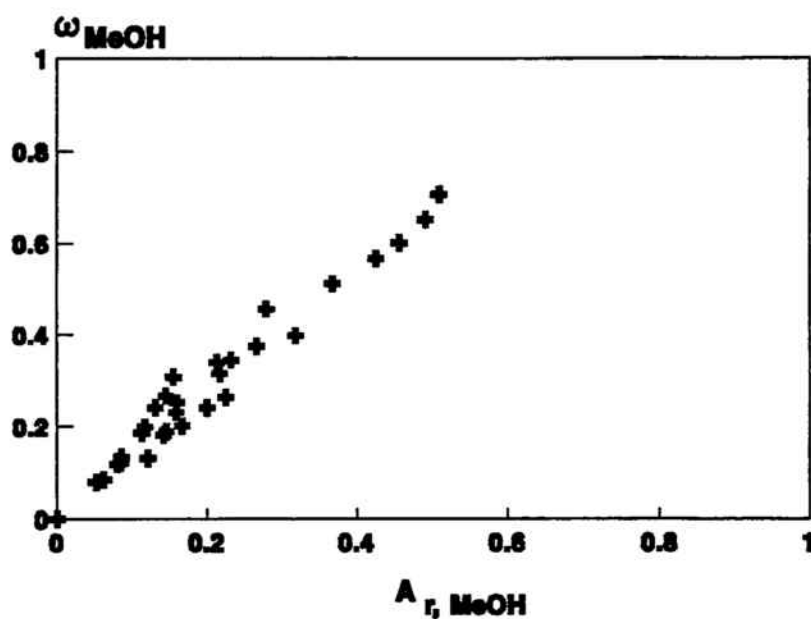


Fig.7.2-4: Fracció màssica de metanol en front l'àrea cromatogràfica relativa del mateix compost per a la vàlvula 1

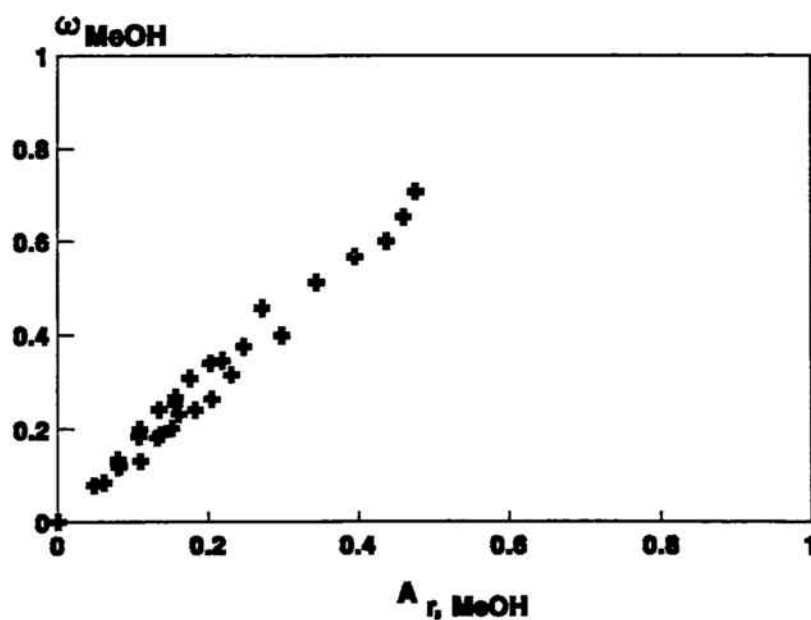


Fig.7.2-5: Fracció màssica del metanol en front l'àrea cromatogràfica relativa del mateix compost per a la vàlvula 2

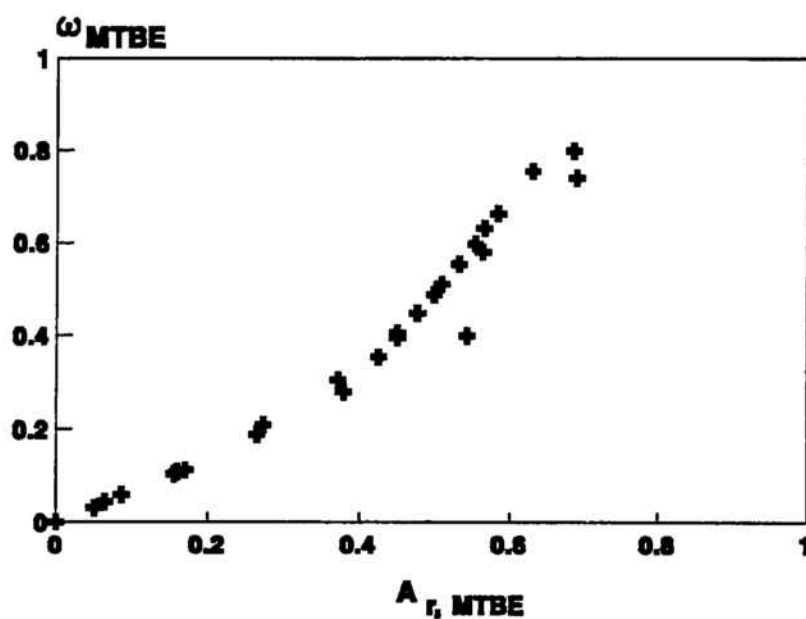


Fig.7.2.6: Fracció màssica d'MTBE en front l'àrea cromatogràfica relativa del mateix compost per a la vàlvula 1

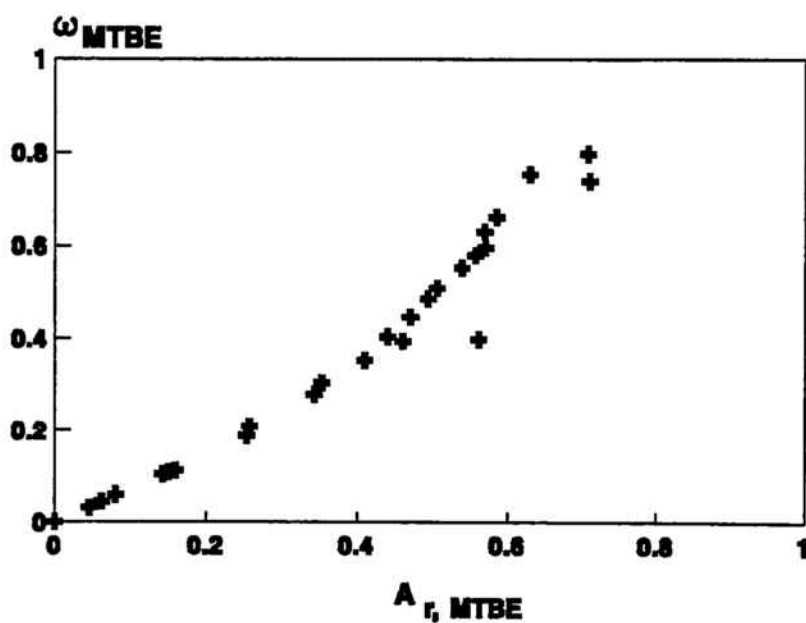


Fig.7.2-7: Fracció màssica d'MTBE en front l'àrea cromatogràfica relativa del mateix compost per a la vàlvula 2

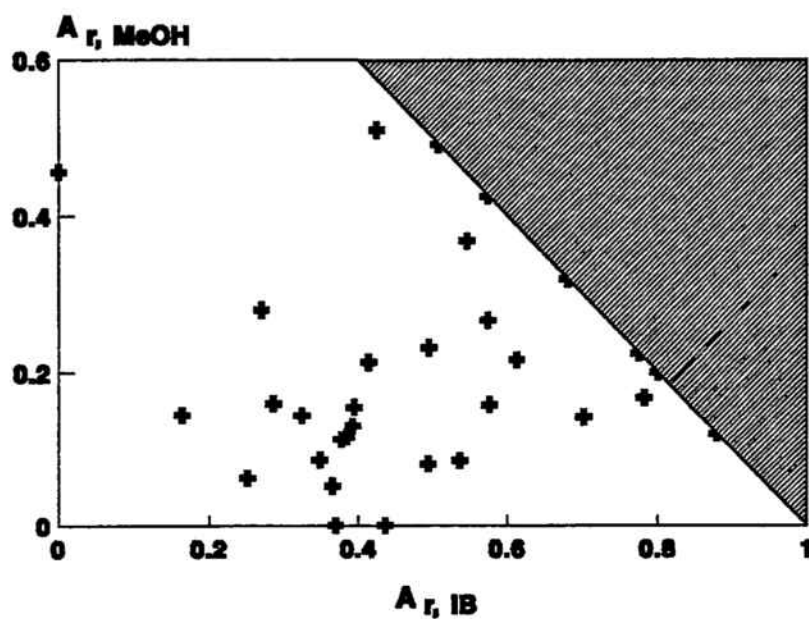


Fig.7.2-8: Projectió dels punts de calibratge sobre el pla $A_{r,IB} - A_{r,MeOH}$ per a la vàlvula 1

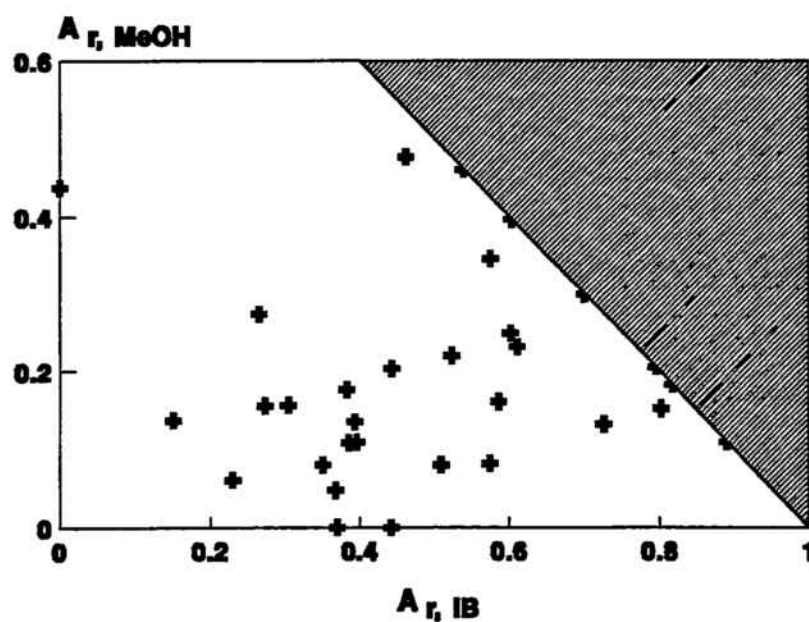


Fig.7.2-9: Projectió dels punts de calibratge sobre el pla $A_{r,IB} - A_{r,MeOH}$ per a la vàlvula 2

mètode de la regressió Stepwise (cf. apartat 7.4.1), a funcions generals del tipus

$$\omega_i = a + \sum_{j=1}^2 b_j A_{r,j} + \sum_{j=1}^2 \sum_{k>j}^2 c_{jk} A_{r,j} A_{r,k} + \sum_{j=1}^2 \sum_{k>j}^2 \sum_{l>k}^2 d_{jkl} A_{r,j} A_{r,k} A_{r,l} + \\ + \sum_{j=1}^2 \sum_{k>j}^2 \sum_{l>k}^2 \sum_{m>l}^2 e_{jklm} A_{r,j} A_{r,k} A_{r,l} A_{r,m}$$

on i, j, k, l i m són els tres components de les mescles (1: isobutè, 2: metanol), ω_i és la fracció màssica del component i , $A_{r,i}$ és l'àrea relativa del component i , i $a, b_j, c_{jk}, d_{jkl}, e_{jklm}$ són els coeficients dels termes polinòmics.

Segons aquest mètode, però, els punts de calibratge defineixen unes funcions polinòmiques que, en emprar-les per al càlcul de les composicions segons les dades experimentals, suposaven un error considerable, especialment per aquells punts experimentals propers a l'equilibri. Aquest error es constatava perquè les composicions de la mescla determinades per aquest mètode, en alguns casos, no complien el balanç de matèria aplicat entre l'entrada i la sortida del reactor i/o originaven valors negatius de la velocitat de reacció. Per tant, les funcions polinòmiques obtingudes no són unes bones equacions de calibratge.

7.2.2.4 Rectes de calibratge en un espai de dimensió 3

A les mescles formades per només dos components s'observa una dependència lineal entre fracció màssica i l'àrea relativa del mateix component, pel que s'hi va suposar una dependència anàloga per a aquells punts de calibratge tals que se situessin sobre una línia recta en llur projecció sobre el pla $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$, el que també implica, en aquests sistemes de tres components, una dependència lineal per a $A_{r,MTBE}$. Això suposaria l'existència de rectes de calibratge en sengles espais de dimensió 3 on els eixos serien $A_{r,IB}$, $A_{r,MeOH}$ i la fracció màssica de cadascun dels components. Una representació geomètrica d'aquestes rectes de calibratge i llurs projeccions sobre els plans $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$ i $A_{r,i}-\omega_j$, on i és l'isobutè o el metanol i j és un dels tres components, es pot observar en la figura 7.2-10.

Així, per a cada vàlvula d'injecció al cromatògraf, es van buscar sistemàticament conjunts de tres punts de calibratge que estiguessin aliniats en llur projecció sobre aquell pla $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$, és a dir, que se situessin sobre rectes, definides per una funció del tipus

$$A_{r,MeOH} = m A_{r,IB} + n$$

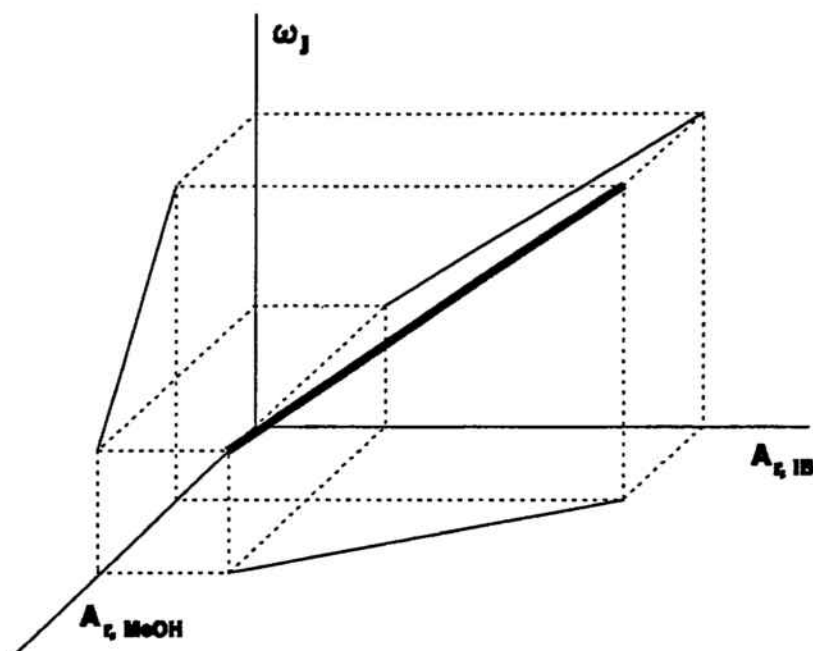


Fig.7.2-10: Representació geomètrica d'una recta de calibrat en l'espai $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}-\omega_j$, on j és un dels tres compostos implicats en la reacció

Per a aquestes rectes es varen imposar les condicions de què el coeficient de correlació fos major que 0.999 i que la distància del punt intermedi al punt extrem més allunyat no fos superior al doble de la distància d'aquell punt intermedi a l'altre punt extrem. Aquesta última es va imposar per tal d'assegurar-ne la linealitat mitjançant el valor del coeficient de correlació. El programa informàtic emprat per a la cerca sistemàtica d'aquelles rectes es llista a l'apartat 7.2.2.5.

Els conjunts de punts que complien les anteriors condicions, es van utilitzar per a trobar rectes del tipus

$$\omega_i = a A_{r,i} + b$$

A més també es van calcular les rectes formades per dos punts de calibratge i els punts (0,0) i/o (1,1). De totes elles es van seleccionar només aquelles que complien les dues condicions ja imposades a les rectes projectades sobre el pla $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$. El programa informàtic que es va utilitzar és anàleg a l'esmentat anteriorment.

Per tant, per a cada vàlvula, i per a cada component i , es van obtenir un conjunt de rectes en l'espai de dimensió 3, les projeccions de les quals sobre els plans $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$ i

$A_{r,i}-\omega_i$ eren rectes que presentaven un coeficient de correlació major que 0.999 i que s'havien obtingut de punts de calibratge espaiats. A les figures 7.2-11 a 7.2-16 es representen les rectes seleccionades.

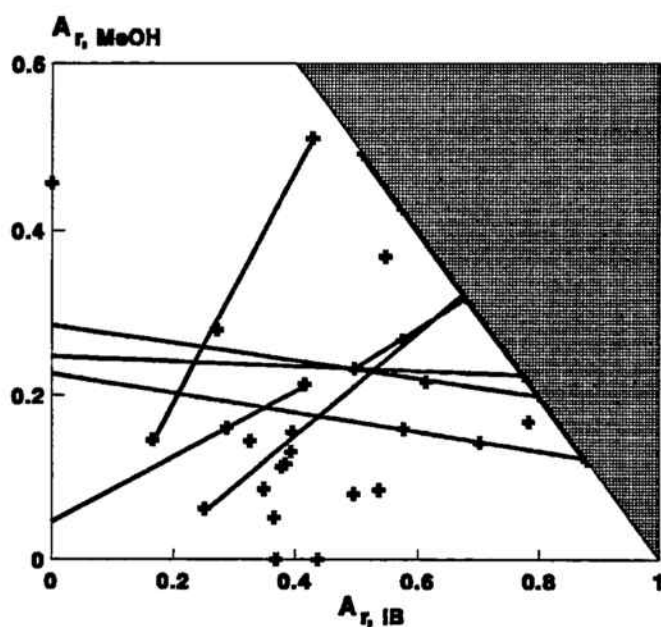


Fig.7.2-11: Projecció de les rectes de calibratge $A_{r,IB}-\omega_{IB}$ sobre el pla $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$ per a la vàlvula 1

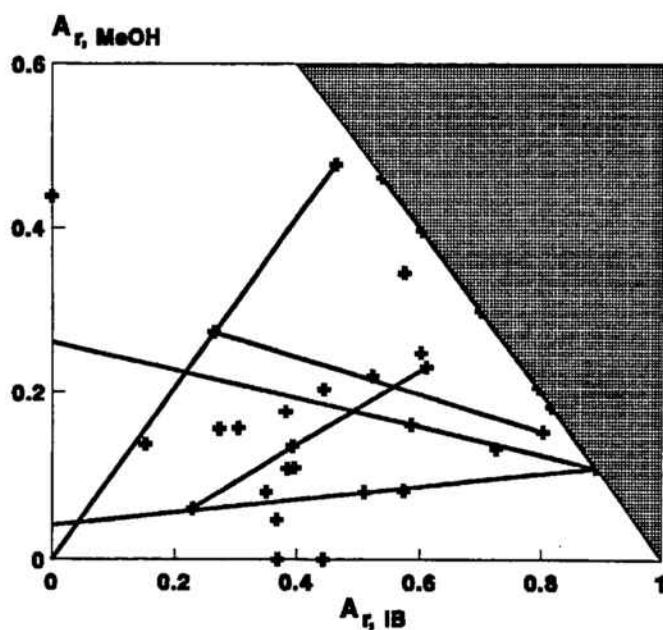


Fig.7.2-12: Projecció de les rectes de calibratge $A_{r,IB}-\omega_{IB}$ sobre el pla $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$ per a la vàlvula 2

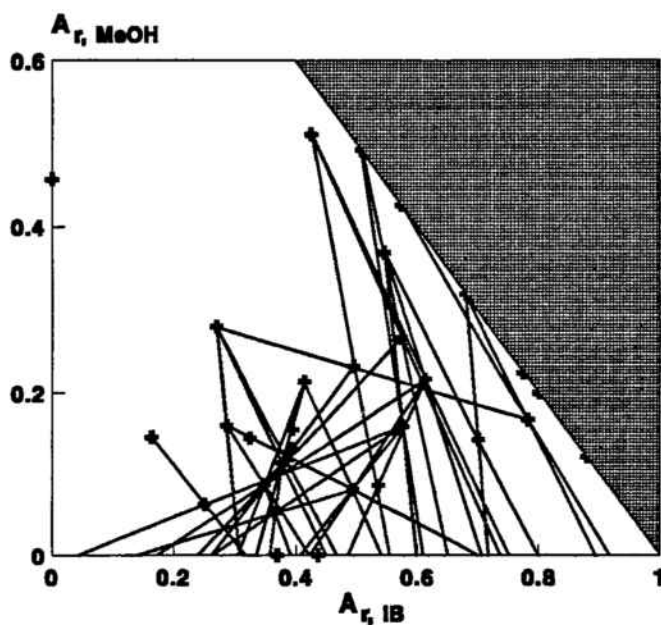


Fig.7.2-13: Projecció de les rectes de calibratge $A_{r,MeOH}-\omega_{MeOH}$ sobre el pla $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$ per a la vàlvula 1

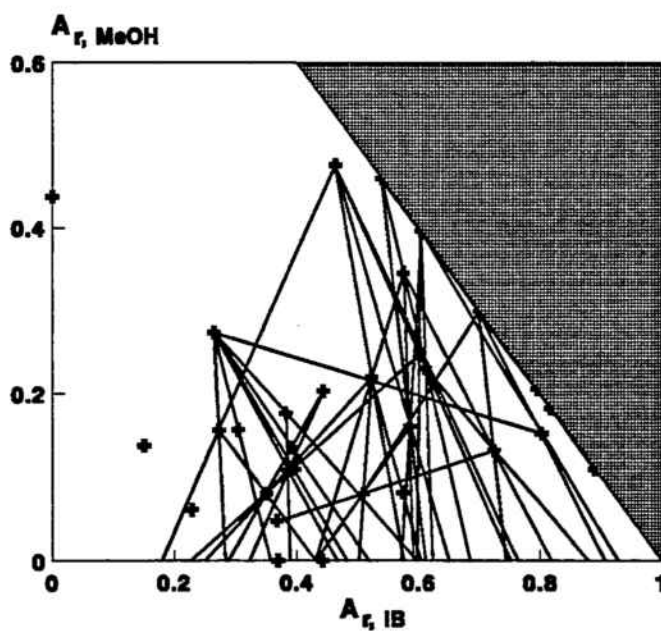


Fig.7.2-14: Projecció de les rectes de calibratge $A_{r,MeOH}-\omega_{MeOH}$ sobre el pla $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$ per a la vàlvula 2

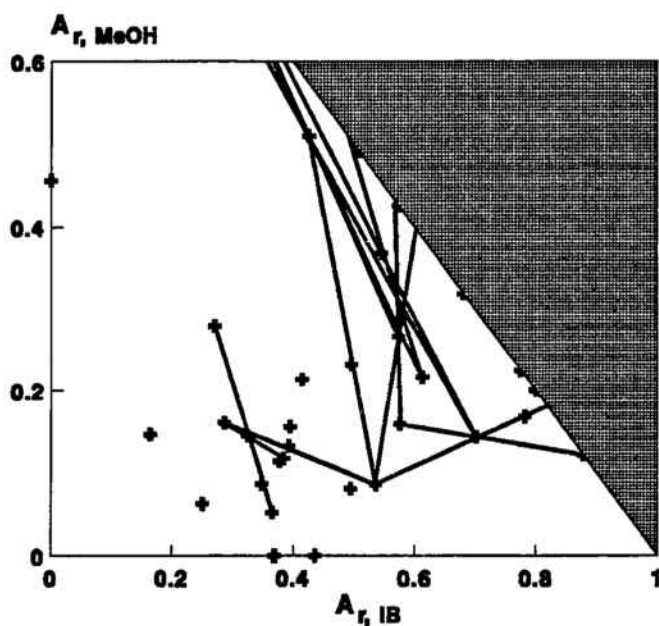


Fig.7.2-15: Projecció de les rectes de calibratge $A_{r,MTBE}-\omega_{MTBE}$ sobre el pla $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$ per a la vàlvula 1

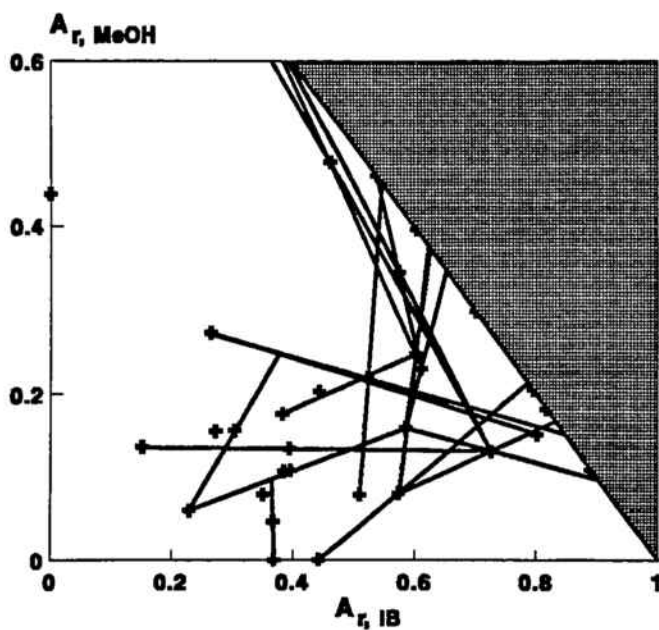


Fig.7.2-16: Projecció de les rectes de calibratge $A_{r,MTBE}-\omega_{MTBE}$ sobre el pla $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$ per a la vàlvula 2

El compost per al que es van trobar un menor nombre de rectes és l'isobutè, el que està d'acord amb el fet de què és el component que presentava menor linialitat en les figures 7.2-2 i 7.2-3. Conseqüentment, per al càlcul de la composició de les mescles, s'han utilitzat les rectes associades al metanol i al MTBE, mentre que la fracció màssica d'isobutè s'ha trobat a partir de les fraccions màssiques d'aquells dos components, ja que s'hi ha de complir que la suma de les fraccions màssiques de tots tres compostos sigui igual a la unitat.

Per al càlcul de la fracció màssica d'un dels components donat un punt experimental es considera un pla perpendicular al pla $A_{r,IB}-A_{r,MeOH}$ que conté aquell punt. Dels infinits plans que hi passen, se n'han seleccionat, per a la simplificació del problema, únicament tres, que són els que compleixen:

- 1) $A_{r,IB}$ constant,
- 2) $A_{r,MeOH}$ constant,
- 3) $A_{r,MTBE}$ constant.

Llavors s'ha trobat en quin punt intersecten les diferents rectes de l'espai amb els respectius plans considerats i s'ha representat el valor de ω_i en front de $A_{r,j}$, on j és un component de la mescla diferent d'aquell pel que s'ha pres A_r constant (figura 7.2-17). De les tres representacions, s'ha escollit aquella en la que els punts se situaven millor sobre una corba (en cas que hi havia més d'una distribució acceptable, s'ha escollit preferentment la que representava la fracció màssica d'un compost en funció de l'àrea relativa del mateix compost). Amb els punts d'intersecció de les rectes de calibratge, s'ha realitzat una regressió del tipus

$$\omega_i = a A_{r,j}^2 + b A_{r,j} + c$$

Substituint el valor de $A_{r,j}$ del punt experimental en la funció anterior, s'ha obtingut el valor de ω_i .

Aquest mateix procediment s'ha repetit per a cada component en els experiments cinètics, tenint en compte la vàlvula d'injecció emprada en el cromatògraf.

7.2.2.5 Llistat del programa

El següent programa busca d'entre totes les possibles combinacions d'una sèrie de punts aquelles en què un mínim de tres punts compleixi les següents condicions:

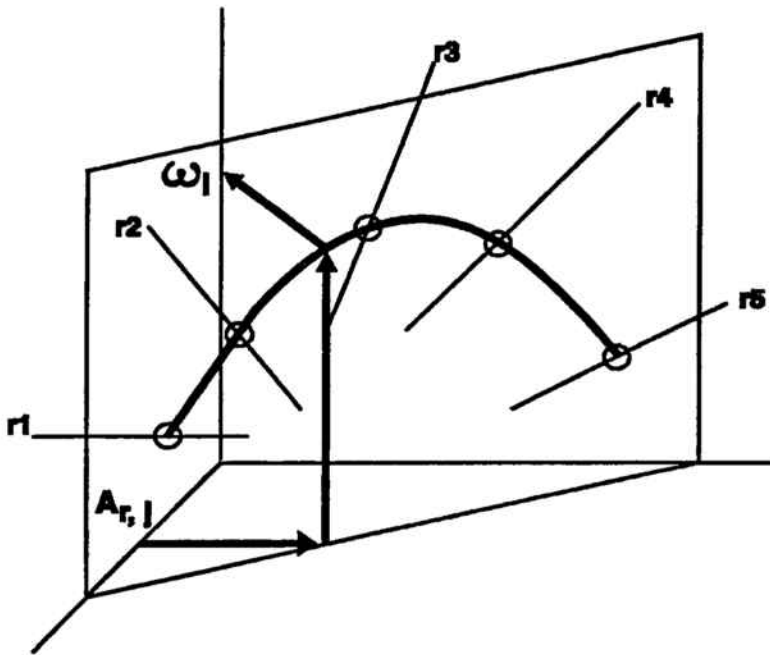


Fig.7.2-17: Metodologia seguida per a l'obtenció de la fracció massica del compost i a partir de les àrees cromatogràfiques relatives

- 1) tots ells se situen sobre una recta, de manera que llur regressió linial presenta un coeficient de correlació major que 0.999, i
- 2) la distància que hi ha entre el punt intermedi i l'extrem més proper és major que la meitat de la distància entre aquell punt central i l'altre extrem.

Per al programa que aquí es presenta, les coordenades dels punts a considerar s'introdueixen mitjançant un fitxer ASCII anomenat MC1A.PRN. La sortida de resultats es realitza a través del fitxer MC1A.RGR.

```

uses
  Crt, Matrius;

const
  nom_fitx = 'MC1A';
  nom_fitx_d = nom_fitx + '.PRN';
  nom_fitx_r = nom_fitx + '.RGR';

var

```

```

pp, i, j, k : integer;
x1, x2, x3, y1, y2, y3, Sxx, Syy, Sxy, m, n, r, d1, d2, rel_dist : real;
rect : string [2];
recta : string [8];
X, Y : MatBase;
fitx_r, fitx_d : text;

procedure LoadData;
var
  p : integer;
  xi, yi : real;
begin
  Assign (fitx_d,nom_fitx_d); Reset (fitx_d);
  pp := 0;
  while not EOF (fitx_d) do
    begin
      pp := pp + 1;
      ReadLn (fitx_d)
    end;
  X.Init (pp,1); Y.Init (pp,1);
  Reset (fitx_d);
  for p := 1 to pp do
    begin
      ReadLn (fitx_d, xi, yi);
      X.SetCell (p,1, xi); Y.SetCell (p,1, yi)
    end;
  Close (fitx_d)
end;

begin
  ClrScr; LoadData;
  Assign (fitx_r,nom_fitx_r); Rewrite (fitx_r);
  for i := 1 to pp-2 do for j := i+1 to pp-1 do for k := j+1 to pp do
    begin
      x1 := X.GetCell (i,1); x2 := X.GetCell (j,1); x3 := X.GetCell (k,1);
      y1 := Y.GetCell (i,1); y2 := Y.GetCell (j,1); y3 := Y.GetCell (k,1);
      Sxx := x1*x1+x2*x2+x3*x3 - Sqr(x1+x2+x3)/3;
      Syy := y1*y1+y2*y2+y3*y3 - Sqr(y1+y2+y3)/3;
      Sxy := x1*y1+x2*y2+x3*y3 -(x1+x2+x3)*(y1+y2+y3)/3;
      m := Sxy/Sxx; n := (y1+y2+y3)/3 - m*(x1+x2+x3)/3;
      r := Abs (Sxy / Sqrt(Sxx*Syy));
      Str (i:2,recta); Str (j:2,rect);
    end;
  end;
end;

```

```

recta := recta + ' ' + rect;
Str (k:2,rect);
recta := recta + ' ' + rect;
Write (recta,' ',m:15,' ',n:15,' ',r:9:6);
if r > 0.999 then
begin
d1 := Sqrt(Sqr(x1-x2)+Sqr(y1-y2));
if ((x1<x2) AND (x1<x3)) OR ((x1>x2) AND (x1>x3))
then d2 := Sqrt(Sqr(x1-x3)+Sqr(y1-y3))
else d2 := Sqrt(Sqr(x2-x3)+Sqr(y2-y3));
if d1 > d2
then
begin
if d2/d1 < 0.5
then rel_dist := d2/d1
else rel_dist := (d1-d2)/d1
end
else
begin
if d1/d2 < 0.5
then rel_dist := d1/d2
else rel_dist := (d2-d1)/d2
end;
if rel_dist > 0.33
then
begin
Write (' ',rel_dist:6:4,' *****');
WriteLn (fitx_r, Recta,' ',m:15,' ',n:15,' ',r:9:6)
end
end;
WriteLn
end;
for i := 1 to pp-1 do for j := i+1 to pp do
begin
x1 := X.GetCell (i,1); x2 := X.GetCell (j,1);
y1 := Y.GetCell (i,1); y2 := Y.GetCell (j,1);
m := (y2-y1) / (x2-x1); n := y1 - m * x1; r := 1;
Str (i:2,rect); recta := ' 0 ' + rect; Str (j:2,rect);
recta := recta + ' ' + rect;
WriteLn (recta,' ',m:15,' ',n:15,' ',r:9:6);
WriteLn (fitx_r,recta,' ',m:15,' ',n:15,' ',r:9:6)
end;
end;

```


Close (fitx_r); X.Done; Y.Done
end.

7.2.3 CROMATÒGRAF DE GASOS DE LA INSTAL·LACIÓ DISCONTÍNUA

El calibratge utilitzat va ser realitzat en un treball anterior per al mateix cromatògraf i la mateixa columna (Vila, 1992). Les condicions del cromatògraf eren les mateixes que les fixades en aquell treball.

La composició de la mescla de reacció es determinava a partir de les àrees cromatogràfiques relatives, A_r , expressades com a tant per u. Com a resultat s'obtenia la massa, en grams, de cada compost del compost i que era injectada a la vàlvula. Les relacions emprades són les següents:

$$m_{IB} (g) = 1.27 \cdot 10^{-4} A_{r,IB} - 1.23 \cdot 10^{-7}$$

$$m_{MeOH} (g) = 1.22 \cdot 10^{-4} A_{r,MeOH} - 9.39 \cdot 10^{-8}$$

$$m_{MTBE} (g) = 1.23 \cdot 10^{-4} A_{r,MTBE} + 1.49 \cdot 10^{-5}$$

7.3 ELABORACIÓ DE DADES

7.3.1 SISTEMA DE MICROREACCIÓ EN CONTINU

7.3.1.1 Seguiment d'un experiment

Cada experiment diferencial es realitzava segons el procediment indicat a l'apartat 3.3.5. Les dades observades durant l'operació s'anotaven en un full com el que es mostra a la pàgina següent. En particular, es tracta de l'experiment M60CC, realitzat a 60°C i en presència d'èter a l'alimentació.

7.3.1.2 Cromatograma típic obtingut

A la figura 7.3-1 es mostra un cromatograma obtingut en el decurs d'un experiment.

EXPERIMENT

M60CC

DIA:

01,05,95

CATALITZADOR

Tipus LEWATIT SPC 118

mol I : mol A

Massa 0,2933 (g)

% H2O 3,86

~1 1

dp 0,08-0,1 (mm)

INERT

Tipus QUARS

Massa 1,5012 (g)

L: 14,5 (cm)

dp 0,1-0,16 (mm)

BOMBA

Isobutè 60,6 %

Alcohol 39,0

CONDICIONS DEL SISTEMA

	RUN	109	110	111	112	113
A	ISOBUTE					
L	Rotàmetre	35	35	35	35	35
I	SP aliment /bar	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
M	SP post-bomba/bar	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
E	ALCOHOL					
N	Rotàmetre	5,6	5,7	5,7	5,7	5,7
T	SP amortidor /bar	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6
	SP post-bomba/bar	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1
R	SP entrada /bar	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1
E	SP sortida /bar	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
A						
C	T bany /°C	58,9	58,9	58,9	58,9	58,9
T	T inf /°C	60,4	60,3	60,3	60,3	60,3
O	T mig /°C	58,5	58,6	58,0	58,1	57,9
R	T sup /°C	59,7	59,7	59,7	59,7	59,7
	SP sistema /bar	14,4	14,4	14,3	14,3	14,3
C	T vàlv 1 /°C	74	75	75	76	76
R	T vàlv 2 /°C	73	74	74	74	75
O	T aux /°C	75	75	75	75	75
M	Reostat	30	30	30	30	30
A	Altres					

A	Isobutè	2495776	24830418	24976336	24879136	24900080
R	Alcohol	8211776	8418355	8272333	8318525	8253613
E	Eter	15849648	16040721	15768432	15785192	15822528
E	Altres:					
S	Altres:					

E N T R A

26592368 26766832 26850048 26846928 26445072
 10351072 10306100 10212712 10310488 10797760
 15427128 14993364 14637736 14829848 15884384

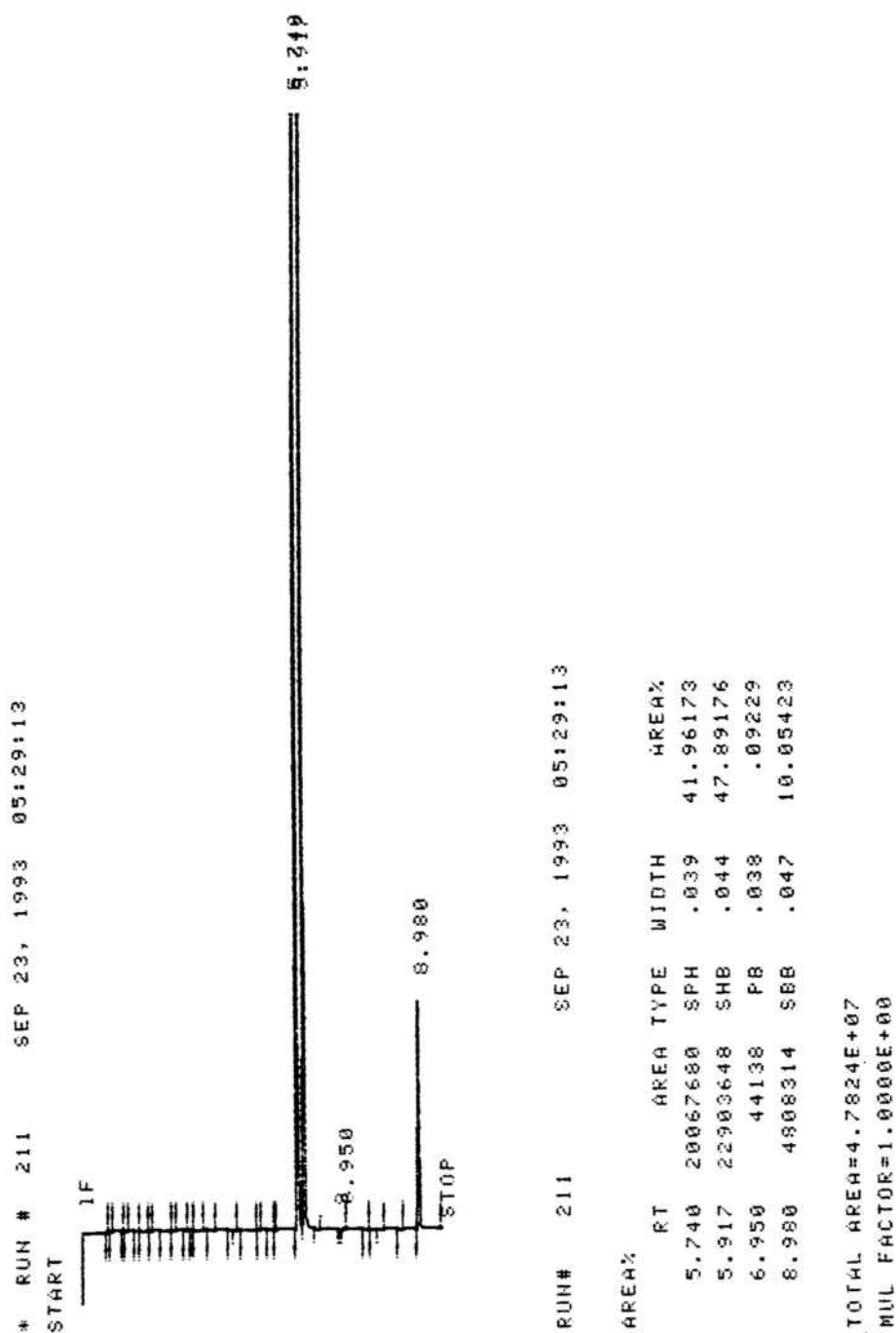


Fig. 7.3-1: Resultats de l'anàlisi cromatogràfica de la mescla de reacció per a una mostra presa a la sortida del microreactor

Les condicions en què s'ha realitzat l'anàlisi cromatogràfica i els paràmetres de funcionament de l'integrador són els indicats a l'apartat 3.3.7.1. Els tres pics corresponen al metanol, isobutè i MTBE per ordre d'aparició.

7.3.1.3 Càlculs d'un experiment

Les condicions experimentals i anàlisis cromatogràfiques permeten determinar-ne la velocitat de reacció. Per a fer-ho s'han seguit els següents passos:

i) Càlcul de l'àrea relativa mitja de l'anàlisi cromatogràfica

Hom considera que el sistema es troba en condicions estacionàries quan l'anàlisi cromatogràfica es mostra constant dintre de l'error experimental en un mínim de tres anàlisis cromatogràfiques consecutives.

El calibratge realitzat (cf. apartat 7.2.2) relaciona l'àrea cromatogràfica relativa (A_r) amb la fracció màsica (ω) de la mescla analitzada. Per això, per a cada component de la mescla se n'ha calculat l'àrea relativa mitja a partir de les obtingudes en cada injecció. Si algun dels valors és sospitós de ser erroni, els resultats de l'anàlisi cromatogràfica d'aquella injecció són rebutjats. Aquest és el cas de l'última injecció de l'alimentació realitzada en l'experiment M60CC, ja que l'àrea del metanol i l'èter són majors que en la resta d'anàlisis.

Per als resultats cromatogràfics de l'entrada i la sortida del reactor, també s'ha analitzat la desviació standard de la mitja per a l'àrea relativa de cada compost. Si l'eliminació d'un determinat punt suposa una disminució notable d'aquella desviació standard, les àrees corresponents a aquella injecció no hi són considerades (tenint en compte sempre un mínim de tres valors per a fer-ne la mitja). Per a l'exemple anterior, segons aquest criteri no s'han considerat la primera injecció a l'entrada ni la segona a la sortida del reactor. Els valors mitjos d' $A_{r,i}$ obtinguts són els següents:

	$A_{r,IB}$	$A_{r,MeOH}$	$A_{r,MTBE}$
Entrada	0.5166	0.1979	0.2855
Sortida	0.5085	0.1687	0.3228

ii) Determinació de les composicions d'entrada i sortida del reactor

S'hi ha aplicat el mètode descrit a l'apartat 7.2.2. A partir de les àrees relatives, obtingudes a l'entrada i sortida del reactor, i de les rectes, indicades a les figures 7.2.11 a 7.2.16, que envolten aquelles $A_{r,i}$, les fraccions massiques (ω_i) obtingudes són les següents:

	ω_{IB}	ω_{MeOH}	ω_{MTBE}
Entrada	0.4939	0.2931	0.2130
Sortida	0.4621	0.2719	0.2660

Utilitzant-hi la massa molecular de cada compost, hom pot calcular-ne les fraccions molars (x_i). Els valors que se n'obtenen a l'entrada i la sortida del reactor són les següents:

	x_I	x_A	x_E
Entrada	0.4323	0.4491	0.1186
Sortida	0.4172	0.4299	0.1529

iii) Càlcul de la velocitat de reacció experimental (r)

Com s'ha indicat a l'apartat 4.1.4, en les condicions experimentals del treball present el reactor opera en règim diferencial. Per tant, la velocitat de reacció es pot calcular per al reactant i mitjançant l'expressió (Levenspiel, 1979)

$$r_i = \frac{\Delta X_i}{W / F_{i,0}}$$

on ΔX_i és la variació de conversió respecte el reactant i que té lloc a l'interior del reactor, W és la massa de catalitzador continguda i $F_{i,0}$ correspon al cabal molar de l'espècie i en el punt en què s'ha definit $X_i = 0$. D'aquesta manera, les velocitats de reacció es poden calcular d'una forma directa.

iii.1) *Determinació de W*: La massa de catalitzador emprada en cada experiment es determinava per pesada. La lectura de la balança corresponia a la massa de catalitzador i a la de l'aigua que hi era adsorbida. L'aigua que hi contenia era quantificada per valoracions

Karl-Fischer (cf. apartat 3.3.2). Donada una massa de resina humida, m_r , amb un contingut d'aigua, x_w , expressat en tant per u, la massa de resina seca, W , s'ha calculat com

$$W = \left(1 - \frac{x_w}{1-x_w} \right) m_r$$

A l'experiment M60CC, s'han emprat 0.2933 g de resina amb un 3.86% en pes d'aigua. Per tant, $W = 0.2815$ g.

iii.2) *Càlcul de la variació de conversió en el reactor*: En aquest treball les velocitats de reacció s'han determinat en base a l'isobutè (I). Per tant, la variació de conversió ha estat considerada respecte aquest reactant. ΔX_I s'ha calculat a partir de les anàlisis cromatogràfiques a l'entrada i a la sortida del reactor. En cada anàlisi, les àrees cromatogràfiques corresponents a cada compost permetien conèixer la composició molar en aquells punts del sistema. L'equació que s'hi ha utilitzat és

$$\Delta X_I = \left(\frac{x_E}{x_I + x_E} \right)_{sort} - \left(\frac{x_E}{x_I + x_E} \right)_{entr}$$

on x_I i x_E són les fraccions molars d'isobutè i èter, respectivament, i els subíndexs *entr* i *sort* fan referència a l'entrada i sortida del reactor. Cal esmentar que la conversió així calculada està referida a una conversió $X_I = 0$ per a mescla de reacció fictícia constituïda inicialment només per reactius (isobutè i alcohol).

iii.3) *Càlcul del cabal molar d'isobutè*: En l'equació de la velocitat de reacció indicada anteriorment cal emprar el cabal $F_{I,0}$, que és el cabal molar fictici d'isobutè que correspondria al reactor si l'aliment estigués exempt de producte. Per a un cabal molar real d'isobutè a l'entrada del reactor F_I , hom pot calcular $F_{I,0}$ segons l'equació

$$F_{I,0} = F_I \left(\frac{x_I + x_E}{x_I} \right)_{entr}$$

Per a l'experiment M60CC, el percentatge de bomba de la branca d'isobutè va ser 60.6%. A partir del calibratge indicat a l'apartat 7.2.1.2 hom obté que el cabal d'isobutè F_I és 1.010 mol h^{-1} .

iii.4) *Valor de la velocitat de reacció experimental*: D'acord amb els valors i equacions anteriors, el valor de la velocitat de reacció experimental obtingut per a l'exemple considerat és igual a $0.241 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

iv) Càlcul de l'activitat dels compostos de la mescla de reacció

Els coeficients d'aquelles espècies han estat obtinguts segons el mètode UNIFAC (cf. apartat 7.1.3). L'ur determinació es realitza a partir de les fraccions molars dels components i de la temperatura a la que es troba la mescla. Aquesta es realitza per a la mescla d'entrada al reactor, ja que es comporta de forma diferencial.

Un cop determinats els coeficients d'activitat (γ_i), l'activitat (a_i) de cada espècie química es calcula de la següent manera

$$a_i = \gamma_i x_i$$

on x_i és la fracció molar del component i .

Per a l'experiment M60CC, els valors obtinguts dels coeficients d'activitat són els que es llisten a continuació:

	IB	MeOH	MTBE
γ	1.7952	1.6897	1.0648
a	0.7760	0.7588	0.1263

v) Determinació de la concentració i densitat de la mescla

Aquestes magnituds han estat determinades pel mètode HBT (cf. apartat 7.1.1) a partir de la fracció molar dels components de la mescla i la temperatura i pressió a la que es troben.

L'experiment M60CC ha estat realitzat a 60°C i 16 bar de pressió. En aquestes condicions, la densitat estimada de la mescla és 657 kg m^{-3} i la concentració molar de les espècies és

	IB	MeOH	MTBE
χ (mol L ⁻¹)	5.78	6.01	1.59

vi) Determinació del paràmetre de solubilitat de la mescla

El càlcul de δ_m es realitza segons s'indica a l'apartat 7.1.2.1. Hi calen les fraccions volumètriques dels compostos de la mescla, que són calculades a partir de la massa molecular, fracció molar i densitat de cada espècie química.

Per a l'experiment M60CC, els valors calculats de les fraccions volumètriques ($\phi_{r,i}$) són

	IB	MeOH	MTBE
ϕ_r	0.5691	0.2415	0.1894

Així, per a la mescla de reacció de l'experiment M60CC, en resulta un valor de δ_m igual a $16.26 \cdot 10^3 \text{ (J m}^{-3}\text{)}^{1/2}$.

vii) Càlcul del factor inclòs a l'exponent de Ψ

El factor esmentat correspon a

$$\frac{\bar{V}_m \phi_p^2}{R T}$$

on \bar{V}_m és el volum molar de la mescla líquida, ϕ_p és la fracció de volum del polímer o resina, R és la constant universal dels gasos i T la temperatura del sistema.

Per a l'experiment M60CC, \bar{V}_m s'obté de la densitat de la mescla prèviament estimada (punt v), emprant-hi la massa molecular mitja de la mescla. Considerant que la porositat de la resina és del 50% ($\phi_p = 0.50$) i que $T = 333.15 \text{ K}$, el valor obtingut per a aquell factor és igual a $6.74 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ J}^{-1}$

7.3.2 SISTEMA DE REACCIÓ EN DISCONTINU

7.3.2.1 Seguiment d'un experiment

Els experiments s'han realitzat segons s'indica a l'apartat 3.3.6. S'han realitzat dos experiments diferents, amb una raó molar $R_{I/A}$ igual a 0.78 i 1.25.

7.3.2.2 Cromatograma típic obtingut

A la figura 7.3-2 es mostra un cromatograma obtingut en el decurs d'un experiment. Les condicions a les que s'ha realitzat l'anàlisi cromatogràfica i els paràmetres de funcionament de l'integrador són els indicats a l'apartat 3.3.7.2. Els tres pics corresponen al metanol, isobutè i MTBE per ordre d'aparició.

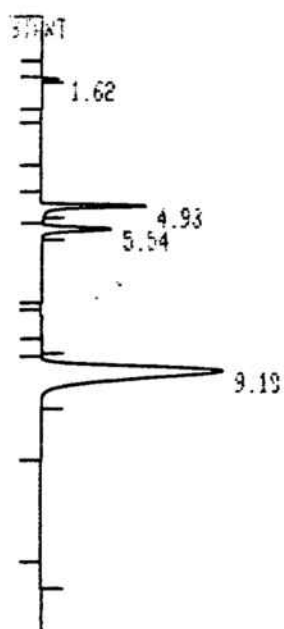
7.3.2.3 Càlculs d'un experiment

Els passos seguits per a la determinació de la composició de la mostra analitzada són els següents:

- i) A partir de les àrees cromatogràfiques es calcula l'àrea relativa de cada compost com a tant per u.
- ii) Amb les equacions de calibratge indicades a l'apartat 7.2.3 s'obté la massa injectada de cada component de la mescla de reacció.
- iii) La quantificació de la massa permet calcular-ne les fraccions molars.

Com exemple, a continuació s'indiquen els valors parcials del càlcul per a l'anàlisi d'una mostra de la mescla de reacció:

	IB	MeOH	MTBE
A	1024500	1826800	3291800
A_r	0.1668	0.2974	0.5358
$m \cdot 10^5$ (g)	2.10	3.63	8.08
$n \cdot 10^6$ (mol)	0.38	1.13	0.92
x	0.1546	0.4673	0.3781



RUN # 5 NOV/17/95 11:43:13
 WORKFILE ID: R
 WORKFILE NAME:

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	1.62	38795	PB	0.042	0.799
	4.93	585200	PB	0.102	12.051
	5.54	492700	PB	0.128	10.146
	9.18	3739400	BB	0.368	77.004

TOTAL AREA= 4856100
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

Fig. 7.3-2: Resultats de l'anàlisi cromatogràfica de la mescla de reacció per a una mostra corresponent al sistema de reacció en discontinu

7.3.3 SIMULACIÓ D'UN EXPERIMENT INTEGRAL

L'objectiu de la simulació és esbrinar quina o quines de les equacions cinètiques plausibles permeten predir fidelment l'evolució de la composició del reactor de la instal·lació que operava en continu. A partir d'unes condicions inicials (nombre de mols de reactants i producte, massa de catalitzador i temperatura), en la simulació es quantifica el nombre de mols de reactant consumit, o de producte format, en funció del temps d'acord amb la següent equació, aplicable a un reactor discontinu tanc agitat:

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i W r$$

on W és la massa de catalitzador, r la velocitat de reacció i , per al compost i , n n'és el nombre de mols i v el coeficient estequiomètric.

Per a increments de temps prou petits, pels que la velocitat de reacció pot considerar-se constant, l'equació anterior esdevé

$$\Delta n_i = v_i W r \Delta t$$

Aquesta variació del nombre de mols del compost i permet calcular, amb l'ajut dels balanços de matèria, quina és la composició del reactor en cada instant.

7.3.3.1 Llistat del programa

L'equació anterior és l'emprada en la simulació. El programa informàtic té implementats també altres càlculs necessaris, com són la determinació del volum molar de la mescla (mètode HBT, cf. apartat 7.1.1.1) i del seu paràmetre de solubilitat (cf. apartat 7.1.2.1) i dels coeficients d'activitat dels compostos (mètode UNIFAC, cf. apartat 7.).

A continuació es llista aquell programa informàtic:

```
{N+,E+}
```

```
program msimula;
```

```
uses Crt, Unifac, Tipus, Matrius, LHHW;
```

```
const
```

```
T = 333.15; P = 16.0; ms_def = 1.02; dt_def = 0.05;
```

```
n_def : array[1..3] of real = (0.870002,1.370025,0.233495);
```

```

n_f_mod_def = 'XTBED4.____';
n_f_par_def = 'MTBED4.BK';

var
mod_trobat : boolean;
i, j, int_aux : integer;
n_f_mod, n_f_res, n_f_res_def, n_f_par, model, linia, lin_aux : string;
Sum, ms, r, dt, temps, K, aux, Vm, n_reac : real;      {r en mol/g/h}
n : array[1..3] of real;
x_c, gamma_c, a_c : vector_c_real;
M : ModelNou;
Dades, X, b, Yc : MatBase;
f_mod : file of ModelNou;
f_par, f_res : text;

function delta_m (T : real; x_c : vector_c_real): real;
var
l : integer;
d, Suma : real;
delta_c, xv_c, dens_c, M_c : vector_c_real;

begin
{1:isob, 2:MeOH, 4:MTBE}
for l := 1 to MaxComp do
begin
delta_c[l] := 0;
xv_c[l] := 0;
dens_c[l] := 1000;
M_c[l] := 1000
end;
delta_c[1] := (15.489 - 5.85e-2 * (T - 273.15)) * 1e3;
delta_c[2] := (30.904 - 5.219e-2 * (T - 273.15)) * 1e3;
delta_c[4] := (16.030 - 3.063e-2 * (T - 273.15)) * 1e3;
dens_c[1] := 0.6384 - 1.658e-3 * (T - 273.15);
dens_c[2] := 0.81046 - 9.403e-4 * (T - 273.15);
dens_c[4] := 0.760954 - 1.0423e-3 * (T - 273.15);
M_c[1] := 56.108; M_c[2] := 32.042; M_c[4] := 88.150;
Suma := 0;
for l := 1 to MaxComp do Suma := Suma + x_c[l] * M_c[l] / dens_c[l];
for l := 1 to MaxComp do xv_c[l] := x_c[l] * M_c[l] / dens_c[l] / Suma;
d := 0;
for l := 1 to MaxComp do d := d + xv_c[l] * delta_c[l];

```

```

delta_m := d
end;

procedure HBT (x: vector_c_real; T, P: real;
              var Vm : real);
var
i, j : integer;
wSRKm, Vxm, Tcm, Trm, Pcm, c, e, beta, alfa, P0rm, P1rm, Prm, Pvp,
V0Rm, VdRm, Vsm, aux1, aux2, aux3, aux4 : real;
wSRK, Vx, Tc : vector_c_real;

function log (x: real): real;
begin
log := ln(x) / ln(10)
end;

begin
{1: isobutè, 2: MeOH, 4: MTBE}
for i := 1 to MaxComp do
begin
wSRK[i] := 0; Vx[i] := 1; Tc[i] := 0
end;
wSRK[1]:= 0.1959; wSRK[2]:= 0.5536; wSRK[4]:= 0.2670;
Vx[1] := 236.9 ; Vx[2] := 119.8 ; Vx[4] := 324.9; {ml/mol}
Tc[1] := 417.90; Tc[2] := 513.15; Tc[4] := 497.10; {K}
wSRKm := 0;
aux1 := 0; aux2 := 0; aux3 := 0; aux4 := 0;
for i := 1 to MaxComp do
begin
wSRKm := wSRKm + x[i] * wSRK[i];
aux1 := aux1 + x[i] * Vx[i];
aux2 := aux2 + x[i] * exp(2/3 * ln (Vx[i]));
aux3 := aux3 + x[i] * exp(1/3 * ln (Vx[i]));
for j := 1 to MaxComp do
aux4 := aux4 + x[i] * x[j] * Sqrt(Vx[i] * Tc[i] * Vx[j] * Tc[j])
end;
Vxm := (aux1 + 3 * aux2 * aux3) / 4;           {ml/mol}
Tcm := aux4 / Vxm;
Trm := T / Tcm;
Pcm := (0.291 - 0.080 * wSRKm) * 83.14 * Tcm / Vxm;   {bar}
c := 0.0861488 + 0.0344483 * wSRKm;
e := exp(4.79594 + 0.250047 * wSRKm + 1.14188 * wSRKm * wSRKm);

```

```

beta := - 1 - 9.070217*exp(ln(1-Trm)/3) + 62.45326*exp(2/3*ln(1-Trm));
beta := (beta - 135.1102*(1-Trm) + e*exp(4/3*ln(1-Trm))) * Pcm;
alfa := 35 - 36 / Trm - 96.736 * log(Trm) + exp(6 * ln(Trm));
P0rm := 5.8031817 * log(Trm) + 0.07608141 * alfa;
P1rm := 4.86601 * log(Trm) + 0.03721754 * alfa;
Prm := exp((P0rm + wSRKm * P1rm) * ln(10));
Pvpm := Pcm * Prm;                                {bar}
V0Rm := 1 - 1.52816*exp(ln(1-Trm)/3) + 1.43907*exp(2/3*ln(1-Trm));
V0Rm := V0Rm - 0.81446*(1-Trm) + 0.190454*exp(4/3*ln(1-Trm));
VdRm := -0.296123 + 0.386914*Trm - 0.0427258 * Trm * Trm;
VdRm := (VdRm - 0.0480645 * Trm * Trm * Trm) / (Trm - 1.00001);
Vsm := Vxm * V0Rm * (1 - wSRKm * VdRm);           {ml/mol}
Vm := Vsm * (1 - c * ln((beta + P) / (beta + Pvpm))); {ml/mol}
end;

begin
WriteLn; WriteLn ('Introducció de dades:');
WriteLn; Write (' Nombre de mols:');
Write ('      -Isobutè (' ,n_def[1]:8:6,') : '); ReadLn (n[1]);
Write ('      -Metanol (' ,n_def[2]:8:6,') : '); ReadLn (n[2]);
Write ('      -MTBE   (' ,n_def[3]:8:6,') : '); ReadLn (n[3]);
if n[1]+n[2]+n[3] < 0.1 then for i := 1 to 3 do n[i] := n_def[i];
WriteLn; Write (' Massa resina seca (g) (' ,ms_def:8:4,') : '); ReadLn (ms);
if ms < 1e-6 then ms := ms_def;
WriteLn; Write (' Increment de temps (min) (' ,dt_def:6:2,') : '); ReadLn (dt);
if dt < 1e-6 then dt := dt_def;
dt := dt / 60;
WriteLn; Write (' Nom fitxer models (' ,n_f_mod_def,') : ');
ReadLn (n_f_mod); if n_f_mod = "" then n_f_mod := n_f_mod_def;
WriteLn; Write (' Nom del model: '); ReadLn (model);
n_f_res_def := Model + '.NTG';
WriteLn; Write (' Nom fitxer paràm. (' ,n_f_par_def,') : ');
ReadLn (n_f_par); if n_f_par = "" then n_f_par := n_f_par_def;
WriteLn; Write (' Nom fitxer sortida (' ,n_f_res_def,') : ');
ReadLn (n_f_res); if n_f_res = "" then n_f_res := n_f_res_def;

{constant d'equilibri}
K := 1144.762 - 14634.3/T - 232.76*ln(T) + 1.0656*T - 1.0774e-3*T*T;
K := exp (K + 5.3057e-7*T*T*T);
Assign (f_mod,n_f_mod);
Reset (f_mod);

```

```
mod_trobat := False;
while not ((mod_trobat) or EOF(f_mod)) do
begin
  Read (f_mod, M);
  mod_trobat := M.Nom = model
end;
if not(mod_trobat) then
begin
  WriteLn;
  WriteLn ('*** MODEL ',model,' NO TROBAT EN EL FITXER ',n_f_mod);
  WriteLn;
  Halt (1)
end;
Assign (f_par,n_f_par);
Reset (f_par);
mod_trobat := False;
while not ((mod_trobat) or EOF(f_par)) do
begin
  ReadLn (f_par,linia);
  i := 1;
  while not (linia[i] = "") do i := i + 1;
  lin_aux := "";
  while not (linia[i+1] = "") do
begin
  i := i + 1;
  lin_aux := lin_aux + linia[i]
end;
  mod_trobat := lin_aux = model;
end;
if not mod_trobat then
begin
  WriteLn;
  WriteLn ('*** PARAMETRES DE ',model,' NO TROBAT EN EL FITXER ',n_f_par);
  WriteLn;
  Halt (1)
end;
i := i + 1;
for j := 1 to 2 do
repeat
  i := i + 1
until linia[i] = "";
i := i + 1;
```

```

X.Init (1,M.No_x);
b.Init (M.No_b,1);
for j := 1 to M.No_b do
begin
while linia[j] = ' ' do i := i + 1;
lin_aux := "";
repeat
lin_aux := lin_aux + linia[i];
i := i + 1
until linia[i] = ' ';
Val (lin_aux,aux,int_aux);
b.SetCell (j,1, aux)
end;
Assign (f_res,n_f_res);
Rewrite (f_res);
temps := 0;
WriteLn (f_res,"t" "nl" "nA" "nE" "r");
WriteLn (f_res,temps*60:6:2,n[1],n[2],n[3]);
for i := 1 to MaxComp do
begin
x_c[i] := 0;
gamma_c[i] := 0;
a_c[i] := 0;
end;
Yc.Init (1,1);
int_aux := 0;
repeat
int_aux := int_aux + 1;
Sum := 0;
for i:= 1 to 3 do Sum := Sum + n[i];
x_c[1] := n[1] / Sum;
x_c[2] := n[2] / Sum;
x_c[4] := n[3] / Sum;
Calcul_UNIFAC (T,x_c,gamma_c);
a_c[1] := x_c[1] * gamma_c[1];
a_c[2] := x_c[2] * gamma_c[2];
a_c[3] := x_c[4] * gamma_c[4];
temps := temps + dt;           {en hores}
Dades.Init (1,7);
for i := 1 to 3 do Dades.SetCell (1,i, a_c[i]);
Dades.SetCell (1,4, 1/T - 1/340.65);
Dades.SetCell (1,5, K);

```



```

Dades.SetCell (1,6, delta_m (T,x_c) *1e-3);
HBT (x_c,T,P,Vm);                               {Vm ml/mol}
Dades.SetCell (1,7, Vm * 0.5 * 0.5 / 8.314 / T); {S.I.}
Calcul_MatriuXi (Dades,M,X);
Dades.Done;
Funcio (M,X,b,Yc);
r := Yc.GetCell (1,1);
GotoXY (40,18); Write (temps*60:6:1, ' ');
GotoXY (40,20); Write (r:6:4, ' ');
n_reac := ms * dt * r;
n[1] := n[1] - n_reac;
n[2] := n[2] - n_reac;
n[3] := n[3] + n_reac;
if int_aux = 50 then
  begin
    int_aux := 0;
    WriteLn (f_res,temps*60:6:2,n[1],n[2],n[3],r)
  end
until r < 1e-4;
Yc.Done;
b.Done;
X.Done;
Close (f_res);
Close (f_par);
Close (f_mod)
end.

```

7.4 PROCEDIMENTS MATEMÀTICS

7.4.1 STEPWISE REGRESSION

Aquest mètode és explicat amb detall per Draper i Smith (1981), que opinen que és un dels millors procediments de selecció de variables i recomanen el seu ús. Consisteix en buscar la millor regressió possible entre una sèrie de variables independents (X_i) i la variable dependent (Y) donat un nivell de confiança preestablert.

El mètode considera inicialment la funció

$$Y = b_0$$

i s'hi van afegint i eliminant successivament variables, seguint uns determinats criteris, per a formar funcions polinòmiques. El procés finalitza quan l'equació és satisfactòria. L'ordre d'inserció de les variables ve determinat pel coeficient de correlació parcial de cada variable independent. Aquest coeficient és una mesura de la importància de les variables independents que no estan incloses en l'equació. Correspon al coeficient de regressió obtingut de la regressió entre els residus de la regressió realitzada i els residus de la regressió que s'obté d'afegir al conjunt de les variables incloses en la regressió cadascuna de les variables independents no incloses.

7.4.1.1 Obtenció de l'equació de regressió

Inicialment, se selecciona la variable independent X_i més correlacionada amb la variable dependent (Y) i es troba la equació de regressió lineal de primer ordre

$$Y = b_0 + b_1 X_i$$

Lavors es comprova si la variable X_i és significativa:

- i) Si ho és, es busca la variable independent (X_j , $j \neq i$) no inclosa en la regressió que presenta el major coeficient de correlació parcial i s'inclou en l'equació de regressió. Seguidament, s'examina si l'equació i cadascuna de les variables independents incloses són significatives mitjançant el test de F. Si ho són, es conserven en l'equació.
- ii) Si no ho és, s'elimina de l'equació i es tracta com la resta de les variables no incloses.

El procés es continua successivament fins que totes les variables incloses en la regressió són significatives, així com el conjunt de l'equació, i fins que la següent variable a incloure seria immediatament rebutjada.

L'ajust d' n punts experimentals a una funció polinòmica amb p variables independents es basa en què aquells han de complir l'equació (Himmelblau, 1970)

$$Y = X \beta + \epsilon$$

on Y és el vector de les observacions (dimensió $n \times 1$), X és la matriu de les variables independents ($n \times (p+1)$), β és el vector dels paràmetres a estimar ($(p+1) \times 1$) i ϵ és el vector

dels errors ($n \times 1$).

Els estimats b_i dels paràmetres β_i poden obtenir-se a partir de l'equació anterior, considerant-hi mínims quadrats dels errors. Així, el vector dels estimats dels paràmetres \mathbf{b} ($p \times 1$) es calcula com

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

Aquesta solució \mathbf{b} té les següents propietats (Draper y Smith, 1981):

- i) És un estimat de β , minimizant-hi la suma quadràtica dels errors.
- ii) En el cas en què el model postulat sigui el model correcte a considerar-hi, els elements de \mathbf{b} són funcions lineals de les observacions i proporcionen estimats no esbiaixats, és a dir, el valor esperat de \mathbf{b} és $E(\mathbf{b}) = \beta$, pel que presenten variàncies menors i els errors estan distribuïts de tal forma que $E(\epsilon) = 0$.
- iii) Si els errors són independents i $\epsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$, llavors \mathbf{b} és un estimat de màxima probabilitat de β .

7.4.1.2 Llistat del programa

```
{ $G+,N+,E+ }
uses
  Crt, Matrius, kStadist;

const
  MaxVar = 22;
  VarTot = 15;
  nom_fitx_d = 'DADES.PRN';
  nom_fitx_r = 'DADES.SWR';
  nom_fitx_e = 'DADES.ERR';
  nom_fitx_a = 'DADES.AUX';

type
  Cadena = string [VarTot];
  CadMatr = array [1..MaxVar + 1] of string [5];
```

```

Var_Reg = record
  Cad : Cadena;
  FSign : boolean
end;

```

```

var

```

```

  pp : integer;
  NomMst : CadMatr;
  Mst, Mtj : MatBase;

```

```

procedure LoadData;

```

```

  var

```

```

    p, v, vv : integer;
    dada : real;
    fitx_d : text;
    Dades : MatBase;

```

```

procedure Master;

```

```

  var

```

```

    p, v : integer;
    x1, x2, x3 : num;

```

```

begin

```

```

  NomMst[1] := 'X0  '; NomMst[2] := 'X1  '; NomMst[3] := 'X2  ';
  NomMst[4] := 'X11  '; NomMst[5] := 'X22  '; NomMst[6] := 'X12  ';
  NomMst[7] := 'X111  '; NomMst[8] := 'X222  '; NomMst[9] := 'X112  ';
  NomMst[10] := 'X122  '; NomMst[11] := 'X1111'; NomMst[12] := 'X2222';
  NomMst[13] := 'X1122'; NomMst[14] := 'X1112'; NomMst[15] := 'X1222';
  NomMst[MaxVar + 1] := 'Y  '; Mst.Init (pp, MaxVar + 1);

```

```

  for p := 1 to pp do

```

```

    begin

```

```

      x1 := Dades.GetCell (p, 1); x2 := Dades.GetCell (p, 2);
      Mst.SetCell (p, 1, 1); Mst.SetCell (p, 2, x1); Mst.SetCell (p, 3, x2);
      Mst.SetCell (p, 4, Sqr(x1)); Mst.SetCell (p, 5, Sqr(x2));
      Mst.SetCell (p, 6, x1 * x2); Mst.SetCell (p, 7, Sqr(x1) * x1);
      Mst.SetCell (p, 8, Sqr(x2) * x2); Mst.SetCell (p, 9, Sqr(x1) * x2);
      Mst.SetCell (p,10, x1 * Sqr(x2)); Mst.SetCell (p,11, Sqr(Sqr(x1)));
      Mst.SetCell (p,12, Sqr(Sqr(x2))); Mst.SetCell (p,13, Sqr(x1) * Sqr(x2));
      Mst.SetCell (p,14, Sqr(x1) * x1 * x2); Mst.SetCell (p,15, x1*Sqr(x2)*x2);
      Mst.SetCell (p,MaxVar+1, Dades.GetCell(p,vv))

```

```

    end

```

```

  end;

```

```

begin
  Assign (fitx_d,nom_fitx_d); Reset (fitx_d); pp := 0; vv := 0;
  while not EOF (fitx_d) do
    begin
      pp := pp + 1;
      if pp = 1 then
        begin
          pp := 2;
          while not EOLN (fitx_d) do
            begin
              vv := vv + 1;
              Read (fitx_d, dada)
            end
          end;
          ReadLn (fitx_d, dada)
        end;
      Dades.Init (pp, vv); Reset (fitx_d); p := 0;
      while not EOF (fitx_d) do
        begin
          p := p + 1; v := 0;
          while not EOLN (fitx_d) do
            begin
              v := v + 1; Read (fitx_d, dada); Dades.SetCell (p, v, dada)
            end;
          ReadLn (fitx_d)
        end;
      Close (fitx_d); Master
    end;
end;

```

```

procedure Stepwise;
var
  SwReg, RepRegr : boolean;
  n_r, n_v, v, i : integer;
  SSY, SSm : real;
  V_R, Aux : Var_Reg;
  Y, Yc : Mat;
  fitx_a : file of Var_Reg;
  fitx_r : text;

```

```

procedure InicRegr;
var
  v, p : integer;

```

```

s1 : real;

begin
  Mtj.Init (1,MaxVar + 1);
  for v := 1 to MaxVar + 1 do
    begin
      s1 := 0; for p := 1 to pp do s1 := s1 + Mst.GetCell (p,v);
      Mtj.SetCell (1,v, s1/pp)
    end;
  SSY := 0; Y.Init (pp,1);
  for p := 1 to pp do
    begin
      SSY := SSY + Sqr (Mst.GetCell (p,MaxVar + 1));
      Y.SetCell (p,1, Mst.GetCell (p,MaxVar + 1))
    end;
  SSm := pp * Sqr (Mtj.GetCell (1,MaxVar + 1));
  V_R.Cad := '1'; for v := 2 to VarTot do V_R.Cad := V_R.Cad + '0'
end;

```

```

procedure Correlacio;

```

```

var
  p, v, i, v_max_r : integer;
  s1, s2, s3 : real;
  Corr : MatBase;

begin
  Corr.Init (1,VarTot - 1);
  for v := 2 to VarTot do
    begin
      s1 := 0; s2 := 0; s3 := 0;
      for p := 1 to pp do
        begin
          s1 := s1 + (Mst.GetCell(p,v) - Mtj.GetCell(1,v)) * (Mst.GetCell(p,MaxVar+1)
            - Mtj.GetCell(1,MaxVar + 1));
          s2 := s2 + Sqr (Mst.GetCell (p,v) - Mtj.GetCell (1,v));
          s3 := s3 + Sqr (Mst.GetCell (p,MaxVar + 1) - Mtj.GetCell (1,MaxVar + 1))
        end;
      Corr.SetCell (1,v - 1, s1/Sqrt(s2*s3));
    end;
  Write ('      COEFICIENTS DE CORRELACIO DE LES ');
  WriteLn ('VARIABLES INDEPENDENTS AMB Y'); WriteLn;
  Write (fitx_r,'      COEFICIENTS DE CORRELACIO DE LES ');

```

```

WriteLn (fitx_r,'VARIABLES INDEPENDENTS AMB Y'); WriteLn (fitx_r);
if VarTot > 4
  then v := 3
  else v := VarTot - 2;
for i := 1 to v do
  begin
    Write ('Var. Coeficient '); Write (fitx_r,'Var. Coeficient ');
  end;
WriteLn ('Var. Coeficient'); WriteLn (fitx_r,'Var. Coeficient');
for v := 2 to VarTot do
  begin
    Write (NomMst[v], ' ',Corr.GetCell (1,v - 1):9:6);
    Write (fitx_r,NomMst[v], ' ',Corr.GetCell (1,v - 1):9:6);
    if Round ((v - 1)/4) = (v - 1)/4
      then
        begin
          WriteLn; WriteLn (fitx_r)
        end
      else
        begin
          Write (' '); Write (fitx_r,' ')
        end
    end;
    if Round ((VarTot - 1)/4) <> (VarTot - 1)/4
      then
        begin
          WriteLn; WriteLn (fitx_r)
        end
    end;
WriteLn; WriteLn (fitx_r);
v_max_r := 2;
for v := 3 to VarTot do
  if Abs (Corr.GetCell (1,v - 1)) > Abs (Corr.GetCell (1,v_max_r - 1))
    then v_max_r := v;
V_R.Cad [v_max_r] := '1';
Write (' Variable amb major correlació amb Y: ',NomMst[v_max_r]);
WriteLn (' (r =',Corr.GetCell (1,v_max_r - 1):9:6,')'); WriteLn; WriteLn;
Write (fitx_r,' Variable amb major correlació amb Y: ');
Write (fitx_r,NomMst[v_max_r]);
WriteLn (fitx_r,' (r =',Corr.GetCell (1,v_max_r - 1):9:6,')');
WriteLn (fitx_r); WriteLn (fitx_r);
Corr.Done
end;

```

```

procedure ResRegr;
var
  n_v, v, i, p : integer;
  MSRes : real;
  NomX : CadMatr;
  X, XT, a, G, c, b : Mat;

procedure PrVarReg;
var
  v : integer;
begin
  Write ( ' * Variables implicades : ');
  Write (fitx_r, ' * Variables implicades : ');
  for v := 1 to n_v do
    begin
      Write (NomX[v]); Write (fitx_r, NomX[v]);
      if Round (v/8) = v/8
      then
        begin
          WriteLn; Write ( ' ');
          WriteLn (fitx_r); Write (fitx_r, ' ')
        end
      else
        begin
          Write ( ' '); Write (fitx_r, ' ')
        end
      end;
    if Round (n_v/8) <> n_v/8
    then
      begin
        WriteLn; WriteLn (fitx_r)
      end;
    WriteLn; WriteLn (fitx_r)
  end;

procedure ANOVA;
var
  p : integer;
  SSRegr, SSRes, MSRegr, FRegr, YcY : real;
begin
  WriteLn ( ' * ANOVA'); WriteLn;
  Write ( ' FONTS DE VARIACIO    GL    SS    ');

```



```

Write ('MS          F'); WriteLn (fitx_r,' * ANOVA'); WriteLn (fitx_r);
Write (fitx_r,' FONTS DE VARIACIO    GL    SS    ');
Write (fitx_r,'MS          F');
if SwReg
  then
    begin
      WriteLn ('    Sign?'); WriteLn (fitx_r,'    Sign?')
    end
  else
    begin
      WriteLn; WriteLn (fitx_r)
    end;
SSRegr := 0; SSRes := 0;
for p := 1 to pp do
  begin
    SSRegr := SSRegr + Sqr (Yc.GetCell (p,1));
    SSRes := SSRes + Sqr (Y.GetCell (p,1) - Yc.GetCell (p,1))
  end;
MSRegr:=SSRegr/n_v; MSRes:=SSRes/(pp-n_v); FRegr:=MSRegr/MSRes; YcY:=0;
for p := 1 to pp do YcY := YcY + Yc.GetCell(1,p) * Mst.GetCell(p,MaxVar + 1);
WriteLn (' Total', pp :20, SSY :15:6);
Write ('  Regressió', n_v :14, SSRegr :15:6);
Write (MSRegr :15:6,FRegr :12:3);
WriteLn (fitx_r,' Total',pp :20, SSY :15:6);
Write (fitx_r,'  Regressió',n_v :14, SSRegr :15:6);
Write (fitx_r,MSRegr :15:6,FRegr :12:3);
if SwReg
  then
    if FRegr > F95 (n_v,pp - n_v)
      then
        begin
          Write ('  SI'); Write (fitx_r,'  SI')
        end
      else
        begin
          Write ('  NO'); Write (fitx_r,'  NO')
        end;
WriteLn; WriteLn (fitx_r);
WriteLn ('  Residual',pp - n_v :15, SSRes :15:6, MSRes :15:6); WriteLn;
Write ('  Coeficient de correlació múltiple (R²) :');
WriteLn ((YcY - SSm) / (SSY - SSm) :9:6); WriteLn;
WriteLn (fitx_r,'  Residual',pp - n_v :15, SSRes :15:6, MSRes :15:6);

```

```

WriteLn (fitx_r); Write (fitx_r,' Coeficient de correlació múltiple (R²) :');
WriteLn (fitx_r,(YcY - SSm) / (SSY - SSm) :9:6); WriteLn (fitx_r);
end;

procedure ParamReg;
var
  v, v_el, v_nr : integer;
  tt, Ft, ES_v, Fc, Fc_el : real;

procedure CorrParc;
var
  i, n_nv, v, p, nv_r2_max : integer;
  SS, r2_max : num;
  Nom_nX : CadMatr;
  nX, M1, M2, M3, M4, M5, r2 : Mat;

begin
  WriteLn(' * Quadrats dels coeficients de correlació parcials de les\
    \ variables');
  WriteLn(' no incloses en la regressió :'); WriteLn;
  WriteLn (fitx_r,' * Quadrats dels coeficients de correlació parcials de\
    \ les ');
  WriteLn (fitx_r,' variables no incloses en la regressió :');
  WriteLn (fitx_r);
  n_nv := 0; nX.Init (pp,VarTot - n_v);
  for v := 1 to VarTot do
    if V_R.Cad [v] = '0'
      then
        begin
          n_nv := n_nv + 1; Nom_nX[n_nv] := NomMst[v];
          for p := 1 to pp do nX.SetCell (p,n_nv, Mst.GetCell (p,v))
          end;
        if n_nv > 3
          then v := 3
          else v := n_nv - 1;
        for i := 1 to v do
          begin
            Write ('Var. Coeficient '); Write (fitx_r,'Var. Coeficient ')
            end;
          WriteLn ('Var. Coeficient'); WriteLn (fitx_r,'Var. Coeficient');
          M1.Init (n_v,n_nv); M1.Product (XT,nX); M2.Init (n_v,n_nv);
          M2.Product (c,M1); M1.Done; M1.Init (pp,n_nv); M1.Product (X,M2); M2.Done;

```

```

M2.Init (pp,n_nv); M2.Subtract (M1,nX); M1.Done; M1.Init (n_nv,pp);
M1.Transpose (M2); M3.Init (n_nv,n_nv); M3.Product (M1,M2); M4.Init (pp,1);
M4.Subtract (Y,Yc); M5.Init (n_nv,1); M5.Product (M1,M4); M1.Done;
M1.Init (n_nv,n_nv);
for v := 1 to n_nv do M1.SetCell (v,v, M5.GetCell (v,1) / M3.GetCell (v,v));
M3.Done; M5.Done; M3.Init(pp,n_nv); M3.Product (M2,M1); M1.Done; M2.Done;
M1.Init (1,pp); M1.Transpose (M4); M2.Init (1,1); M2.Product (M1,M4);
M4.Done; M1.Done; SS := M2.GetCell (1,1); M2.Done; M1.Init (n_nv,pp);
M1.Transpose (M3); M2.Init (n_nv,n_nv); M2.Product (M1,M3); M1.Done;
M3.Done; r2.Init (1,n_nv);
for v := 1 to n_nv do r2.SetCell (1,v, M2.GetCell (v,v) / SS);
M2.Done; r2_max := 0; v := 0;
for i := 1 to VarTot do
  if V_R.Cad [i] = '0'
  then
    begin
      v := v + 1; Write (Nom_nX[v],' ',r2.GetCell (1,v):9:6);
      Write (fitx_r,Nom_nX[v],' ',r2.GetCell (1,v):9:6);
      if r2_max < r2.GetCell (1,v)
      then
        begin
          r2_max := r2.GetCell (1,v); nv_r2_max := i
        end;
      if Round (v/4) = v/4
      then
        begin
          WriteLn; WriteLn (fitx_r)
        end
      else
        begin
          Write (' '); Write (fitx_r,' ')
        end
      end;
    r2.Done; V_R.Cad [nv_r2_max] := '1';
    if Round (v/4) <> v/4 then
      begin
        WriteLn; WriteLn (fitx_r)
      end;
    WriteLn; WriteLn (fitx_r)
  end;
begin

```

```

WriteLn (' * Paràmetres de la regressió :');
WriteLn ('                               Semiinterval');
Write ('           Valor   Error standard');
Write (' de confiança   F parcial');
WriteLn (fitx_r,' * Paràmetres de la regressió :');
Write (fitx_r,'                               ');
WriteLn (fitx_r,'           Semiinterval');
Write (fitx_r,'           Valor   Error standard');
Write (fitx_r,' de confiança   F parcial');
if SwReg
then
begin
WriteLn (' Sign?'); WriteLn (fitx_r,' Sign?')
end
else
begin
WriteLn (' int/b'); WriteLn (fitx_r,' int/b')
end;
V_R.FSign := TRUE; v_el := 0;
tt := t95 (pp - n_v); Ft := F95 (1,pp - n_v);
for v := 1 to n_v do
begin
ES_v := Sqrt (MSRes * c.GetCell (v,v));
Fc := Sqr (b.GetCell (v,1) / ES_v);
if v = 1 then Fc_el := Fc;
Write ('   b', Copy (NomX[v],2,4),' ', b.GetCell (v,1) :13);
Write (' ,ES_v :13,' ', tt * ES_v :13, Fc :12:3);
Write (fitx_r,'   b', Copy (NomX[v],2,4),' ');
Write (fitx_r, b.GetCell (v,1) :13,' ');
Write (fitx_r, ES_v :13,' ', tt * ES_v :13, Fc :12:3);
if SwReg
then
begin
if Fc < Ft
then
begin
WriteLn ('   NO'); WriteLn (fitx_r,'   NO'); V_R.FSign := FALSE;
if Fc <= Fc_el then
begin
i := 0; v_nr := 0;
repeat
i := i + 1; if V_R.Cad [i] = '1' then v_nr := v_nr + 1

```

```

        until v_nr = v;
        v_el := i; Fc_el := Fc
    end
end
else
begin
    WriteLn ('  SI'); WriteLn (fitx_r,'  SI')
end
end
else
begin
    WriteLn (Abs (2 * tt * ES_v / b.GetCell (v,1)):9:3);
    WriteLn (fitx_r, Abs (2 * tt * ES_v / b.GetCell (v,1)):9:3)
end
end;
WriteLn; WriteLn (fitx_r);
if SwReg
then
begin
    Assign (fitx_a, nom_fitx_a); Reset (fitx_a);
    Seek (fitx_a, filesize (fitx_a));
    Write (fitx_a, V_R); Close (fitx_a);
    if V_R.FSign
    then CorrParc
    else V_R.Cad [v_el] := '0'
end
end;

begin
n_v := 0;
for v := 1 to VarTot do if V_R.Cad [v] = '1' then n_v := n_v + 1;
i := 0; X.Init (pp,n_v);
for v := 1 to VarTot do if V_R.Cad [v] = '1'
then
begin
    i := i + 1; NomX [i] := NomMst [v];
    for p := 1 to pp do X.SetCell (p,i,Mst.GetCell (p,v))
end;
PrVarReg;
XT.Init (n_v,pp); a.Init (n_v,n_v); G.Init (n_v,1); c.Init (n_v,n_v);
b.Init (n_v,1); Yc.Init (pp,1); XT.Transpose (X); a.Product (XT,X);
G.Product (XT,Y); c.Invert (a); b.Product (c,G); Yc.Product (X,b);

```

```

ANOVA; ParamReg
end;

```

```

procedure RegrFinal;

```

```

var

```

```

    pos, v, p : integer;

```

```

    residu : real;

```

```

    fitx_e : text;

```

```

begin

```

```

    Reset (fitx_a); pos := FileSize (fitx_a);

```

```

    repeat

```

```

        pos := pos - 1; Seek (fitx_a,pos); Read (fitx_a,V_R)

```

```

    until V_R.FSign;

```

```

    Close (fitx_a); Erase (fitx_a); Assign (fitx_e, nom_fitx_e); Rewrite (fitx_e);

```

```

    WriteLn; Write ( '          '); WriteLn ('REGRESSIO DEFINITIVA'); WriteLn;

```

```

    WriteLn; WriteLn (fitx_r); Write (fitx_r, '          ');

```

```

    WriteLn (fitx_r,'REGRESSIO DEFINITIVA'); WriteLn (fitx_r); WriteLn (fitx_r);

```

```

    Write ( ' * Variables incloses : ');

```

```

    Write (fitx_r,' * Variables incloses : ');

```

```

    for v := 1 to VarTot do

```

```

        begin

```

```

            Write (NomMst[v]); Write (fitx_r,NomMst[v]);

```

```

            if Round (v/8) = v/8

```

```

                then

```

```

                    begin

```

```

                        WriteLn; Write ( '          ');

```

```

                        WriteLn (fitx_r); Write (fitx_r, '          ');

```

```

                    end

```

```

                else

```

```

                    begin

```

```

                        Write ( ' '); Write (fitx_r, ' ')

```

```

                    end

```

```

            end;

```

```

    if Round (n_v/8) <> n_v/8

```

```

        then

```

```

            begin

```

```

                WriteLn; WriteLn (fitx_r)

```

```

            end;

```

```

    WriteLn; WriteLn (fitx_r);

```

```

    ResRegr;

```

```

    WriteLn ( ' * Valors de les variables :'); WriteLn;

```

```

Write (' Punt    X1        X2        Y exp.    ');
WriteLn ('Y calc.    Residus');
WriteLn (fitx_r,' * Valors de les variables :'); WriteLn (fitx_r);
Write (fitx_r,' Punt    X1        X2        Y exp. ');
WriteLn (fitx_r,'    Y calc.    Residus');
for p := 1 to pp do
begin
  residu := Y.GetCell (p,1) - Yc.GetCell (p,1);
  Write (p :4,' ',Mst.GetCell(p,2) :12,' ',Mst.GetCell(p,3) :12);
  Write (' ',Y.GetCell(p,1) :12,' ',Yc.GetCell (p,1) :12);
  WriteLn (' ',residu :12);
  Write (fitx_r,p :4,' ',Mst.GetCell(p,2) :12,' ');
  Write (fitx_r,Mst.GetCell(p,3) :12,' ',Y.GetCell(p,1) :12);
  WriteLn (fitx_r,' ',Yc.GetCell (p,1) :12,' ',residu :12);
  Write (fitx_e, p :4, Y.GetCell (p,1) :17:6, Yc.GetCell (p,1) :16:6);
  WriteLn (fitx_e, residu :16:6)
end;
Close (fitx_e); WriteLn; WriteLn (fitx_r)
end;

begin
InicRegr;
Assign (fitx_r,nom_fitx_r); Rewrite (fitx_r);
Assign (fitx_a,nom_fitx_a); Rewrite (fitx_a);
WriteLn (fitx_r); WriteLn (fitx_r, 'Fitxers: Dades: ',nom_fitx_d);
WriteLn (fitx_r, '    Resultats: ',nom_fitx_r);
WriteLn (fitx_r, '    Residus: ',nom_fitx_e); WriteLn (fitx_r);
Correlacio;
Write (' '); WriteLn ('SORTIDA DE LES REGRESSIONS REALITZADES');
WriteLn; WriteLn; Write (fitx_r,' ');
WriteLn (fitx_r,'SORTIDA DE LES REGRESSIONS REALITZADES');
WriteLn (fitx_r); WriteLn (fitx_r);
SwReg := TRUE; n_r := 0; n_v := 0;
for v := 1 to VarTot do if V_R.Cad [v] = '1' then n_v := n_v + 1;
repeat
  n_r := n_r + 1;
  WriteLn ('- Regressió nr. ', n_r); WriteLn;
  WriteLn (fitx_r,'- Regressió nr. ', n_r); WriteLn (fitx_r);
  ResRegr;
  Reset (fitx_a); RepRegr := FALSE; i := 0;
  While (not EOF (fitx_a)) and not (RepRegr) do
begin

```

```

    i := i + 1; Read (fitx_a,Aux);
    if Aux.Cad = V_R.Cad then RepRegr := TRUE
    end;
    Close (fitx_a); n_v := 0;
    for v := 1 to VarTot do if V_R.Cad [v] = '1' then n_v := n_v + 1
until (n_v = 0) or RepRegr;
    SwReg := FALSE;
    RegrFinal;
    Close (fitx_r)
end;

begin
  ClrScr;
  LoadData;
  Stepwise
end.

```

7.4.2 AJUST NO LINEAL

Els ajustos de funcions no lineals es realitzen mitjançant la minimització d'una funció objectiu ϕ . En el present estudi, aquesta funció ha estat la suma quadràtica ponderada (SQP), definida segons l'expressió:

$$SQP = \sum_{i=1}^n \omega_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

on, per al punt i , ω_i és el factor de ponderació i Y_i i \hat{Y}_i són els valors experimental i calculat de la velocitat de reacció. El factor de ponderació emprat ha estat $\omega_i = (1/Y_i^2)$, amb el que hom hi suposa que tots els punts experimentals tenen el mateix error relatiu de la variable dependent Y_i . Aquest ha estat el criteri adoptat degut a la diferència de magnitud dels valors extrems d' Y_i i a les conclusions a què s'ha arribat en l'anàlisi de la variança dels punts experimentals (cf. apartat 4.2.2).

D'entre els diferents mètodes d'optimització trobats en la bibliografia (Himmelblau, 1970; Bard, 1974; Beck i Arnold, 1977) s'ha escollit el mètode anomenat d'interpolació-extrapolació (Bard, 1974) o Box-Kanemasu modificat (Beck i Arnold, 1977). Tots dos autors assenyalen que aquest mètode sembla ser superior a qualsevol dels altres per a l'ajust de funcions no lineals.

7.4.2.1 Mètode de Box-Kanemasu

El mètode indicat consisteix en una modificació del mètode de Gauss, també anomenat de Gauss-Newton, Newton-Gauss o de linealització. Es tracta de linealitzar el model truncant-ne el seu desenvolupament en sèrie de Taylor en les proximitats del punt considerat pertanyent a l'espai multidimensional dels valors dels paràmetres. En aquest espai s'obté una direcció d'avenç que comporta una disminució de la funció objectiu. Donada aquesta direcció, s'analitza el valor d'aquesta funció en dos punts a diferent distància del punt inicial, valors que, juntament amb l'inicial, permeten ajustar la funció objectiu a un polinomi de segon grau. Els valors dels paràmetres a utilitzar en el següent anàlisi de la funció són aquells que fan que la funció sigui mínima. Aquest procés es repeteix iterativament fins que s'assoleix el criteri de convergència, que consisteix en què la variació dels valors dels paràmetres entre dues anàlisis consecutives de la funció suma quadràtica és menyspreable.

Si n és el nombre de punts experimentals amb valors diferents de les q variables independents, p_i el nombre de rèpliques del punt $n = i$, m el nombre de paràmetres inclosos en el model, \mathbf{Y} el vector ($n \times 1$) dels valors de la variable dependent, \mathbf{x} la matriu ($n \times q$) de les variables independents, i β el vector ($m \times 1$) dels paràmetres del model η , llavors, el model és una funció que es pot expressar com

$$\eta = \eta(\mathbf{x}; \beta)$$

Els valors de la variable dependent estan relacionats amb els valors del model de la següent manera

$$\mathbf{Y} = \eta + \mathbf{e}$$

on \mathbf{e} és el vector de les diferències entre la variable dependent de cada punt i la predita pel model per als corresponents valors de les variables independents experimentals.

El vector \mathbf{b} ($m \times 1$) dels estimats dels paràmetres, que indica la direcció de l'avenç en l'espai del paràmetres que fa que la SQP disminueixi, ve donat, en la iteració k , per

$$\Delta_g \mathbf{b}^{(k)} = (\mathbf{X}^T \omega \mathbf{X})^{-1} (\mathbf{X}^T \omega \mathbf{e})$$

on ω és la matriu diagonal que conté els factors de ponderació i \mathbf{X} és la matriu, l'element (i,j) de la qual és

$$[X]_{ij} = \frac{\partial \eta(x_i; \mathbf{b})}{\partial \beta_j}$$

Així, el vector dels valors del paràmetres en la iteració $k+1$ és

$$\mathbf{b}^{(k+1)} = \mathbf{b}^{(k)} + h^{(k+1)} \Delta_g \mathbf{b}^{(k)}$$

on $h^{(k+1)}$ és un factor d'interpolació escalar. Aquest factor determina quina és la longitud de l'avenç en l'espai dels paràmetres en la direcció $\Delta_g \mathbf{b}^{(k)}$ (per al mètode de Gauss, $h^{(k+1)}$ és igual a la unitat). Per a calcular el valor d'aquest factor, s'aproxima la SQP en cada iteració a una funció quadràtica

$$SQP = a_0 + a_1 h + a_2 h^2$$

essent-hi a_0 , a_1 i a_2 constants característiques de cada iteració. El valor d' $h^{(k+1)}$ es pren com aquell que fa que el valor de SQP sigui mínim, és a dir

$$h^{(k+1)} = - \frac{a_1}{2 a_2}$$

Lavors es calcula $\mathbf{b}^{(k+1)}$ i es procedeix amb la següent iteració. El procés d'ajust es dona per acabat quan el valor d' $h^{(k+1)}$ és més petit que un valor predeterminat.

Un cop s'ha assolit la convergència de l'ajust, els estimats \mathbf{b} dels paràmetres β són els corresponents als de l'última iteració. L'error estàndar de l'estimat b_j es calcula segons

$$s_{b_j} = s_{\bar{y}} \sqrt{C_{jj}}$$

on $s_{\bar{y}}$ és la variància estimada de la variable dependent i C_{jj} és un element diagonal de la matriu covariància

$$\mathbf{C} = (\mathbf{X}^T \boldsymbol{\omega} \mathbf{X})^{-1}$$

L'interval de confiança aproximat per al paràmetre β_j correspon a

$$b_j - t_{1-\frac{\alpha}{2}} s_{b_j} \leq \beta_j < b_j + t_{1-\frac{\alpha}{2}} s_{b_j}$$

on $t_{1-\alpha/2}$ és el valor de la t d'Student per a $(n - m)$ graus de llibertat al nivell de risc α .

No obstant, una millor idea de la dispersió dels estimats dels paràmetres la dona la regió de confiança conjunta aproximada dels estimats dels paràmetres. Per a això s'ha considerat el mètode de linealització del model en la regió de mínima suma quadràtica (Himmelblau, 1970). Així, aquesta regió de confiança conjunta es calcula segons l'equació

$$(\boldsymbol{\beta} - \mathbf{b})^T (\mathbf{X}^T \boldsymbol{\omega} \mathbf{X}) (\boldsymbol{\beta} - \mathbf{b}) = s_{\bar{y}}^2 m F_{1-\alpha}[m, n-m]$$

essent $F_{1-\alpha}[m, n-m]$ el valor d' F per a un nivell de confiança $(1 - \alpha)$.

Per altra banda, els contorns aproximats, degut a la linealització, de la funció objectiu per a un nivell de confiança $(1 - \alpha)$ es calculen com

$$\phi_{1-\alpha} = \phi_{\min} \left(1 + \frac{m}{n-m} F_{1-\alpha}[m, n-m] \right)$$

7.4.2.2 Dificultats pràctiques en l'ajust no lineal

A la pràctica poden aparèixer algunes dificultats en l'ajust de les dades experimentals als models cinètics no lineals (Himmelblau, 1970):

i) Donat que la funció a minimitzar ϕ és no lineal, poden existir varis mínims locals. Per tant, si els valors inicials dels paràmetres necessaris per a començar el procés iteratiu es troben lluny dels estimats que minimitzen ϕ , la cerca pot no acabar en el mínim global, sinó en un mínim local. Sovint, hom coneix els valors aproximats de β gràcies a estudis anteriors o a raonaments físico-químics. Si no es dona el cas, hom pot assajar diferents vectors inicials dels paràmetres i escollir el que arriba al mínim de la funció objectiu ϕ . En el present estudi no es disposava dels valors aproximats dels paràmetres, sinó només criteris qualitius de signes i valors. Per això, s'ha optat per fer una estimació dels valors dels paràmetres en dues fases:

i.1) Escombrat del valor de la funció ϕ en els punts d'una malla de punts equidistants en una regió preestablerta.

i.2) Moviment convergent cap el punt de menor ϕ a partir del millor vector dels paràmetres trobat a la fase anterior. Aquest mètode s'explica amb més detall a l'apartat 7.4.2.3.

ii) En el rang de cerca del mínim de la funció objectiu, aquesta o alguna de les seves primeres derivades poden tendir a infinit. Per a evitar-ho, hom pot restringir la regió de cerca dels paràmetres, així com construir amb cura els models. En el present estudi, les equacions dels models i de llurs derivades s'han escrit de forma que no poden tendir a infinit amb valors del paràmetres no anòmals.

iii) En el decurs del càlcul iteratiu, la matriu ($X^T \omega X$) pot esdevenir quasi singular, és a dir, el seu determinant pot tendir a zero, per un o més valors dels paràmetres en la cerca o per redundància de dades. Per a minimitzar aquest problema, en el programa informàtic (apartat 7.4.2.4) els nombres s'han tractat com a variables de tipus *extended*.

7.4.2.3 Obtenció de valors inicials

Com s'ha indicat a l'apartat anterior, un dels problemes que es presenten quan hom vol ajustar funcions no lineals és determinar els valors inicials dels paràmetres que originen la seqüència de càlcul iterativa. Aquests valors s'han obtingut en el present estudi utilitzant mètodes d'optimització molt senzills, i per tant no acurats, que evolucionen per la regió de l'espai determinada per als paràmetres sense que precisin el càlcul de derivades dels models matemàtics. Aquesta determinació ha estat realitzada en dues etapes:

i) Mètode de cerca exhaustiva:

S'ha calculat el valor de la funció objectiu, la suma quadràtica ponderada, en una sèrie de punts de l'espai determinat pels paràmetres. El nombre d'aquests punts és 2^p , on p és el nombre de paràmetres. De tots ells, el que presenta el menor valor de la suma quadràtica ponderada és el que s'utilitzarà com a punt de partida en l'aplicació del segon mètode.

Els punts en què es calcula la funció objectiu corresponen a les totes les combinacions de dos possibles valors de cada paràmetre. Els valors dels paràmetres emprats es troben en diferents intervals segons llur natura:

i.1) *Terme cinètic:* En els models, aquest s'expressa de la forma

$$b_1^2 \exp \left[- b_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \right]$$

Els valors assajats dels paràmetres es troben entre els següents:

$$\begin{aligned} 0.01 < b_1 < 100 \\ 7000 < b_2 < 12000 \end{aligned}$$

Amb aquests valors, el factor preexponencial pren valors entre 10^4 i 10^{-4} , un interval prou ampli per tal d'incloure-hi els valors buscats, no coneguts a priori. Per altra banda, l'interval corresponent a b_2 fa correspondre un valor de l'energia d'activació entre 60 i 100 kJ mol⁻¹, que engloba els valors trobats a la literatura (cf. apartat 1.3.2).

i.2) *Terme d'adsorció*: Els paràmetres inclosos en aquest terme s'expressen de la mateixa forma que en el terme cinètic:

$$k_j = b_i^2 \exp \left[- b_{i+1} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \right]$$

Com succeïa en el terme cinètic, el factor preexponencial b_i^2 es busca entre els següents valors:

$$0.01 < b_i < 100$$

El paràmetre inclòs en la funció exponencial, b_{i+1} , però, pren valors diferents, depenent de la relació de k_j amb les constants d'equilibri.

A) Quan k_j es correspon amb una única constant d'equilibri en el model cinètic

$$-7000 < b_{i+1} < 0$$

D'aquesta forma, els valors assajats de l'entalpia d'adsorció associada pren valors entre -60 i 0 kJ mol⁻¹, un interval prou ampli per incloure-hi el valor real. S'hi té en compte que aquesta entalpia ha de tenir un valor negatiu (cf. apartat 4.3.5.4).

B) Quan k_j correspon a quocient de constants d'equilibri, els valors assajats per a b_{i+1} es troben en l'interval

$$-7000 < b_{i+1} < 7000$$

amb el que el sumatori d'entalpies d'adsorció associat estigui entre -60 i 60 kJ mol^{-1} .

i.3) *Terme del paràmetre de solubilitat*: En els models modificats en què s'inclou el paràmetre de solubilitat del polímer, δ_p , s'ha considerat el paràmetre b_p , on p és el nombre de paràmetres del model. Els valors assajats se situen en el següent interval

$$2.8 < b_p < 3.7$$

que corresponen a valors límits plausibles de δ_p , entre 16 i $28 \cdot 10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$.

ii) Mètode de cerca directa

Aquest mètode consisteix en, donat un paràmetre b_i , calcular quin és el valor de la funció objectiu ϕ per als mateixos valors dels paràmetres que el punt anterior excepte b_i , que pren els valors $b_i + \Delta b_i$, b_i i $b_i - \Delta b_i$ (quan b_i és factor preexponencial), o bé, $b_i + \Delta b_i$, b_i i $b_i - \Delta b_i$ (altrament). En l'expressió anterior Δb_i és l'increment del paràmetre b_i considerat. A partir dels tres valors de la funció objectiu, hom dedueix en quina direcció cal moure's per tal de minimitzar ϕ . L'evolució fins el mínim mantenint tots els paràmetres constants excepte b_i es realitza augmentant i disminuint Δb_i segons la resposta obtinguda fins que el nou increment és menor que un valor prefixat ($\Delta b_{i,\text{min}}$ és 1.001 quan b_i és factor preexponencial, 10^{-3} quan b_i^2 és el paràmetre de solubilitat del polímer, i 1 altrament).

Un cop s'ha assolit el mínim per a b_i , es realitza el mateix procés però considerant b_{i+1} en lloc de b_i , i així cíclicament. L'optimització finalitza quan la funció objectiu no millora a l'entorn d'un determinat punt.

7.4.2.4 Llistat del programa

i) Càlcul dels valors inicials

Mitjançant el següent programa eren trobats els valors inicials dels paràmetres que seguidament s'utilitzaven per a començar la optimització pel mètode Box-Kanemasu. Les unitats, o programes auxiliars, que crida aquest programa inclouen els mètodes de cerca exhaustiva i cerca directa aplicats a cadascuna de les funcions a ajustar. Aquestes unitats es llisten al punt iii).

```

{$G+,N+,E+,F+,O+}
uses
  Crt, Matrius, Tipus, Fitxers, Ajustos, lhw, Overlay;

{$O eq}
const
  CheckBreak: Boolean = True;
  no_incr : integer = 2;
  n_f_ultim : string[12] = 'VAL_INIC.ULT';

var
  XPos, YPos : byte;
  ponderacio, regist, i, param : integer;
  n_f_dades, n_f_model, n_f_resul : string;
  SS0 : extended;
  b_car : bs;
  Dades, Y, X, b, w : MatBase;
  M : ModelNou;
  f_model : file of ModelNou;
  f_resul, f_ultim : text;

begin
  if ParamCount <> 4
  then
    begin
      WriteLn; WriteLn (' * Format d''execució:');
      Write (' D> VAL_INIC n_f_dades n_f_models ');
      WriteLn ('n_f_resultats ponderació');
      Halt(1)
    end;
  n_f_dades := ParamStr(1); n_f_model := ParamStr(2); n_f_resul := ParamStr(3);
  Val (ParamStr(4),ponderacio,i);
  if i <> 0 then Halt(1);
  OvrInit ('VAL_INIC.OVR');
  if OvrResult <> 0 then
    begin
      WriteLn ('Error de gestió de recubriment nr ',OvrResult);
      Halt(1)
    end;
  OvrInitEMS;
  Assign (f_resul,n_f_resul); {$I-} Reset (f_resul); {$I+}
  if IOResult <> 0 then

```

```

begin
  Rewrite (f_resul);
  for i := 1 to Length(n_f_dades) do n_f_dades[i] := Uppcase(n_f_dades[i]);
  for i := 1 to Length(n_f_model) do n_f_model[i] := Uppcase(n_f_model[i]);
  WriteLn (f_resul,n_f_dades); WriteLn (f_resul,n_f_model);
  WriteLn (f_resul,ponderacio)
end;
Close (f_resul);
Assign (f_ultim,n_f_ultim); {$I-} Reset (f_ultim); {$I+}
if IOResult = 0
  then
    begin
      ReadLn (f_ultim,regist); Close (f_ultim)
    end
  else regist := -1;
LoadData (n_f_dades,Dades,Y);
w.Init (Y.Rows,1);
Case ponderacio of
  1 : for i := 1 to Y.Rows do w.SetCell (i,1, 1);
  2 : for i := 1 to Y.Rows do w.SetCell (i,1, 1 / Y.GetCell (i,1));
  3 : for i := 1 to Y.Rows do w.SetCell (i,1, Sqr(1 / Y.GetCell (i,1)))
end;
Assign (f_model,n_f_model); Reset (f_model);
while not EOF(f_model) do
  begin
    regist := regist + 1;
    Seek (f_model,regist); Read (f_model,M);
    if M.Form < 2000
      then param := M.No_b
      else param := M.No_b - 1;
    if param/2 = Int(param/2)
      then
        for i := 1 to param do
          Case i of
            1, 3, 5, 7:
              begin
                b_car[i].val_max := 100; b_car[i].val_min := 0.01;
                b_car[i].max := b_car[i].val_max; b_car[i].min := b_car[i].val_min;
                b_car[i].incr := exp(ln(b_car[i].max/b_car[i].min) / (no_incr+1));
                b_car[i].min_incr := 1.001; b_car[i].lineal := False
              end;
            2:

```



```

begin
  b_car[i].val_max := 12000; b_car[i].val_min := 7000;
  b_car[i].max := b_car[i].val_max; b_car[i].min := b_car[i].val_min;
  b_car[i].incr := (b_car[i].max - b_car[i].min) / (no_incr + 1);
  b_car[i].min_incr := 1; b_car[i].lineal := True
end;
4, 6, 8:
begin
  if M.Nom[1] = '1'
  then
    begin
      b_car[i].val_max := 0; b_car[i].val_min := -5000
    end
  else
    begin
      b_car[i].val_max := 7000; b_car[i].val_min := -7000
    end;
    b_car[i].max := b_car[i].val_max; b_car[i].min := b_car[i].val_min;
    b_car[i].incr := (b_car[i].max - b_car[i].min) / (no_incr + 1);
    b_car[i].min_incr := 1; b_car[i].lineal := True
  end
  else Halt(1)
end
else Halt(1);
if (M.Form >= 2000) and (M.Form < 6000)
then
  begin
    i := M.No_b;
    b_car[i].val_max := 3.7; b_car[i].val_min := 2.8;
    b_car[i].max := b_car[i].val_max; b_car[i].min := b_car[i].val_min;
    b_car[i].incr := (b_car[i].max - b_car[i].min) / (no_incr + 1);
    b_car[i].min_incr := 1e-3; b_car[i].lineal := True
  end;
Rewrite (f_ultim); WriteLn (f_ultim,regist); Close (f_ultim);
X.Init (Y.Rows,M.No_x);
Calcul_MatriuXi (Dades,M,X);
b.Init (M.No_b,1);
Write (regist:5, ' ',M.Nom, ' ');
XPos := WhereX; YPos := WhereY;
ExhaustSearch (M,X,Y,w,b_car,no_incr,b,SS0);
GotoXY (1,YPos); Write ("*"); GotoXY (XPos,YPos);
Scan (M,X,Y,w,b_car,2*no_incr,b,SS0);

```

```

Append (f_result); Write (f_result,regist :5,' ',M.Nom,' ');
for i := 1 to Max_b do
  if not(i > M.No_b)
    then Write (f_result,b.GetCell (i,1) :15,' ')
    else Write (f_result,' ');
WriteLn (f_result,SS0 :15); Close (f_result); WriteLn;
b.Done; X.Done
end;
Close (f_model);
ClearData (Dades,Y);
w.Done
end.

```

ii) Programa principal del mètode Box-Kanemasu

A continuació es llista el programa informàtic corresponent per a l'ajust de les dades experimentals als diferents models no lineals. Bàsicament, el que realitza és una gestió de dades de fitxers d'entrada i de sortida. L'aparell matemàtic principal es troba en diverses unitats, o programes accessoris, que són llistats en el punt iii).

```

{$G+,N+,E+,F+,O+}
uses
  Crt, Matrius, Tipus, Fitxers, Ajustos, Overlay;

{$O eq}
const
  CheckBreak: Boolean = True;
  n_f_param: string = 'BK.PRM';
  n_f_ultim: string = 'BK.ULT';

var
  i, j, k, l, pond, nova_pos_ass, regist, reg_mod, Codi : integer;
  car_reg_mod : string[1];
  CadAux2 : string[9];
  CadAux, n_f_dades, n_f_models, n_f_b0, n_f_repl, n_f_result,
  n_f_res_def, n_f_resum : string;
  Aux, se2 : real;
  SS : extended;
  Dades, Y, Repl, b0 : MatBase;
  M : ModelNou;
  f_mod : file of ModelNou;

```

```
f_1, f_b0, f_dades, f_repl, f_result, f_res_def, f_resum : text;
```

```
begin
```

```
  OvrInIt ('BK.OVR');
```

```
  if OvrResult <> 0 then
```

```
    begin
```

```
      WriteLn ('Error de gestió de recubriment nr ',OvrResult); Halt(1)
```

```
    end;
```

```
  OvrInItEMS;
```

```
  Assign (f_1,n_f_param); {$I-} Reset (f_1); {$I+}
```

```
  if IOResult = 0
```

```
    then
```

```
      begin
```

```
        ReadLn (f_1,n_f_dades); ReadLn (f_1,n_f_models);
```

```
        ReadLn (f_1,n_f_b0); ReadLn (f_1,pond); Close (f_1)
```

```
      end
```

```
    else
```

```
      begin
```

```
        Write (' Fitxer dels paràmetres inicials? '); ReadLn (n_f_b0);
```

```
        for i := 1 to Length (n_f_b0) do n_f_b0[i] := Uppcase (n_f_b0[i]);
```

```
        WriteLn;
```

```
        Assign (f_b0,n_f_b0); Reset (f_b0);
```

```
        if IOResult <> 0
```

```
          then
```

```
            begin
```

```
              WriteLn ('Fitxer de paràmetres inicials ',n_f_b0,' no trobat!'); Halt(1)
```

```
            end
```

```
          else
```

```
            begin
```

```
              ReadLn (f_b0,n_f_dades); ReadLn (f_b0,n_f_models); ReadLn (f_b0,pond);
```

```
              Close (f_b0)
```

```
            end;
```

```
        Rewrite (f_1);
```

```
        WriteLn (f_1,n_f_dades); WriteLn (f_1,n_f_models); WriteLn (f_1,n_f_b0);
```

```
        WriteLn (f_1,pond); Close (f_1)
```

```
      end;
```

```
  i := length(n_f_b0) + 1;
```

```
  repeat i := i - 1 until (n_f_b0[i] = '.') or (i = 1);
```

```
  if n_f_b0[i] = '.'
```

```
    then n_f_resum := Copy (n_f_b0,1,i) + 'BK'
```

```
    else n_f_resum := n_f_b0 + '.BK';
```

```
  Assign (f_1,n_f_ultim); {$I-} Reset (f_1); {$I+}
```

```

if IOResult = 0
  then
    begin
      ReadLn (f_1,nova_pos_ass); Close (f_1)
    end
  else nova_pos_ass := 0;
Assign (f_mod,n_f_models); {$I-} Reset (f_mod); {$I+}
if IOResult = 0
  then Close (f_mod)
  else
    begin
      WriteLn ('Fitxer de models ',n_f_models,' no trobat !!!'); Halt(1)
    end;
Assign (f_b0,n_f_b0); {$I-} Reset (f_b0); {$I+}
if IOResult = 0
  then for i := 1 to nova_pos_ass do ReadLn (f_b0)
  else
    begin
      WriteLn ('Fitxer de paràmetres inicials ',n_f_b0,' no trobat !!!'); Halt(1)
    end;
Assign (f_dades,n_f_dades); {$I-} Reset (f_dades); {$I+}
if IOResult = 0
  then
    begin
      Close (f_dades); LoadData (n_f_dades,Dades,Y)
    end
  else
    begin
      WriteLn ('Fitxer de dades ',n_f_dades,' no trobat !!!'); Halt(1)
    end;
Repl.Init (Y.Rows,1);
n_f_repl := Canvi_Extensio (n_f_dades,'RPL');
Assign (f_repl,n_f_repl); {$I-} Reset (f_repl); {$I+}
if IOResult = 0
  then
    begin
      ReadLn (f_repl,se2);
      for i := 1 to Repl.Rows do
        begin
          ReadLn (f_repl,j); Repl.SetCell (i,1,j); Close (f_repl)
        end
      end
    end
end

```

```

else
begin
for i := 1 to Repl.Rows do Repl.SetCell (i,1,1);
se2 := -1
end;
for i := 1 to 3 do ReadLn (f_b0,CadAux);
while not EOF (f_b0) do if not EOLN (f_b0)
then
begin
Read (f_b0,regist); Reset (f_mod); Seek (f_mod,regist); Read (f_mod,M);
Close (f_mod);
reg_mod := 0;
repeat
reg_mod := reg_mod + 1;
Str (reg_mod,car_reg_mod); n_f_res_def := M.Nom + '.BK' + car_reg_mod;
Assign (f_res_def,n_f_res_def); {$I-} Reset (f_res_def); {$I+}
i := IOResult;
if i = 0 then Close (f_res_def)
until not (i = 0);
Read (f_b0,CadAux2); b0.Init (M.No_b,1);
for i := 1 to b0.Rows do
begin
Read (f_b0,Aux); b0.SetCell (i,1,Aux)
end;
ReadLn (f_b0);
nova_pos_ass := nova_pos_ass + 1;
Rewrite (f_1); WriteLn (f_1,nova_pos_ass); Close (f_1);
n_f_result := M.Nom + '.PRV';
Capcal_BoxKanem (n_f_dades,n_f_models,n_f_b0,n_f_result,n_f_res_def,
se2,pond);
BoxKanem (Dades,Y,Repl,se2,pond,M,n_f_result,b0,SS,Codi);
if Codi = 0 then
begin
Assign (f_result,n_f_result); Rename (f_result,n_f_res_def);
Assign (f_resum,n_f_resum); {$I-} Append (f_resum); {$I+}
if not (IOResult = 0) then Rewrite (f_resum);
Write (f_resum,regist,' ',M.Nom,' '," ",n_f_res_def,' ');
for i := 1 to Max_b do if not (i > M.No_b)
then Write (f_resum,b0.GetCell(i,1):15,' ')
else Write (f_resum,' ');
WriteLn (f_resum,SS:15); Close (f_resum); b0.Done
end

```

```

end
else
begin
  ReadLn (f_b0);
  nova_pos_ass := nova_pos_ass + 1;
  Rewrite (f_1); WriteLn (f_1,nova_pos_ass); Close (f_1)
end;
Repl.Done;
ClearData (Dades,Y);
WriteLn; WriteLn ('      Ajustos completats !!!')
end.

```

iii) Unitats auxiliars

Tant el programa Box-Kanemasu com els de cerca directa i exhaustiva requereixen l'existència d'unes unitats que inclouen procediments i funcions emprades per a llur funcionament. Aquestes unitats són les apareixen a les primeres línies de programa dintre la clàusula `uses`. Les unitats que contenen el mètodes matemàtics emprats es llisten a continuació:

iii.1) *Mètodes matemàtics per als ajustos*

```

{$G+,N+,E+}
unit Ajustos;

interface
  uses
    Tipus, Matrius;

  const
    CheckBreak: Boolean = True;

  function Pot (x : real; n : integer): real;
  procedure Capcal_BoxKanem (n_f_dad, n_f_mod, n_f_b0, n_f_resul,
    n_f_res_def : string; se2 : real; pond : integer);
  procedure BoxKanem (Dades, Y, Repl : MatBase; se2 : real; pond : integer;
    M : ModelNou; nom_fitx_r : string; var b0 : MatBase; var S0 : extended;
    var codi : integer);
  procedure ExhaustSearch (M : ModelNou; X,Y,w : MatBase; b_car : bs;
    no_incr : integer; var b : MatBase; SS0 : extended);

```

```

procedure Scan (M : ModelNou;
               X, Y, w : MatBase;
               b_car : bs;
               no_incr : integer;
               var b : MatBase;
               var SS0 : extended);

```

implementation

uses

Crt, Fixters, lhw, kStadist;

```

function Pot (x : real; n : integer): real;

```

var

i : integer;

Aux : real;

begin

Aux := 1;

if n > 0

then for i := 1 to n do Aux := Aux * x

else

if n < 0

then

begin

n := -n;

for i := 1 to n do Aux := Aux / x

end;

Pot := Aux

end;

```

procedure Capcal_BoxKanem (n_f_dad, n_f_mod, n_f_b0, n_f_resul,
                          n_f_res_def : string; se2 : real; pond : integer);

```

var

fitx_r : text;

begin

Assign (fitx_r, n_f_resul); Rewrite (fitx_r);

Write (fitx_r, ' AJUST PEL METODE');

WriteLn (fitx_r, ' DE BOX-KANEMASU MODIFICAT'); WriteLn (fitx_r);

WriteLn (fitx_r, ' * Fixters: Dades: ', n_f_dad);

if se2 > 0 then

begin

```

    Write (fitx_r,'      Rèpliques:      ');
    WriteLn (fitx_r,Canvi_Extensio (n_f_dad,'RPL'))
end;
WriteLn (fitx_r,'      Models :      ',n_f_mod);
WriteLn (fitx_r,'      Resultats:      ',n_f_res_def);
WriteLn (fitx_r,'      Paràmetres inicials: ',n_f_b0);
WriteLn (fitx_r); Write (fitx_r,' * Ponderació: ');
Case pond of
  1 : WriteLn (fitx_r,'1');
  2 : WriteLn (fitx_r,'1/y');
  3 : WriteLn (fitx_r,'1/y^2')
end;
WriteLn (fitx_r); Close (fitx_r);
end;

procedure BoxKanem (Dades, Y, Repl : MatBase; se2 : real; pond : integer;
  M : ModelNou; nom_fitx_r : string; var b0 : MatBase; var S0 : extended;
  var codi : integer);
const
  CheckBreak: Boolean = True;
  A = 1.1;
  amin = 1e-8;
  max_it = 2000;

var
  k, i : integer;
  Sa, G : extended;
  alfa, h : real;
  nom_fitx : string;
  buf : array[1..4096] of Byte;
  ba, Xi, Yc0, Yca, E0, Ea, dY, Db, w : MatBase;
  fitx_r : text;

procedure Incb (X, b, E, w : MatBase; var Db : MatBase);
var
  i, j : integer;
  M1, M2, M3, M4 : Mat;

begin
  M4.Init (X.Rows,X.Cols);
  for i := 1 to X.Rows do for j := 1 to X.Cols do
    M4.SetCell (i,j, w.GetCell(i,1) * X.GetCell(i,j));

```



```

M1.Init (X.Cols,X.Rows); M1.Transpose (X); M2.Init (X.Cols,X.Cols);
M2.Product (M1,M4); M4.Done; M3.Init (X.Cols,X.Cols); M3.Invert (M2);
M2.Done; M4.Init (E.Rows,E.Cols);
for i := 1 to E.Rows do M4.SetCell (i,1, w.GetCell(i,1) * E.GetCell(i,1));
M2.Init (X.Cols,1); M2.Product (M1,M4); M4.Done; M1.Done; M1.Init (X.Cols,1);
M1.Product (M3,M2); M2.Done; M3.Done;
for i := 1 to X.Cols do Db.SetCell (i,1, M1.GetCell (i,1));
M1.Done
end;

```

```

function Gk (Db,X,E,w : MatBase) : extended;
var
  i : integer;
  M1, M2, M3, M4 : Mat;

begin
  M1.Init (Db.Cols,Db.Rows); M1.Transpose (Db); M2.Init (X.Cols,X.Rows);
  M2.Transpose (X); M4.Init (E.Rows,E.Cols);
  for i := 1 to E.Rows do M4.SetCell (i,1, w.GetCell(i,1) * E.GetCell(i,1));
  M3.Init (X.Cols,1); M3.Product (M2,M4); M4.Done; M2.Done; M2.Init (Db.Cols,1);
  M2.Product (M1,M3); M1.Done; M3.Done;
  Gk := M2.GetCell (1,1);
  M2.Done
end;

```

```

procedure CalcAux (X, w : MatBase; var XTwX, C : MatBase);
var
  i, j : integer;
  M1, M2, M3 : Mat;

begin
  M1.Init (X.Cols,X.Rows); M1.Transpose (X); M3.Init (X.Rows,X.Cols);
  for i := 1 to X.Rows do for j := 1 to X.Cols do
    M3.SetCell (i,j, w.GetCell(i,1) * X.GetCell(i,j));
  M2.Init (X.Cols,X.Cols); M2.Product (M1,M3); M3.Done;
  for i := 1 to X.Cols do for j := 1 to X.Cols do
    XTwX.SetCell (i,j, M2.GetCell (i,j));
  M1.Done; M1.Init (X.Cols,X.Cols); M1.Invert (M2); M2.Done;
  for i := 1 to X.Cols do for j := 1 to X.Cols do
    C.SetCell (i,j, M1.GetCell (i,j));
  M1.Done
end;

```

```

procedure ResParc (nom_fitxer : string);
var
  i : integer;
  desti : text;

begin
  if k = 0
  then
    begin
      Assign (desti,nom_fitxer); Rewrite (desti);
      Write (desti,'Model : ',M.Nom);
      WriteLn (desti,' (Tipus ',M.Tipus,')'); WriteLn (desti);
      WriteLn (desti,'ITERACIONS REALITZADES:'); WriteLn (desti);
      Write (desti,' Iter.      h      b      Paràmetres      ');
      WriteLn (desti,'Suma quadr. ');
      if nom_fitxer = " then WriteLn;
      Write (desti,k :4); Write (desti,'      ')
    end
  else
    begin
      Assign (desti,nom_fitxer);
      if nom_fitxer = "
      then
        begin
          Rewrite (desti); GotoXY (1,7)
        end
      else Append (desti);
      Write (desti,k :5); Write (desti,h :13:6)
    end;
    Write (desti,1 :6,'      ', b0.GetCell (1,1) :13); WriteLn (desti,'      ',S0:11);
    for i := 2 to b0.Rows do WriteLn (desti,i :24,'      ', b0.GetCell (i,1) :13);
    Close (desti)
  end;
end;

```

```

procedure ResFinals;

```

```

var
  no_repl, i : integer;
  Aux, sY2, t95tab, F99tab, F975tab, F95tab, F90tab : real;
  dYTwdY, C, ErrSt : MatBase;

```

```

procedure ImprResFinals (nom_fitxer : string);

```

```

var

```

```

i, j : integer;
Err, Fexp, Ftab : real;
desti : text;

begin
  if nom_fitxer = " then ClrScr;
  Assign (desti,nom_fitxer); Append (desti);
  if nom_fitxer <> "
  then
    begin
      WriteLn (desti,' * Model : ',M.Nom,' (Tipus ',M.Tipus,')'); WriteLn
      end;
  WriteLn (desti); WriteLn (desti,'RESULTATS DE L"AJUST:'); WriteLn (desti);
  WriteLn (desti,' * Nombre d"iteracions: ',k); WriteLn (desti);
  WriteLn (desti,' * Valors dels paràmetres:');
  Write (desti,'
          ');
  WriteLn (desti,'Semiinterval');
  Write (desti,' b      Valor      Error standard      ');
  WriteLn (desti,'de confiança |int/b|');
  for i := 1 to b0.Rows do
    begin
      Err := ErrSt.GetCell(i,1);
      Write (desti,i :2, ' ', b0.GetCell (i,1) :15);
      Write (desti,' ', Err :15, ' ', t95tab * Err :15);
      WriteLn (desti,Abs (2 * t95tab * Err / b0.GetCell (i,1)) :11:5)
      end;
  WriteLn (desti); WriteLn (desti,' * Suma quadràtica = ',S0:15);
  WriteLn (desti);
  WriteLn (desti,' * Variància ajust = ',sY2:15); WriteLn (desti);
  if se2 > 0
  then
    begin
      Fexp := (S0-se2*(no_repl-Y.Rows))/(Y.Rows-b0.Rows)/se2;
      Ftab := F95 (Y.Rows - b0.Rows,no_repl - Y.Rows);
      WriteLn (desti,' * Variància error = ',se2:15); WriteLn (desti);
      Write (desti,' * Test aproximatiu del desajust: ');
      WriteLn (desti,'F(exp) >> F(tab) => POSSIBLE MODEL ERRONI');
      Write (desti,'      F(exp) [=',Fexp : 6:3,' ] ');
      if Fexp > Ftab
      then WriteLn (desti,'> F(tab) [=',Ftab : 6:3,' ]')
      else WriteLn (desti,'< F(tab) [=',Ftab : 6:3,' ]');
      WriteLn (desti)
    end
  end;

```

```

end;
Write (desti,' * Regió de confiança conjunta');
WriteLn (desti,' dels paràmetres :  $(\beta-b)T \cdot XT \cdot w \cdot X(\beta-b)$ '); WriteLn (desti);
WriteLn (desti,' RCCP (99%) = ',sY2 * b0.Rows * F99tab :15);
WriteLn (desti,' RCCP (97.5%) = ',sY2 * b0.Rows * F975tab :15);
WriteLn (desti,' RCCP (95%) = ',sY2 * b0.Rows * F95tab :15);
WriteLn (desti,' RCCP (90%) = ',sY2 * b0.Rows * F90tab :15);
WriteLn (desti); WriteLn (desti,' * Contorns de la suma quadràtica :');
WriteLn (desti);
Write (desti,' SS (99%) = ');
WriteLn (desti,S0 * (1 + b0.Rows/(no_repl-b0.Rows)*F99tab) :15);
Write (desti,' SS (97.5%) = ');
WriteLn (desti,S0 * (1 + b0.Rows/(no_repl-b0.Rows)*F975tab) :15);
Write (desti,' SS (95%) = ');
WriteLn (desti,S0 * (1 + b0.Rows/(no_repl-b0.Rows)*F95tab) :15);
Write (desti,' SS (90%) = ');
WriteLn (desti,S0 * (1 + b0.Rows/(no_repl-b0.Rows)*F90tab) :15);
WriteLn (desti);
WriteLn (desti,' * Matriu  $XT \cdot w \cdot X$  :'); WriteLn (desti);
for i := 1 to dY.Cols do
begin
Write (desti,' ');
for j := 1 to dYTwdY.Cols do
if j < i
then Write (desti,' ')
else Write (desti,' ',dYTwdY.GetCell (i,j) : 12);
WriteLn (desti);
end;
WriteLn (desti); Write (desti,' * Matriu de correlació dels ');
WriteLn (desti,'estimats dels paràmetres :'); WriteLn (desti);
for i := 1 to dYTwdY.Cols do
begin
Write (desti,' ');
for j := 1 to dY.Cols do
if j < i
then Write (desti,' ')
else Write (desti,dYTwdY.GetCell(i,j) /
Sqrt(dYTwdY.GetCell(i,i) * dYTwdY.GetCell(j,j)) :12:6);
WriteLn (desti)
end;
end;
WriteLn (desti); WriteLn (desti,' * Valors de la variable dependent :');
WriteLn (desti); Write (desti,' Punt            Experi.            ');

```

```

WriteLn (desti,'Calculat      Residus');
for i := 1 to Y.Rows do
begin
  Write (desti,i :4,'      ',Y.GetCell (i,1) :15,'      ');
  WriteLn (desti,Yc0.GetCell (i,1) :15,'      ',E0.GetCell (i,1) :15)
end;
WriteLn (desti); Close (desti)
end;

begin
  Aux := 0;
  for i := 1 to Repl.Rows do Aux := Aux + Repl.GetCell (i,1);
  no_repl := Round (Aux);
  dYTwdY.Init (M.No_b,M.No_b); C.Init (M.No_b,M.No_b);
  CalcAux (dY,w,dYTwdY,C);
  sY2 := ((no_repl - Y.Rows) * se2 + S0) / (no_repl - b0.Rows);
  t95tab := t95 (no_repl - b0.Rows); F99tab := F99 (b0.Rows,no_repl - b0.Rows);
  F975tab := F975 (b0.Rows,no_repl - b0.Rows);
  F95tab := F95 (b0.Rows,no_repl - b0.Rows);
  F90tab := F90 (b0.Rows,no_repl - b0.Rows); ErrSt.Init (b0.Rows,1);
  for i := 1 to b0.Rows do ErrSt.SetCell (i,1,Sqrt (sY2 * C.GetCell (i,i)));
  C.Done;
  ImprResFinals("");
  if not (nom_fitx_r = "") then ImprResFinals (nom_fitx_r);
  ErrSt.Done; dYTwdY.Done
end;

begin
  ClrScr;
  ba.Init (b0.Rows,1); Xi.Init (Dades.Rows,M.No_x); Yc0.Init (Y.Rows,1);
  Yca.Init (Y.Rows,1); E0.Init (Y.Rows,1); Ea.Init (Y.Rows,1);
  dY.Init (Y.Rows,M.No_b); Db.Init (b0.Rows,1); w.Init (Y.Rows,1);
  Case pond of
    1 : for i := 1 to Y.Rows do w.SetCell (i,1, 1);
    2 : for i := 1 to Y.Rows do w.SetCell (i,1, 1 / Y.GetCell (i,1));
    3 : for i := 1 to Y.Rows do w.SetCell (i,1, Sqr(1 / Y.GetCell (i,1)))
  end;
  Calcul_MatriuXi (Dades,M,Xi);
  Assign (fitx_r,nom_fitx_r); SetTextBuf (fitx_r,buf);
  Codi := 0; h := 0.0; alfa := 1.0; k := -1;
  repeat
    k := k + 1;

```

```

for i := 1 to b0.Rows do
  b0.SetCell (i,1, b0.GetCell (i,1) + h * Db.GetCell (i,1));
Funcio (M,Xi,b0,Yc0);
S0 := 0;
for i := 1 to Y.Rows do
  begin
    E0.SetCell (i,1, Y.GetCell (i,1) - Yc0.GetCell (i,1));
    S0 := S0 + Repl.GetCell (i,1) * w.GetCell (i,1) * Sqr (E0.GetCell (i,1))
  end;
ResParc("");
Deriv (M,Xi,b0,Yc0,dY);
Incb (dY,b0,E0,w,Db);
G := Gk (Db,dY,E0,w);
if G < 0
  then
    begin
      ClrScr; WriteLn ('SELECCIONAR UNS ALTRES PARAMETRES INICIALS');
      GotoXY (0,0); Codi := 1
    end
  else
    begin
      alfa := 1;
      repeat
        for i := 1 to ba.Rows do
          ba.SetCell (i,1, b0.GetCell (i,1) + alfa * Db.GetCell (i,1));
        Funcio (M,Xi,ba,Yca);
        Sa := 0;
        for i := 1 to Y.Rows do
          Sa := Sa + Repl.GetCell (i,1) * w.GetCell (i,1) *
            Sqr (Y.GetCell (i,1) - Yca.GetCell (i,1));
        if not (Sa < S0)
          then
            begin
              alfa := alfa / 2;
              if alfa < amin then ResFinals
            end
          else
            begin
              if Sa > S0 - alfa * G * (2 - 1/A)
                then h := Sqr (alfa) * G / (Sa - S0 + 2 * alfa * G)
                else h := alfa * A
            end
          end
      until Sa < S0
    end
  end
end

```

```

    until (Sa < S0) or (alfa < amin)
    end;
until (G < 0) or (alfa < amin) or (k = max_it);
ba.Done; Xi.Done; Yc0.Done; E0.Done; dY.Done; w.Done
end;

procedure ExhaustSearch (M : ModelNou; X,Y,w : MatBase; b_car : bs;
    no_incr : integer; var b : MatBase; SS0 : extended);
var
    XPos, YPos : byte;
    i, aux : word;
    j : integer;
    SSd : extended;
    bdir : MatBase;

begin
    XPos := WhereX; YPos := WhereY;
    for i := 1 to M.No_b do
        if b_car[i].lineal
            then b.SetCell (i,1, b_car[i].val_min + b_car[i].incr)
            else b.SetCell (i,1, b_car[i].val_min * b_car[i].incr);
        SS0 := SumaQuad (M,b,X,Y,w); GotoXY (XPos,YPos); Write (SS0 :15); ClrEOL;
        bdir.Init (b.Rows,1);
        for i := 1 to Round (Pot(no_incr,M.No_b))-1 do
            begin
                aux := i;
                for j := 1 to M.No_b-1 do
                    begin
                        if b_car[j].lineal
                            then bdir.SetCell (j,1, b_car[j].min + (aux mod no_incr+1)*b_car[j].incr)
                            else bdir.SetCell (j,1,b_car[j].min*Pot(b_car[j].incr,aux mod no_incr+1));
                        aux := aux div no_incr
                    end;
                if b_car[M.No_b].lineal
                    then bdir.SetCell (M.No_b,1, b_car[M.No_b].min +
                        (aux + 1) * b_car[M.No_b].incr)
                    else bdir.SetCell (M.No_b,1, b_car[M.No_b].min *
                        Pot(b_car[M.No_b].incr,aux + 1));
                SSd := SumaQuad (M,bdir,X,Y,w);
                if SSd < SS0 then
                    begin
                        SS0 := SSd;

```

```

    for j := 1 to M.No_b do b.SetCell (j,1, bdir.GetCell (j,1));
    GotoXY (XPos,YPos); Write (SS0 :15); ClrEOL
    end
  end;
  bdir.Done;
end;

```

```

procedure Scan (M : ModelNou; X, Y, w : MatBase; b_car : bs; no_incr : integer;
  var b : MatBase; var SS0 : extended);

```

```

type

```

```

  direccio = array[1..Max_b] of integer;

```

```

var

```

```

  NoFiCerca : boolean;
  i : integer;
  XPos, YPos : byte;
  SSd : extended;
  dir1, dir2 : direccio;
  bdir : MatBase;

```

```

procedure Nova_b (M : ModelNou; var b_car : bs; b, X, Y, w : MatBase;
  SS0 : extended; var dir : direccio; var bdir : MatBase);

```

```

var

```

```

  trobat, biExc : boolean;
  i : integer;
  SSd : extended;

```

```

begin

```

```

  for i := 1 to M.No_b do bdir.SetCell (i,1, b.GetCell (i,1));
  for i := 1 to M.No_b do
    begin
      trobat := False;
      if b_car[i].lineal
        then bdir.SetCell (i,1,b.GetCell(i,1) + b_car[i].incr)
        else bdir.SetCell (i,1,b.GetCell(i,1) * b_car[i].incr);
      biExc := (not(b_car[i].val_max < 0) AND (bdir.GetCell(i,1) > 1.0001 *
        b_car[i].val_max)) OR ((b_car[i].val_max < 0) AND (bdir.GetCell(i,1)
        > 0.9999 * b_car[i].val_max));
      if not biExc then
        begin
          SSd := SumaQuad(M,bdir,X,Y,w); trobat := SSd < SS0;
          if trobat then dir[i] := 1;

```



```

end;
if not trobat then
begin
if b_car[i].lineal
then bdir.SetCell (i,1,b.GetCell(i,1) - b_car[i].incr)
else bdir.SetCell (i,1,b.GetCell(i,1) / b_car[i].incr);
biExc := (not(b_car[i].val_min < 0) AND (bdir.GetCell(i,1) < 0.9999 *
b_car[i].val_min)) OR ((b_car[i].val_min < 0) AND (bdir.GetCell(i,1)
< 1.0001 * b_car[i].val_min));
if not biExc then
begin
SSd := SumaQuad(M,bdir,X,Y,w); trobat := SSd < SS0;
if trobat then dir[i] := -1;
end
end;
if not trobat then dir[i] := 0;
bdir.SetCell (i,1,b.GetCell(i,1))
end;
for i := 1 to M.No_b do
if b_car[i].lineal
then bdir.SetCell (i,1,b.GetCell(i,1) + dir[i] * b_car[i].incr)
else bdir.SetCell (i,1,b.GetCell(i,1) * Pot(b_car[i].incr,dir[i]))
end;
end;

begin
XPos := WhereX; YPos := WhereY;
SS0 := SumaQuad (M,b,X,Y,w); Write (SS0:15); ClrEOL;
for i := 1 to M.No_b do dir1[i] := 2;
bdir.Init (b.Rows,1);
repeat
Nova_b (M,b_car,b,X,Y,w,SS0,dir2,bdir);
SSd := SumaQuad (M,bdir,X,Y,w);
if SSd < SS0
then
begin
SS0 := SSd; GotoXY (XPos,YPos); Write (SS0:15); ClrEOL;
for i := 1 to M.No_b do
begin
b.SetCell (i,1, bdir.GetCell (i,1));
if dir1[i] < 2 then if (dir1[i] <> 0) and (dir1[i] = dir2[i])
then
begin

```

```

    if b_car[i].lineal
      then b_car[i].incr := 2 * b_car[i].incr
      else b_car[i].incr := b_car[i].incr * b_car[i].incr
    end
  else
    begin
      if b_car[i].lineal
        then b_car[i].incr := b_car[i].incr / 2
        else b_car[i].incr := Sqrt (b_car[i].incr)
      end;
      dir1[i] := dir2[i]
    end
  end
else
  for i := 1 to M.No_b do
    if b_car[i].lineal
      then b_car[i].incr := b_car[i].incr / 2
      else b_car[i].incr := Sqrt (b_car[i].incr);
    i := 0;
    repeat
      i := i + 1;
      NoFiCerca := b_car[i].incr > b_car[i].min_incr
    until NoFiCerca or (i = M.No_b)
  until not NoFiCerca;
  bdir.Done;
end;
end.

```

iii.2) *Variables independents i identificació de les funcions*

```

{$G+,N+,E+,F+,O+}
unit lhw;

interface

  uses
    Tipus, Matrius;

  var
    bi : vectMax_b_num;

```

```

function SumaQuad (M : ModelNou; b, X, Y, w : MatBase) : extended;
procedure Calcul_MatriuXi (Dades : MatBase; M : ModelNou; var X : MatBase);
procedure Funcio (M : ModelNou; X : MatBase; var b, Y : MatBase);
procedure Deriv (M : ModelNou; X, b, Y : MatBase; var dY : MatBase);

```

implementation

```
uses eq;
```

```
function SumaQuad (M : ModelNou; b, X, Y, w : MatBase) : extended;
```

```
var
```

```
  i : integer;
```

```
  SS : extended;
```

```
  E, Yc : MatBase;
```

```
begin
```

```
  Yc.Init (Y.Rows,1); E.Init (Y.Rows,1); Funcio (M,X,b,Yc); SS := 0;
```

```
  for i := 1 to Y.Rows do
```

```
    begin
```

```
      E.SetCell (i,1, Y.GetCell (i,1) - Yc.GetCell (i,1));
```

```
      SS := SS + w.GetCell (i,1) * Sqr (E.GetCell (i,1))
```

```
    end;
```

```
  Yc.Done; E.Done; SumaQuad := SS
```

```
end;
```

```
procedure Calcul_MatriuXi (Dades : MatBase; M : ModelNou; var X : MatBase);
```

```
var
```

```
  i, j, k : integer;
```

```
  Aux : num;
```

```
begin
```

```
  for i := 1 to X.Cols do
```

```
    Case M.Form_xi[i] of
```

```
      0 : for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,0);
```

```
      1 : for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,1);
```

```
      2 : for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1));
```

```
      3 : for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,2));
```

```
      4 : for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,3));
```

```
      5 : for j := 1 to Dades.Rows do
```

```
          X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1)*Dades.GetCell(j,1));
```

```
      6 : for j := 1 to Dades.Rows do
```

```
          X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,2)*Dades.GetCell(j,2));
```

```
      7 : for j := 1 to Dades.Rows do
```

```
X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,3)*Dades.GetCell(j,3));
8 : for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqrt(Dades.GetCell(j,1)));
9 : for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqrt(Dades.GetCell(j,2)));
10: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqrt(Dades.GetCell(j,3)));
11: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1)*Dades.GetCell(j,2));
12: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,1)*Dades.GetCell(j,2)));
13: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqrt(Dades.GetCell(j,1)*Dades.GetCell(j,2)));
14: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,3)/Dades.GetCell(j,1));
15: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,3)/Dades.GetCell(j,2));
16: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,3)/Dades.GetCell(j,1)));
17: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,3)/Dades.GetCell(j,2)));
18: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqrt(Dades.GetCell(j,3)/Dades.GetCell(j,1)));
19: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqrt(Dades.GetCell(j,3)/Dades.GetCell(j,2)));
20: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,5));
21: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,5)-Dades.GetCell(j,6));
22: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1)/Dades.GetCell(j,4));
23: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,2)/Dades.GetCell(j,4));
24: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,1))/Dades.GetCell(j,4));
25: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,2))/Dades.GetCell(j,4));
26: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1)*Dades.GetCell(j,2)/Dades.GetCell(j,4));
27: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,1)*Dades.GetCell(j,2))/
        Dades.GetCell(j,4));
28: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1)/Sqr(Dades.GetCell(j,4)));
29: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,2)/Sqr(Dades.GetCell(j,4)));
```

```

30: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,1)/Dades.GetCell(j,4)));
31: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,2)/Dades.GetCell(j,4)));
32: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1)*Dades.GetCell(j,2)
        /Sqr(Dades.GetCell(j,4)));
33: for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,1)*Dades.GetCell(j,2)
        /Dades.GetCell(j,4)));
34: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,4));
35: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,5));
36: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1) -
    Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5));
37: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,1)) -
    Sqr(Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5)));
38: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,2) -
    Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5));
39: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,2)) -
    Sqr(Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5)));
40: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2) - Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,5));
41: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2)) - Sqr (Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,5)));
42: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5) - Dades.GetCell(j,3));
43: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5)) - Sqr (Dades.GetCell(j,3)));
44: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5) / Dades.GetCell(j,3) - 1);
45: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5) / Dades.GetCell(j,3) - 1);
46: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,1 - Dades.GetCell(j,3) /
    Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5));
47: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,1 - Sqr (Dades.GetCell(j,3) /
    Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5)));
48: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,3) - 1 / Dades.GetCell(j,5));
49: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,3) - 1 / Sqr(Dades.GetCell(j,5)));
50: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,3) /
    Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5));

```

- 51: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,3) /
Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5));
- 52: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5));
- 53: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5)));
- 54: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5)));
- 55: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5)));
- 56: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5)));
- 57: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5)));
- 58: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5)));
- 59: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,1) -
Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5)) /
Dades.GetCell(j,6));
- 60: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,1)) -
Sqr (Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5))) /
Dades.GetCell(j,6));
- 61: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,2) -
Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5)) /
Dades.GetCell(j,6));
- 62: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,2)) -
Sqr(Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5))) /
Dades.GetCell(j,6));
- 63: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) - Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,5)) /
Dades.GetCell(j,6));
- 64: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2)) - Sqr(Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,5))) /
Dades.GetCell(j,6));
- 65: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5) - Dades.GetCell(j,3)) /
Dades.GetCell(j,6));
- 66: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5)) - Sqr (Dades.GetCell(j,3))) /
Dades.GetCell(j,6));
- 67: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5) / Dades.GetCell(j,3) - 1) /

```

Dades.GetCell(j,6));
68: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5) / Dades.GetCell(j,3)) - 1) /
Dades.GetCell(j,6));
69: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(1 - Dades.GetCell(j,3) /
Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5)) /
Dades.GetCell(j,6));
70: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(1 - Sqr (Dades.GetCell(j,3) /
Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5))) /
Dades.GetCell(j,6));
71: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,3) - 1 / Dades.GetCell(j,5)) /
Dades.GetCell(j,6));
72: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,3)) - 1 / Sqr (Dades.GetCell(j,5))) /
Dades.GetCell(j,6));
73: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,1) -
Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5)) /
Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
74: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,1)) -
Sqr (Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5))) /
Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
75: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,2) -
Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5)) /
Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
76: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,2)) -
Sqr(Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5))) /
Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
77: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) - Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,5)) /
Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
78: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2)) - Sqr(Dades.GetCell(j,3) / Dades.GetCell(j,5))) /
Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
79: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5) - Dades.GetCell(j,3)) /
Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
80: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5)) - Sqr (Dades.GetCell(j,3))) /
Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
81: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,1) *
Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5) / Dades.GetCell(j,3) - 1) /

```

```

    Sqr (Dades.GetCell(j,6));
82: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2) * Dades.GetCell(j,5) / Dades.GetCell(j,3)) - 1) /
    Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
83: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(1 - Dades.GetCell(j,3) /
    Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5)) /
    Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
84: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(1 - Sqr (Dades.GetCell(j,3) /
    Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5))) /
    Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
85: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,3) - 1 / Dades.GetCell(j,5)) /
    Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
86: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i,(Sqr (Dades.GetCell(j,1) *
    Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,3)) - 1 / Sqr (Dades.GetCell(j,5)))
    / Sqr (Dades.GetCell(j,6)));
87: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i, Dades.GetCell(j,6));
88: for j := 1 to Dades.Rows do X.SetCell(j,i, Dades.GetCell(j,7));
89..95:
begin
  for j := 1 to Dades.Rows do
    begin
      X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1) * Dades.GetCell(j,2) /
        Dades.GetCell(j,3) - 1 / Dades.GetCell(j,5));
      for k := 1 to M.Form_xi[i] - 88 do
        X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Dades.GetCell(j,3))
      end
    end
  end;
96..99:
begin
  for j := 1 to Dades.Rows do
    begin
      X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1) * Dades.GetCell(j,2) /
        Dades.GetCell(j,3) - 1 / Dades.GetCell(j,5));
      for k := 1 to M.Form_xi[i] - 96 do
        X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Dades.GetCell(j,3));
        X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Sqr(Dades.GetCell(j,3)))
      end
    end
  end;
100..106:
begin
  for j := 1 to Dades.Rows do

```



```

begin
  X.SetCell(j,i,Sqr (Dades.GetCell(j,1) * Dades.GetCell(j,2) /
    Dades.GetCell(j,3)) - 1 / Sqr (Dades.GetCell(j,5)));
  Aux := Sqr (Dades.GetCell(j,3));
  for k := 1 to M.Form_xi[i] - 99 do X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Aux)
end
end;
107..113:
begin
  for j := 1 to Dades.Rows do
    begin
      X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1) - Dades.GetCell(j,3) /
        Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5));
      for k := 1 to M.Form_xi[i] - 106 do
        X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Dades.GetCell(j,2))
      end
    end
  end;
114..117:
begin
  for j := 1 to Dades.Rows do
    begin
      X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,1) - Dades.GetCell(j,3) /
        Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5));
      for k := 1 to M.Form_xi[i] - 114 do
        X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Dades.GetCell(j,2));
        X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Sqr(Dades.GetCell(j,2)))
      end
    end
  end;
118..124:
begin
  for j := 1 to Dades.Rows do
    begin
      X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,1)) - Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
        Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5)));
      Aux := Sqr (Dades.GetCell(j,2));
      for k := 1 to M.Form_xi[i] - 117 do X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Aux)
    end
  end;
125..131:
begin
  for j := 1 to Dades.Rows do
    begin

```

```

X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,2) - Dades.GetCell(j,3) /
  Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5));
for k := 1 to M.Form_xi[i] - 124 do
  X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Dades.GetCell(j,1))
end
end;
132..135:
begin
for j := 1 to Dades.Rows do
begin
X.SetCell(j,i,Dades.GetCell(j,2) - Dades.GetCell(j,3) /
  Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5));
for k := 1 to M.Form_xi[i] - 132 do
  X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Dades.GetCell(j,1));
  X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Sqrt(Dades.GetCell(j,1)))
end
end;
136..142:
begin
for j := 1 to Dades.Rows do
begin
X.SetCell(j,i,Sqr(Dades.GetCell(j,2)) - Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
  Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5)));
Aux := Sqr (Dades.GetCell(j,1));
for k := 1 to M.Form_xi[i] - 135 do X.SetCell(j,i,X.GetCell(j,i) / Aux)
end
end;
143.for j := 1 to Dades.Rows do
  X.SetCell(j,i,(Sqr(Dades.GetCell(j,1)) - Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
    Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5))) / Sqrt(Dades.GetCell(j,2)));
144.for j := 1 to Dades.Rows do
  X.SetCell(j,i,(Sqr(Dades.GetCell(j,1)) - Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
    Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5))) / Dades.GetCell(j,2));
145.for j := 1 to Dades.Rows do
  X.SetCell(j,i,(Sqr(Dades.GetCell(j,1)) - Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
    Dades.GetCell(j,2) / Dades.GetCell(j,5))) /
    (Dades.GetCell(j,2)*Sqr(Dades.GetCell(j,2)));
146.for j := 1 to Dades.Rows do
  X.SetCell(j,i,(Sqr(Dades.GetCell(j,2)) - Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
    Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5))) / Sqrt(Dades.GetCell(j,1)));
147.for j := 1 to Dades.Rows do
  X.SetCell(j,i,(Sqr(Dades.GetCell(j,2)) - Sqr(Dades.GetCell(j,3) /

```

```

    Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5))) / Dades.GetCell(j,1));
148.for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i,(Sqr(Dades.GetCell(j,2)) - Sqr(Dades.GetCell(j,3) /
    Dades.GetCell(j,1) / Dades.GetCell(j,5))) / (Dades.GetCell(j,1) *
    Sqr(Dades.GetCell(j,1))));
149.for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i, (Sqr(Dades.GetCell(j,1) * Dades.GetCell(j,2) /
    Dades.GetCell(j,3)) - 1 / Sqr (Dades.GetCell(j,5))) /
    Sqrt(Dades.GetCell(j,3)));
150.for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i, (Sqr(Dades.GetCell(j,1) * Dades.GetCell(j,2) /
    Dades.GetCell(j,3)) - 1 / Sqr (Dades.GetCell(j,5))) /
    Dades.GetCell(j,3));
151.for j := 1 to Dades.Rows do
    X.SetCell(j,i, (Sqr(Dades.GetCell(j,1)*Dades.GetCell(j,2) /
    Dades.GetCell(j,3)) - 1 / Sqr (Dades.GetCell(j,5))) /
    (Dades.GetCell(j,3) * Sqr(Dades.GetCell(j,3))))
else
begin
    WriteLn ('Tipus de variable independent (' ,M.Form_xi[i],') errori'); Halt(1)
end
end
end;

```

```

procedure Funcio (M : ModelNou; X : MatBase; var b, Y : MatBase);

```

```

var

```

```

    i : integer;

```

```

    Aux : num;

```

```

    MAux : ModelNou;

```

```

begin

```

```

    Case M.Form of

```

```

        0,100,101,200..202,300,301,400,401,500..503,600..602,

```

```

        700..702,800..802,900,901,1000,1001,1100,1101:

```

```

            begin

```

```

                i := 1;

```

```

                while i < b.Rows do

```

```

                    begin

```

```

                        b.SetCell (i,1, Abs(b.GetCell (i,1))); i := i + 2

```

```

                    end

```

```

                end;

```

```

            end;

```

```

for i := 1 to b.Rows do bi[i] := b.GetCell (i,1);
Case M.Form of
  0 : f0 (X,bi,Y);
  100 : f100 (X,bi,Y,M.n);
  101 : f101 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1]);
  200 : f200 (X,bi,Y,M.n);
  201 : f201 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1]);
  202 : f202 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
  300 : f300 (X,bi,Y,M.n);
  301 : f301 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
  400 : f400 (X,bi,Y,M.n);
  401 : f401 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1]);
  500 : f500 (X,bi,Y,M.n);
  501 : f501 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1]);
  502 : f502 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1]);
  503 : f503 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
  600 : f600 (X,bi,Y,M.n);
  601 : f601 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
  602 : f602 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
  700 : f700 (X,bi,Y,M.n);
  701 : f701 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1]);
  702 : f702 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
  800 : f800 (X,bi,Y,M.n);
  801 : f801 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
  802 : f802 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
  900 : f900 (X,bi,Y,M.n);
  901 : f901 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
  1000: f1000 (X,bi,Y,M.n);
  1001: f1001 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1]);
  1100: f1100 (X,bi,Y,M.n);
  1101: f1101 (X,bi,Y,M.n,M.Par[1]);
  2000,2100,2101,2200..2202,2300,2301,2400,2401,2500..2503,
  2600..2602,2700..2702,2800..2802,2900,2901,3000,3001,3100,
  3101 :
begin
  MAux := M; MAux.Form := M.Form - 2000;
  Funcio (MAux,X,b,Y);
  for i := 1 to Y.Rows do
begin
  Aux := b.GetCell(M.No_b,1); Aux := X.GetCell (i,M.No_x-1) - Aux * Aux;
  Aux := exp (Aux * Aux * X.GetCell (i,M.No_x));
  Y.SetCell (i,1, Y.GetCell (i,1) * Aux)
end
end

```

```

    end
  end;
4000,4100,4101,4200..4202,4300,4301,4400,4401,4500..4503,
4600..4602,4700..4702,4800..4802,4900,4901,5000,5001,5100,
5101 :
begin
  MAux := M; MAux.Form := M.Form - 4000;
  Funcio (MAux,X,b,Y);
  for i := 1 to Y.Rows do
    begin
      Aux := b.GetCell(M.No_b,1); Aux := X.GetCell (i,M.No_x-1) - Aux * Aux;
      Aux := exp (- Aux * Aux * X.GetCell (i,M.No_x));
      Y.SetCell (i,1, Y.GetCell (i,1) * Aux)
    end
  end
else
  begin
    WriteLn ('ERROR: Funció nr ',M.Form,' no definida'); Halt(1)
  end
end
end;

```

```

procedure Deriv (M : ModelNou; X, b, Y : MatBase; var dY : MatBase);

```

```

var

```

```

  i, j : integer;

```

```

  Aux, Aux2 : num;

```

```

  MAux : ModelNou;

```

```

  YAux : MatBase;

```

```

begin

```

```

  for i := 1 to b.Rows do bi[i] := b.GetCell (i,1);

```

```

  Case M.Form of

```

```

    0 : df0 (X,Y,bi,dY);

```

```

    100 : df100 (X,Y,bi,dY,M.n);

```

```

    101 : df101 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1]);

```

```

    200 : df200 (X,Y,bi,dY,M.n);

```

```

    201 : df201 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1]);

```

```

    202 : df202 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);

```

```

    300 : df300 (X,Y,bi,dY,M.n);

```

```

    301 : df301 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);

```

```

    400 : df400 (X,Y,bi,dY,M.n);

```

```

    401 : df401 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1]);

```

```

500 : df500 (X,Y,bi,dY,M.n);
501 : df501 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1]);
502 : df502 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1]);
503 : df503 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
600 : df600 (X,Y,bi,dY,M.n);
601 : df601 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
602 : df602 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
700 : df700 (X,Y,bi,dY,M.n);
701 : df701 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1]);
702 : df702 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
800 : df800 (X,Y,bi,dY,M.n);
801 : df801 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
802 : df802 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
900 : df900 (X,Y,bi,dY,M.n);
901 : df901 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1],M.Par[2]);
1000: df1000 (X,Y,bi,dY,M.n);
1001: df1001 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1]);
1100: df1100 (X,Y,bi,dY,M.n);
1101: df1101 (X,Y,bi,dY,M.n,M.Par[1]);
2000,2100,2101,2200..2202,2300,2301,2400,2401,2500..2503,
2600..2602,2700..2702,2800..2802,2900,2901,3000,3001,3100,
3101 :
begin
  MAux := M; MAux.Form := M.Form - 2000; YAux.Init (Y.Rows,1);
  Funcio (MAux,X,b,YAux);
  Deriv (MAux,X,b,YAux,dY);
  YAux.Done;
  for i := 1 to Y.Rows do
    begin
      Aux2 := b.GetCell(M.No_b,1); Aux2 := X.GetCell(i,M.No_x-1) - Aux2 * Aux2;
      Aux := exp (Aux2 * Aux2 * X.GetCell (i,M.No_x));
      Aux2 := - 4 * b.GetCell(M.No_b,1) * Aux2 * X.GetCell(i,M.No_x);
      for j := 1 to M.No_b - 1 do dY.SetCell (i,j, dY.GetCell(i,j) * Aux);
      dY.SetCell(i,M.No_b, Aux2 * Y.GetCell(i,1))
    end
  end;
4000,4100,4101,4200..4202,4300,4301,4400,4401,4500..4503,
4600..4602,4700..4702,4800..4802,4900,4901,5000,5001,5100,
5101 :
begin
  MAux := M; MAux.Form := M.Form - 4000; YAux.Init (Y.Rows,1);
  Funcio (MAux,X,b,YAux);

```

```

Deriv (MAux,X,b,YAux,dY);
YAux.Done;
for i := 1 to Y.Rows do
begin
  Aux2 := b.GetCell(M.No_b,1); Aux2 := X.GetCell(i,M.No_x-1) - Aux2 * Aux2;
  Aux := exp (- Aux2 * Aux2 * X.GetCell (i,M.No_x));
  Aux2 := 4 * b.GetCell(M.No_b,1) * Aux2 * X.GetCell(i,M.No_x);
  for j := 1 to M.No_b - 1 do dY.SetCell (i,j, dY.GetCell(i,j) * Aux);
  dY.SetCell(i,M.No_b, Aux2 * Y.GetCell(i,1))
end
end
end
end;
end.

```

iii.3) Funcions i derivades de les funcions

{G+,N+,E+,F+,O+}

unit eq;

interface

uses

Tipus, Matrius;

procedure f0 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase);

procedure df0 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase);

procedure f100 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);

procedure df100 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);

procedure f101 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);

procedure df101 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;

ni,p: integer);

procedure f200 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);

procedure df200 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);

procedure f201 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);

procedure df201 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;

ni,p: integer);

procedure f202 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);

procedure df202 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;

ni,p,q: integer);

procedure f300 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);

procedure df300 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);

```
procedure f301 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
procedure df301 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p,q: integer);
procedure f400 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
procedure df400 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
procedure f401 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
procedure df401 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p: integer);
procedure f500 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
procedure df500 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
procedure f501 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
procedure df501 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p: integer);
procedure f502 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
procedure df502 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p: integer);
procedure f503 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
procedure df503 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p,q: integer);
procedure f600 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
procedure df600 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
procedure f601 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
procedure df601 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p,q: integer);
procedure f602 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
procedure df602 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p,q: integer);
procedure f700 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
procedure df700 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
procedure f701 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
procedure df701 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p: integer);
procedure f702 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
procedure df702 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p,q: integer);
procedure f800 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
procedure df800 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
procedure f801 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
procedure df801 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p,q: integer);
procedure f802 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
procedure df802 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
```



```

        ni,p,q: integer);
procedure f900 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
procedure df900 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
procedure f901 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
procedure df901 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
        ni,p,q: integer);
procedure f1000 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
procedure df1000 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
procedure f1001 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
procedure df1001 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
        ni,p: integer);
procedure f1100 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
procedure df1100 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
procedure f1101 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
procedure df1101 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
        ni,p: integer);
implementation
var
    i, j: integer;
    xi: array [1..Max_xi] of num;

function Pot (x: num; n: integer): num;
var
    i: integer;
    Aux: extended;
begin
    Aux := 1;
    if n > 0
    then for i := 1 to n do Aux := Aux * x
    else if n < 0
    then
        begin
            n := -n;
            for i := 1 to n do Aux := Aux / x
        end;
    Pot := Aux
end;

function k (b1,b2,x: num): num;
begin
    k := b1 * b1 * exp (- b2 * x)
end;

```

```

procedure f0 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase);
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      Y.SetCell (i,1, k(bi[1],bi[2],xi[2]) * xi[1])
    end
  end;
end;

procedure df0 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase);
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[2]) * xi[1]);
      dY.SetCell (i,2, - xi[2] * Y.GetCell(i,1))
    end
  end;
end;

procedure f100 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
var
  k1, k2, Aux: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
      Aux := xi[2] + k2 * xi[3];
      Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] / Pot(Aux,ni))
    end
  end;
end;

procedure df100 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
var
  k1, k2, Aux, Aux2: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
      Aux := xi[2] + k2 * xi[3];

```

```

dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[4]) * xi[1] / Pot(Aux,ni));
dY.SetCell (i,2, - xi[4] * Y.GetCell(i,1));
Aux2 := -ni * Y.GetCell (i,1) * xi[3] / Aux;
dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[4]) * Aux2);
dY.SetCell (i,4, -xi[4] * k2 * Aux2)
end
end;

```

```

procedure f101 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
var
  k1, k2, Aux, Aux2: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
      Aux := k1 * Pot(k2,p);
      Aux2 := xi[2] + k2 * xi[3];
      Y.SetCell (i,1,Aux * xi[1] / Pot(Aux2,ni))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df101 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
  ni,p: integer);
var
  k1, k2, Aux, Aux2, Aux3, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]); Aux := k2 * xi[3];
      Aux2 := xi[2] + Aux; Aux3 := Pot(k2,p-1) * xi[1] / Pot (Aux2,ni);
      Aux4 := p - ni * Aux / Aux2;
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[4]) * k2 * Aux3);
      dY.SetCell (i,2, - xi[4] * Y.GetCell(i,1));
      dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[4]) * k1 * Aux3 * Aux4);
      dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux4)
    end
  end;
end;

```

```

procedure f200 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
var

```

```

    k1, k2, k3, Aux2: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux2 := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
      Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] / Pot(Aux2,ni))
    end
  end;

```

```

procedure df200 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux3, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * xi[1] / Pot (Aux,ni));
      dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1));
      Aux3 := ni * Y.GetCell(i,1) / Aux; Aux4 := Aux3 * xi[3];
      dY.SetCell (i,3, - 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * Aux4);
      dY.SetCell (i,4, k2 * xi[5] * Aux4); Aux4 := Aux3 * xi[4];
      dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * Aux4);
      dY.SetCell (i,6, k3 * xi[5] * Aux4)
    end
  end;

```

```

procedure f201 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux2: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]);
      Aux := k1 * Pot(k2,p); Aux2 := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
      Y.SetCell (i,1, Aux * xi[1] / Pot(Aux2,ni))
    end
  end;

```

```

end;

procedure df201 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
                ni,p: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux2, Aux3, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
      Aux2 := Pot(k2,p-1) * xi[1] / Pot (Aux,ni);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * k2 * Aux2);
      dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1)); Aux3 := ni / Aux;
      Aux4 := p - Aux3 * k2 * xi[3];
      dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * k1 * Aux2 * Aux4);
      dY.SetCell (i,4, - xi[5] * Y.GetCell(i,1) * Aux4);
      Aux3 := Aux3 * Y.GetCell(i,1) * xi[4];
      dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * Aux3);
      dY.SetCell (i,6, k3 * xi[5] * Aux3)
    end
  end;

procedure f202 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux2: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]);
      Aux := k1 * Pot(k2,p) * Pot(k3,q); Aux2 := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
      Y.SetCell (i,1, Aux * xi[1] / Pot(Aux2,ni))
    end
  end;

procedure df202 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
                ni,p,q: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux2, Aux3, Aux4: num;

```

```

begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]);
      Aux := k2 * xi[3]; Aux2 := k3 * xi[4]; Aux3 := xi[2] + Aux + Aux2;
      Aux4 := Pot(k2,p-1) * Pot(k3,q-1) * xi[1] / Pot(Aux3,ni); Aux3 := ni / Aux3;
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * k2 * k3 * Aux4);
      dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1)); Aux := p - Aux3 * Aux;
      Aux4 := k1 * Aux4;
      dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * k3 * Aux4 * Aux);
      dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux); Aux2 := q - Aux3 * Aux2;
      dY.SetCell (i,5, 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * k2 * Aux4 * Aux2);
      dY.SetCell (i,6, dY.GetCell(i,2) * Aux2)
    end
  end;
end;

```

```

procedure f300 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux2: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux2 := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] / Pot(Aux2,ni))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df300 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux3, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];

```

```

dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[6]) * xi[1] / Pot (Aux,ni));
dY.SetCell (i,2, - xi[6] * Y.GetCell(i,1));
Aux3 := ni * Y.GetCell(i,1) / Aux; Aux4 := Aux3 * xi[3];
dY.SetCell (i,3, - 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[6]) * Aux4);
dY.SetCell (i,4, k2 * xi[6] * Aux4); Aux4 := Aux3 * xi[4];
dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[6]) * Aux4);
dY.SetCell (i,6, k3 * xi[6] * Aux4); Aux4 := Aux3 * xi[5];
dY.SetCell (i,7, - 2*bi[7]*exp(-bi[8]*xi[6]) * Aux4);
dY.SetCell (i,8, k4 * xi[6] * Aux4)
end
end;

```

```

procedure f301 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux2: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := k1 * Pot(k2,p) * Pot(k3,q);
      Aux2 := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Y.SetCell (i,1, Aux * xi[1] / Pot(Aux2,ni))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df301 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
  ni,p,q: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux2, Aux3, Aux4, Aux5: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := k2 * xi[3]; Aux2 := k3 * xi[4]; Aux5 := k4 * xi[5];
      Aux3 := xi[2] + Aux + Aux2 + Aux5;
      Aux4 := Pot(k2,p-1) * Pot(k3,q-1) * xi[1] / Pot(Aux3,ni); Aux3 := ni / Aux3;
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[6]) * k2 * k3 * Aux4);
      dY.SetCell (i,2, - xi[6] * Y.GetCell(i,1));
    end
  end;
end;

```

```

Aux := p - Aux3 * Aux; Aux4 := k1 * Aux4;
dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[6]) * k3 * Aux4 * Aux);
dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux); Aux2 := q - Aux3 * Aux2;
dY.SetCell (i,5, 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[6]) * k2 * Aux4 * Aux2);
dY.SetCell (i,6, dY.GetCell(i,2) * Aux2); Aux := Y.GetCell(i,1) * Aux3;
dY.SetCell (i,7, - 2*bi[7]*exp(-bi[8]*xi[6]) * Aux * xi[5]);
dY.SetCell (i,8, xi[6] * Aux5 * Aux)
end
end;

```

```

procedure f400 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
var
  k1, k2, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
      Aux4 := 2 / (Sqrt (xi[3] * xi[3] + 8 * k2 * xi[2]) + xi[3]);
      Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] * Pot (Aux4,ni))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df400 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
var
  k1, k2, Aux3, Aux4, Aux5: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
      Aux3 := Sqrt (xi[3] * xi[3] + 8 * k2 * xi[2]); Aux4 := 2 / (Aux3 + xi[3]);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[4]) * xi[1] * Pot (Aux4,ni));
      dY.SetCell (i,2, - xi[4] * Y.GetCell(i,1));
      Aux5 := 2 * ni * Y.GetCell(i,1) * xi[2] / Aux3 * Aux4;
      dY.SetCell (i,3, - 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[4]) * Aux5);
      dY.SetCell (i,4, k2 * xi[4] * Aux5)
    end
  end;
end;

```

```

procedure f401 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
var

```



```

k1, k2, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
      Aux4 := 2 / (Sqrt (xi[3] * xi[3] + 8 * k2 * xi[2]) + xi[3]);
      Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * xi[1] * Pot(Aux4,ni))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df401 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
  ni,p: integer);

```

```

var
  k1, k2, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
      Aux3 := Sqrt (xi[3] * xi[3] + 8 * k2 * xi[2]); Aux4 := 2 / (Aux3 + xi[3]);
      Aux5 := Pot(k2,p-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[4]) * k2 * Aux5);
      dY.SetCell (i,2, - xi[4] * Y.GetCell(i,1));
      Aux6 := p - 2 * ni * k2 * xi[2] / Aux3 * Aux4;
      dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[4]) * k1 * Aux5 * Aux6);
      dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux6)
    end
  end;
end;

```

```

procedure f500 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, Aux, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[3] + k3 * xi[4];
      Aux4 := 2 / (Sqrt (Aux * Aux + 8 * k2 * xi[2]) + Aux);
      Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] * Pot(Aux4,ni))
    end
  end;
end;

```

```

end;

procedure df500 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[3] + k3 * xi[4];
      Aux3 := Sqrt (Aux * Aux + 8 * k2 * xi[2]);
      Aux4 := 2 / (Aux3 + Aux);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * xi[1] * Pot(Aux4,ni));
      dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1));
      Aux5 := ni * Y.GetCell(i,1) / Aux3; Aux6 := 2 * Aux5 * xi[2] * Aux4;
      dY.SetCell (i,3, - 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * Aux6);
      dY.SetCell (i,4, k2 * xi[5] * Aux6); Aux6 := xi[4] * Aux5;
      dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * Aux6);
      dY.SetCell (i,6, k3 * xi[5] * Aux6)
    end
  end;

procedure f501 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[3] + k3 * xi[4];
      Aux4 := 2 / (Sqrt (Aux * Aux + 8 * k2 * xi[2]) + Aux);
      Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * xi[1] * Pot(Aux4,ni))
    end
  end;

procedure df501 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
  ni,p: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6, Aux7: num;
begin

```

```

for i := 1 to X.Rows do
begin
for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]);
Aux := xi[3] + k3 * xi[4]; Aux3 := Sqrt (Aux * Aux + 8 * k2 * xi[2]);
Aux4 := 2 / (Aux3 + Aux); Aux5 := Pot(k2,p-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * k2 * Aux5);
dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1)); Aux6 := ni / Aux3;
Aux7 := p - 2 * Aux6 * k2 * xi[2] * Aux4;
dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * k1 * Aux5 * Aux7);
dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux7); Aux7 := Y.GetCell(i,1)*xi[4]*Aux6;
dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * Aux7);
dY.SetCell (i,6, k3 * xi[5] * Aux7)
end
end;

procedure f502 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
var
k1, k2, k3, Aux, Aux4: num;
begin
for i := 1 to X.Rows do
begin
for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[3] + k2 * xi[4];
Aux4 := 2 / (Sqrt (Aux * Aux + 8 * k3 * xi[2]) + Aux);
Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * xi[1] * Pot(Aux4,ni))
end
end;

procedure df502 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
ni,p: integer);
var
k1, k2, k3, Aux, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6, Aux7: num;
begin
for i := 1 to X.Rows do
begin
for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]);
Aux := xi[3] + k2 * xi[4]; Aux3 := Sqrt (Aux * Aux + 8 * k3 * xi[2]);

```

```

    Aux4 := 2 / (Aux3 + Aux); Aux5 := Pot(k2,p-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
    dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * k2 * Aux5);
    dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1));
    Aux6 := ni / Aux3; Aux7 := p - Aux6 * k2 * xi[4];
    dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * k1 * Aux5 * Aux7);
    dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux7);
    Aux5 := 2 * Y.GetCell(i,1) * xi[2] * Aux6 * Aux4;
    dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * Aux5);
    dY.SetCell (i,6, k3 * xi[5] * Aux5)
  end
end;

procedure f503 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[3] + k3 * xi[4];
      Aux4 := 2 / (Sqrt (Aux * Aux + 8 * k2 * xi[2]) + Aux);
      Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * Pot(k3,q) * xi[1] * Pot(Aux4,ni))
    end
  end;

procedure df503 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
  ni,p,q: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6, Aux7: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[3] + k3 * xi[4];
      Aux3 := Sqrt (Aux * Aux + 8 * k2 * xi[2]); Aux4 := 2 / (Aux3 + Aux);
      Aux5 := Pot(k2,p-1) * Pot(k3,q-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * k2 * k3 * Aux5);
      dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1)); Aux5 := k1 * Aux5;
      Aux6 := ni / Aux3; Aux7 := p - 2 * Aux6 * k2 * xi[2] * Aux4;
      dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * k3 * Aux5 * Aux7);
    end
  end;

```

```

dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux7); Aux7 := q - k3 * xi[4] * Aux6;
dY.SetCell (i,5, 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * k2 * Aux5 * Aux7);
dY.SetCell (i,6, dY.GetCell(i,2) * Aux7)
end
end;

```

```

procedure f600 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Aux4 := 2 / (Sqrt (Aux * Aux + 8 * k2 * xi[2]) + Aux);
      Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] * Pot(Aux4,ni))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df600 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Aux3 := Sqrt (Aux * Aux + 8 * k2 * xi[2]); Aux4 := 2 / (Aux3 + Aux);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[6]) * xi[1] * Pot(Aux4,ni));
      dY.SetCell (i,2, - xi[6] * Y.GetCell(i,1));
      Aux5 := ni * Y.GetCell(i,1) / Aux3; Aux6 := 2 * Aux5 * xi[2] * Aux4;
      dY.SetCell (i,3, - 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[6]) * Aux6);
      dY.SetCell (i,4, k2 * xi[6] * Aux6); Aux6 := xi[4] * Aux5;
      dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[6]) * Aux6);
      dY.SetCell (i,6, k3 * xi[6] * Aux6); Aux6 := xi[5] * Aux5;
      dY.SetCell (i,7, - 2*bi[7]*exp(-bi[8]*xi[6]) * Aux6);
      dY.SetCell (i,8, k4 * xi[6] * Aux6)
    end
  end;
end;

```

```

end;

procedure f601 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Aux4 := 2 / (Sqrt (Aux * Aux + 8 * k2 * xi[2]) + Aux);
      Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * Pot(k3,q) * xi[1] * Pot(Aux4,ni))
    end
  end;

procedure df601 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
  ni,p,q: integer);
var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6, Aux7: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Aux3 := Sqrt (Aux * Aux + 8 * k2 * xi[2]); Aux4 := 2 / (Aux3 + Aux);
      Aux5 := Pot(k2,p-1) * Pot(k3,q-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[6]) * k2 * k3 * Aux5);
      dY.SetCell (i,2, - xi[6] * Y.GetCell(i,1)); Aux5 := k1 * Aux5;
      Aux6 := ni / Aux3; Aux7 := p - 2 * Aux6 * k2 * xi[2] * Aux4;
      dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[6]) * k3 * Aux5 * Aux7);
      dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux7); Aux7 := q - k3 * xi[4] * Aux6;
      dY.SetCell (i,5, 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[6]) * k2 * Aux5 * Aux7);
      dY.SetCell (i,6, dY.GetCell(i,2) * Aux7); Aux7 := Aux6*Y.GetCell(i,1) * xi[5];
      dY.SetCell (i,7, - 2*bi[7]*exp(-bi[8]*xi[6]) * Aux7);
      dY.SetCell (i,8, k4 * xi[6] * Aux7)
    end
  end;
end;

```

```

procedure f602 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);
var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := xi[3] + k2 * xi[4] + k3 * xi[5];
      Aux4 := 2 / (Sqrt (Aux * Aux + 8 * k4 * xi[2]) + Aux);
      Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * Pot(k3,q) * xi[1] * Pot(Aux4,ni))
    end
  end;

```

```

procedure df602 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
  ni,p,q: integer);
var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6, Aux7: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := xi[3] + k2 * xi[4] + k3 * xi[5];
      Aux3 := Sqrt (Aux * Aux + 8 * k4 * xi[2]); Aux4 := 2 / (Aux3 + Aux);
      Aux5 := Pot(k2,p-1) * Pot(k3,q-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[6]) * k2 * k3 * Aux5);
      dY.SetCell (i,2, - xi[6] * Y.GetCell(i,1));
      Aux5 := k1 * Aux5; Aux6 := ni / Aux3; Aux7 := p - Aux6 * k2 * xi[4];
      dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[6]) * k3 * Aux5 * Aux7);
      dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux7); Aux7 := q - k3 * xi[5] * Aux6;
      dY.SetCell (i,5, 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[6]) * k2 * Aux5 * Aux7);
      dY.SetCell (i,6, dY.GetCell(i,2) * Aux7);
      Aux7 := 2 * Aux6 * Y.GetCell(i,1) * xi[2] * Aux4;
      dY.SetCell (i,7, - 2*bi[7]*exp(-bi[8]*xi[6]) * Aux7);
      dY.SetCell (i,8, k4 * xi[6] * Aux7)
    end
  end;

```

```

procedure f700 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, Aux2, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux2 := k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
      Aux4 := 2/(Sqrt (xi[2] * xi[2] + 8 * Aux2) + xi[2]);
      Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] * Pot (Aux4,ni))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df700 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, Aux2, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux2 := k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
      Aux3 := Sqrt (xi[2] * xi[2] + 8 * Aux2); Aux4 := 2 / (Aux3 + xi[2]);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * xi[1] * Pot(Aux4,ni));
      dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1));
      Aux5 := 2 * ni * Y.GetCell(i,1) / Aux3 * Aux4; Aux6 := Aux5 * xi[3];
      dY.SetCell (i,3, - 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * Aux6);
      dY.SetCell (i,4, k2 * xi[5] * Aux6); Aux6 := Aux5 * xi[4];
      dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * Aux6);
      dY.SetCell (i,6, k3 * xi[5] * Aux6)
    end
  end;
end;

```

```

procedure f701 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, Aux2, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux2 := k2 * xi[3] + k3 * xi[4];

```



```

    Aux4 := 2 / (Sqrt (xi[2]*xi[2] + 8 * Aux2) + xi[2]);
    Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * xi[1] * Pot (Aux4,ni))
end
end;

```

```

procedure df701 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
    ni,p: integer);

```

```

var
    k1, k2, k3, Aux2, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6, Aux7: num;
begin
    for i := 1 to X.Rows do
        begin
            for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
            k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
            k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]);
            Aux2 := k2 * xi[3] + k3 * xi[4]; Aux3 := Sqrt (xi[2] * xi[2] + 8 * Aux2);
            Aux4 := 2 / (Aux3 + xi[2]); Aux5 := Pot(k2,p-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
            dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * k2 * Aux5);
            dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1));
            Aux6 := 2 * ni / Aux3 * Aux4; Aux7 := p - Aux6 * k2 * xi[3];
            dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * k1 * Aux5 * Aux7);
            dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux7); Aux7 := Aux6*Y.GetCell(i,1) * xi[4];
            dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * Aux7);
            dY.SetCell (i,6, k3 * xi[5] * Aux7)
        end
    end;
end;

```

```

procedure f702 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);

```

```

var
    k1, k2, k3, Aux2, Aux4: num;
begin
    for i := 1 to X.Rows do
        begin
            for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
            k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
            k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux2 := k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
            Aux4 := 2 / (Sqrt (xi[2]*xi[2] + 8 * Aux2) + xi[2]);
            Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * Pot(k3,q) * xi[1] * Pot (Aux4,ni))
        end
    end;
end;

```

```

procedure df702 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;

```

```

        ni,p,q: integer);
var
    k1, k2, k3, Aux2, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6, Aux7: num;
begin
    for i := 1 to X.Rows do
        begin
            for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
            k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
            k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux2 := k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
            Aux3 := Sqrt (xi[2] * xi[2] + 8 * Aux2); Aux4 := 2 / (Aux3+xi[2]);
            Aux5 := Pot(k2,p-1) * Pot(k3,q-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
            dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * k2 * k3 * Aux5);
            dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1)); Aux5 := k1 * Aux5;
            Aux6 := 2 * ni / Aux3 * Aux4; Aux7 := p - Aux6 * k2 * xi[3];
            dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * k3 * Aux5 * Aux7);
            dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux7); Aux7 := q - Aux6 * k3 * xi[4];
            dY.SetCell (i,5, 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * k2 * Aux5 * Aux7);
            dY.SetCell (i,6, dY.GetCell(i,2) * Aux7)
        end
    end;
end;

```

```

procedure f800 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);

```

```

var
    k1, k2, k3, k4, Aux, Aux2, Aux4: num;
begin
    for i := 1 to X.Rows do
        begin
            for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
            k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
            k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
            Aux := xi[2] + k2 * xi[3]; Aux2 := k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
            Aux4 := 2 / (Sqrt (Aux*Aux + 8 * Aux2) + Aux);
            Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] * Pot (Aux4,ni))
        end
    end;
end;

```

```

procedure df800 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);

```

```

var
    k1, k2, k3, k4, Aux, Aux2, Aux3, Aux4, Aux6, Aux7: num;
begin
    for i := 1 to X.Rows do
        begin

```

```

for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
Aux := xi[2] + k2 * xi[3]; Aux2 := k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
Aux3 := Sqrt (Aux * Aux + 8 * Aux2); Aux4 := 2 / (Aux3 + Aux);
dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[6]) * xi[1] * Pot(Aux4,ni));
dY.SetCell (i,2, - xi[6] * Y.GetCell(i,1));
Aux6 := ni * Y.GetCell(i,1) / Aux3; Aux7 := Aux6 * xi[3];
dY.SetCell (i,3, - 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[6]) * Aux7);
dY.SetCell (i,4, k2 * xi[6] * Aux7);
Aux6 := 2 * Aux6 * Aux4; Aux7 := Aux6 * xi[4];
dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[6]) * Aux7);
dY.SetCell (i,6, k3 * xi[6] * Aux7); Aux7 := Aux6 * xi[5];
dY.SetCell (i,7, - 2*bi[7]*exp(-bi[8]*xi[6]) * Aux7);
dY.SetCell (i,8, k4 * xi[6] * Aux7)
end
end;

```

```

procedure f801 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux2, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := xi[2] + k2 * xi[3]; Aux2 := k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Aux4 := 2 / (Sqrt (Aux * Aux + 8 * Aux2) + Aux);
      Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * Pot(k3,q) * xi[1] * Pot(Aux4,ni))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df801 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
  ni,p,q: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux2, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6, Aux7: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);

```

```

k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
Aux := xi[2] + k2 * xi[3]; Aux2 := k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
Aux3 := Sqrt (Aux * Aux + 8 * Aux2); Aux4 := 2 / (Aux3 + Aux);
Aux5 := Pot(k2,p-1) * Pot(k3,q-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[6]) * k2 * k3 * Aux5);
dY.SetCell (i,2, - xi[6] * Y.GetCell(i,1));
Aux5 := k1 * Aux5; Aux6 := ni / Aux3; Aux7 := p - k2 * xi[3] * Aux6;
dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[6]) * k3 * Aux5 * Aux7);
dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux7);
Aux6 := 2 * Aux6 * Aux4; Aux7 := q - Aux6 * k3 * xi[4];
dY.SetCell (i,5, 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[6]) * k2 * Aux5 * Aux7);
dY.SetCell (i,6, dY.GetCell(i,2) * Aux7); Aux7 := Aux6*Y.GetCell(i,1) * xi[5];
dY.SetCell (i,7, - 2*bi[7]*exp(-bi[8]*xi[6]) * Aux7);
dY.SetCell (i,8, k4 * xi[6] * Aux7)
end
end;

```

procedure f802 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux2, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux := xi[2] + k4 * xi[3]; Aux2 := k2 * xi[4] + k3 * xi[5];
      Aux4 := 2 / (Sqrt (Aux*Aux + 8 * Aux2) + Aux);
      Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * Pot(k3,q) * xi[1] * Pot(Aux4,ni))
    end
  end;
end;

```

procedure df802 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
ni,p,q: integer);

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux, Aux2, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6, Aux7, Aux8: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);

```

```

Aux := xi[2] + k4 * xi[3]; Aux2 := k2 * xi[4] + k3 * xi[5];
Aux3 := Sqrt (Aux * Aux + 8 * Aux2); Aux4 := 2 / (Aux3 + Aux);
Aux5 := Pot(k2,p-1) * Pot(k3,q-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[6]) * k2 * k3 * Aux5);
dY.SetCell (i,2, - xi[6] * Y.GetCell(i,1)); Aux5 := k1 * Aux5;
Aux6 := ni / Aux3; Aux7 := 2 * Aux6 * Aux4; Aux8 := p - k2 * xi[4] * Aux7;
dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[6]) * k3 * Aux5 * Aux8);
dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux8); Aux8 := q - Aux7 * k3 * xi[5];
dY.SetCell (i,5, 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[6]) * k2 * Aux5 * Aux8);
dY.SetCell (i,6, dY.GetCell(i,2) * Aux8); Aux7 := Aux6*Y.GetCell(i,1) * xi[3];
dY.SetCell (i,7, - 2*bi[7]*exp(-bi[8]*xi[6]) * Aux7);
dY.SetCell (i,8, k4 * xi[6] * Aux7)
end
end;

```

```

procedure f900 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux2, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux2 := k2 * xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Aux4 := 2 / (Sqrt (xi[2] * xi[2] + 8 * Aux2) + xi[2]);
      Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] * Pot (Aux4,ni))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df900 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux2, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux2 := k2 * xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Aux3 := Sqrt (xi[2] * xi[2] + 8 * Aux2); Aux4 := 2 / (Aux3 + xi[2]);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[6]) * xi[1] * Pot(Aux4,ni));
    end
  end;
end;

```

```

dY.SetCell (i,2, - xi[6] * Y.GetCell(i,1));
Aux5 := 2 * ni * Y.GetCell(i,1) / Aux3 * Aux4; Aux6 := Aux5 * xi[3];
dY.SetCell (i,3, - 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[6]) * Aux6);
dY.SetCell (i,4, k2 * xi[6] * Aux6); Aux6 := Aux5 * xi[4];
dY.SetCell (i,5, - 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[6]) * Aux6);
dY.SetCell (i,6, k3 * xi[6] * Aux6); Aux6 := Aux5 * xi[5];
dY.SetCell (i,7, - 2*bi[7]*exp(-bi[8]*xi[6]) * Aux6);
dY.SetCell (i,8, k4 * xi[6] * Aux6)
end
end;

```

```

procedure f901 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p,q: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux2, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux2 := k2 * xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Aux4 := 2 / (Sqrt (xi[2] * xi[2] + 8 * Aux2) + xi[2]);
      Y.SetCell (i,1, k1 * Pot(k2,p) * Pot(k3,q) * xi[1] * Pot (Aux4,ni))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df901 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
  ni,p,q: integer);

```

```

var
  k1, k2, k3, k4, Aux2, Aux3, Aux4, Aux5, Aux6, Aux7: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[6]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[6]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[6]); k4 := k (bi[7],bi[8],xi[6]);
      Aux2 := k2 * xi[3] + k3 * xi[4] + k4 * xi[5];
      Aux3 := Sqrt (xi[2] * xi[2] + 8 * Aux2); Aux4 := 2 / (Aux3 + xi[2]);
      Aux5 := Pot(k2,p-1) * Pot(k3,q-1) * xi[1] * Pot(Aux4,ni);
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[6]) * k2 * k3 * Aux5);
      dY.SetCell (i,2, - xi[6] * Y.GetCell(i,1)); Aux5 := k1 * Aux5;
      Aux6 := 2 * ni / Aux3 * Aux4; Aux7 := p - Aux6 * k2 * xi[3];
    end
  end;
end;

```

```

dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[6]) * k3 * Aux5 * Aux7);
dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux7); Aux7 := q - Aux6 * k3 * xi[4];
dY.SetCell (i,5, 2*bi[5]*exp(-bi[6]*xi[6]) * k2 * Aux5 * Aux7);
dY.SetCell (i,6, dY.GetCell(i,2) * Aux7); Aux7 := Aux6*Y.GetCell(i,1) * xi[5];
dY.SetCell (i,7, - 2*bi[7]*exp(-bi[8]*xi[6]) * Aux7);
dY.SetCell (i,8, k4 * xi[6] * Aux7)
end
end;

```

```

procedure f1000 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
var
  k1, k2: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
      Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] / Sqrt(Pot(xi[2] + k2 * xi[3],ni)))
    end
  end;
end;

```

```

procedure df1000 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
var
  k1, k2, Aux, Aux2: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
      Aux := xi[2] + k2 * xi[3];
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[4])*xi[1]/Sqrt(Pot(Aux,ni)));
      dY.SetCell (i,2, - xi[4] * Y.GetCell(i,1));
      Aux2 := ni * Y.GetCell(i,1) * xi[3] / Aux;
      dY.SetCell (i,3, - bi[3]*exp(-bi[4]*xi[4]) * Aux2);
      dY.SetCell (i,4, k2 * xi[4] * Aux2 / 2)
    end
  end;
end;

```

```

procedure f1001 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
var
  k1, k2: num;
begin

```

```

for i := 1 to X.Rows do
begin
for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
Y.SetCell (i,1, k1*Pot(k2,p) * xi[1] / Sqrt(Pot(xi[2]+k2*xi[3],ni)))
end
end;

procedure df1001 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
ni,p: integer);
var
k1, k2, Aux, Aux2, Aux3: num;
begin
for i := 1 to X.Rows do
begin
for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
k1 := k (bi[1],bi[2],xi[4]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[4]);
Aux := xi[2] + k2 * xi[3];
Aux2 := Pot(k2,p-1) * xi[1] / Sqrt( Pot(Aux,ni) );
dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[4]) * k2 * Aux2);
dY.SetCell (i,2, - xi[4] * Y.GetCell(i,1));
Aux3 := p - ni * k2 * xi[3] / 2 / Aux;
dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[4]) * k1 * Aux2 * Aux3);
dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux3)
end
end;

procedure f1100 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni: integer);
var
k1, k2, k3, Aux: num;
begin
for i := 1 to X.Rows do
begin
for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
Y.SetCell (i,1, k1 * xi[1] / Sqrt(Pot(Aux,ni)))
end
end;

procedure df1100 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase; ni: integer);
var

```



```

k1, k2, k3, Aux, Aux2, Aux3: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * xi[1] / Sqrt(Pot(Aux,ni)));
      dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1));
      Aux2 := ni * Y.GetCell(i,1) / Aux; Aux3 := Aux2 * xi[3];
      dY.SetCell (i,3, - bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * Aux3);
      dY.SetCell (i,4, k2 * xi[5] * Aux3 / 2); Aux3 := Aux2 * xi[4];
      dY.SetCell (i,5, - bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * Aux3);
      dY.SetCell (i,6, k3 * xi[5] * Aux3 / 2)
    end
  end;

```

```

procedure f1101 (X: MatBase; bi: vectMax_b_num; var Y: MatBase; ni,p: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
      Y.SetCell (i,1, k1*Pot(k2,p) * xi[1] / Sqrt( Pot(Aux,ni) ))
    end
  end;

```

```

procedure df1101 (X,Y: MatBase; bi: vectMax_b_num; var dY: MatBase;
  ni,p: integer);
var
  k1, k2, k3, Aux, Aux2, Aux3, Aux4: num;
begin
  for i := 1 to X.Rows do
    begin
      for j := 1 to X.Cols do xi[j] := X.GetCell (i,j);
      k1 := k (bi[1],bi[2],xi[5]); k2 := k (bi[3],bi[4],xi[5]);
      k3 := k (bi[5],bi[6],xi[5]); Aux := xi[2] + k2 * xi[3] + k3 * xi[4];
      Aux2 := Pot(k2,p-1) * xi[1] / Sqrt( Pot(Aux,ni) );
      dY.SetCell (i,1, 2*bi[1]*exp(-bi[2]*xi[5]) * k2 * Aux2);

```

```

dY.SetCell (i,2, - xi[5] * Y.GetCell(i,1));
Aux3 := ni / Aux; Aux4 := p - Aux3 * k2 * xi[3] / 2;
dY.SetCell (i,3, 2*bi[3]*exp(-bi[4]*xi[5]) * k1 * Aux2 * Aux4);
dY.SetCell (i,4, dY.GetCell(i,2) * Aux4); Aux4 := Aux3*Y.GetCell(i,1) * xi[4];
dY.SetCell (i,5, - bi[5]*exp(-bi[6]*xi[5]) * Aux4);
dY.SetCell (i,6, k3 * xi[5] * Aux4 / 2)
end
end;
end.

```

iv) Exemple de fitxer de resultats originat pel programa

El programa informàtic dona els resultats dels ajustos mitjançant fitxers de tipus ASCII, un per a cada ajust realitzat. En ell hi ha tota la informació necessària per a poder elaborar les dades i obtenir-ne els valors buscats.

A continuació es presenta un d'aquests fitxers, en particular l'ajust corresponent al model 0032S. En aquest exemple, s'hi considera la inclusió del factor Ψ .

AJUST PEL METODE DE BOX-KANEMASU MODIFICAT

```

* Fitxers: Dades:          MPACTDC.PRN
           Models   :      XTBED1.____
           Resultats:      0032S.BK1
           Paràmetres inicials: MTBED1.B0

```

* Ponderació: $1/y^2$

* Model : 0032S (Tipus D1S1N0)

RESULTATS DE L'AJUST:

* Nombre d'iteracions: 29

* Valors dels paràmetres:

b	Valor	Error standard	Semiinterval de confiança	int/b
1	4.054541E-0001	1.012537E-0002	2.010224E-0002	0.09916
2	9.547786E+0003	1.626128E+0002	3.228406E+0002	0.06763
3	3.176232E-0001	1.030010E-0002	2.044913E-0002	0.12876
4	-7.357419E+0001	3.942931E+0002	7.828032E+0002	21.27929
5	4.624003E+0000	7.279996E-0002	1.445322E-0001	0.06251

* Suma quadràtica = 2.388324E+0000

* Variància ajust = 2.296465E-0002

* Regió de confiança conjunta dels paràmetres : $(\beta-b)T \cdot XT \cdot w \cdot X \cdot (\beta-b)$

RCCP (99%) = 3.694561E-0001

RCCP (97.5%) = 3.104760E-0001

RCCP (95%) = 2.653428E-0001

RCCP (90%) = 2.192183E-0001

* Contorns de la suma quadràtica :

SS (99%) = 2.757780E+0000

SS (97.5%) = 2.698800E+0000

SS (95%) = 2.653667E+0000

SS (90%) = 2.607542E+0000

* Matriu $XT \cdot w \cdot X$:

2.594E+0003	3.156E-0004	-8.425E+0002	-2.114E-0003	3.910E+0002
	2.306E-0006	-2.699E-0003	-5.800E-0007	2.517E-0003
		5.760E+0002	1.854E-0003	-1.516E+0002
			2.978E-0007	-8.904E-0004
				6.756E+0001

* Matriu de correlació dels estimats dels paràmetres :

1.000000	0.004081	-0.689280	-0.076069	0.934029
	1.000000	-0.074066	-0.699936	0.201702
		1.000000	0.141582	-0.768535
			1.000000	-0.198498
				1.000000

* Valors de la variable dependent :

Punt	Experim.	Calculat	Residus
1	4.745279E+0000	4.900527E+0000	-1.552480E-0001
2	4.467118E+0000	4.737514E+0000	-2.703956E-0001
3	3.634141E+0000	3.903498E+0000	-2.693567E-0001
4	3.339712E+0000	3.597754E+0000	-2.580418E-0001
5	2.836016E+0000	2.814495E+0000	2.152064E-0002
6	2.828867E+0000	2.600078E+0000	2.287894E-0001
7	3.787150E+0000	4.175266E+0000	-3.881159E-0001
8	3.996791E+0000	4.388984E+0000	-3.921930E-0001
9	4.363959E+0000	4.570506E+0000	-2.065471E-0001
10	3.296822E+0000	3.312937E+0000	-1.611462E-0002
11	2.702587E+0000	1.948783E+0000	7.538044E-0001
12	2.287437E+0000	2.658610E+0000	-3.711731E-0001
13	2.850294E+0000	3.145556E+0000	-2.952625E-0001
14	3.856984E+0000	3.912166E+0000	-5.518232E-0002
15	3.342678E+0000	3.980136E+0000	-6.374579E-0001

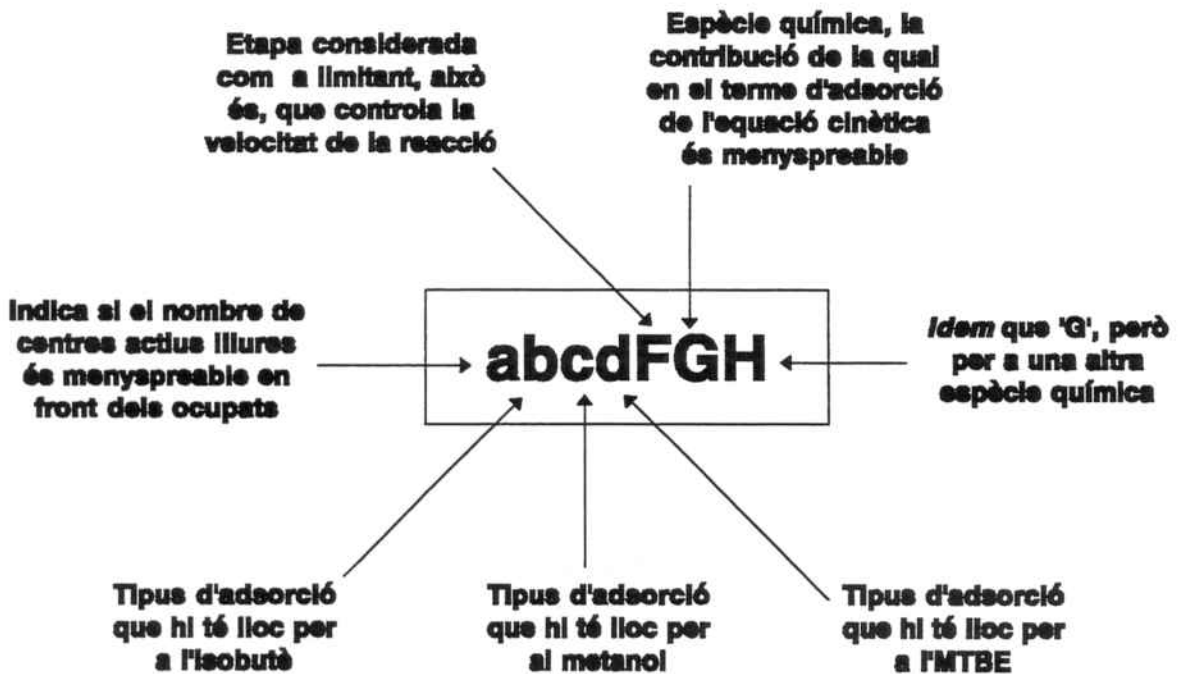
16	4.045833E+0000	3.792850E+0000	2.529830E-0001
17	4.290425E+0000	4.591386E+0000	-3.009608E-0001
18	2.836813E+0000	2.917141E+0000	-8.032822E-0002
19	1.689236E+0000	1.438270E+0000	2.509656E-0001
20	2.071090E+0000	1.853625E+0000	2.174649E-0001
21	5.727318E+0000	5.548759E+0000	1.785591E-0001
22	2.098429E+0000	1.597056E+0000	5.013728E-0001
23	2.807376E+0000	2.987957E+0000	-1.805806E-0001
24	4.786990E+0000	5.414532E+0000	-6.275424E-0001
25	1.408646E+0000	1.129789E+0000	2.788567E-0001
26	1.323584E+0000	1.662459E+0000	-3.388747E-0001
27	2.579382E+0000	2.554972E+0000	2.440999E-0002
28	3.831608E+0000	4.379728E+0000	-5.481200E-0001
29	4.736285E+0000	5.609391E+0000	-8.731056E-0001
30	1.416314E+0000	1.323541E+0000	9.277258E-0002
31	1.142526E+0000	1.169163E+0000	-2.663664E-0002
32	9.735630E-0001	8.952611E-0001	7.830193E-0002
33	9.088930E-0001	8.331984E-0001	7.569457E-0002
34	9.851830E-0001	9.605137E-0001	2.466935E-0002
35	1.028920E+0000	1.029970E+0000	-1.050082E-0003
36	1.269830E+0000	1.256800E+0000	1.303042E-0002
37	1.366283E+0000	1.282175E+0000	8.410783E-0002
38	1.070969E+0000	1.100151E+0000	-2.918152E-0002
39	1.356262E+0000	1.303369E+0000	5.289328E-0002
40	1.187193E+0000	1.222060E+0000	-3.486724E-0002
41	6.730960E-0001	5.189598E-0001	1.541362E-0001
42	8.187490E-0001	6.532005E-0001	1.655485E-0001
43	9.423530E-0001	8.866947E-0001	5.565826E-0002
44	8.426280E-0001	8.986360E-0001	-5.600800E-0002
45	1.317144E+0000	1.165015E+0000	1.521292E-0001
46	1.340442E+0000	1.315847E+0000	2.459477E-0002
47	5.220860E-0001	4.432684E-0001	7.881761E-0002
48	7.510440E-0001	6.253233E-0001	1.257207E-0001
49	9.166260E-0001	9.715843E-0001	-5.495832E-0002
50	1.818823E+0000	1.356457E+0000	4.623664E-0001
51	8.852130E-0001	8.794215E-0001	5.791531E-0003
52	4.485270E-0001	4.274508E-0001	2.107617E-0002
53	5.648490E-0001	6.718682E-0001	-1.070192E-0001
54	1.187688E+0000	9.514146E-0001	2.362734E-0001
55	1.747520E+0000	1.255240E+0000	4.922802E-0001
56	3.878430E-0001	3.380268E-0001	4.981625E-0002
57	3.582180E-0001	3.378647E-0001	2.035334E-0002
58	3.305820E-0001	3.346688E-0001	-4.086788E-0003
59	3.290900E-0001	3.264801E-0001	2.609862E-0003
60	3.240870E-0001	3.264438E-0001	-2.356814E-0003
61	2.776730E-0001	2.623500E-0001	1.532304E-0002
62	2.671210E-0001	2.458533E-0001	2.126768E-0002
63	1.932580E-0001	1.563387E-0001	3.691926E-0002
64	2.949330E-0001	3.124783E-0001	-1.754534E-0002
65	3.119540E-0001	3.176687E-0001	-5.714657E-0003

66	2.902850E-0001	2.962965E-0001	-6.011536E-0003
67	3.655300E-0001	3.385978E-0001	2.693222E-0002
68	2.789990E-0001	2.791365E-0001	-1.375426E-0004
69	3.666640E-0001	3.383667E-0001	2.829726E-0002
70	2.241380E-0001	1.562353E-0001	6.790266E-0002
71	1.948470E-0001	1.937933E-0001	1.053731E-0003
72	2.411220E-0001	2.492397E-0001	-8.117669E-0003
73	2.544510E-0001	2.542445E-0001	2.065255E-0004
74	3.384100E-0001	3.119297E-0001	2.648027E-0002
75	3.352290E-0001	3.395877E-0001	-4.358664E-0003
76	1.972210E-0001	1.428447E-0001	5.437631E-0002
77	2.368870E-0001	1.802620E-0001	5.662503E-0002
78	2.690180E-0001	2.458444E-0001	2.317364E-0002
79	3.433280E-0001	3.331960E-0001	1.013203E-0002
80	5.023870E-0001	3.856362E-0001	1.167508E-0001
81	7.577100E-0002	9.784424E-0002	-2.207324E-0002
82	1.108970E-0001	1.272837E-0001	-1.638666E-0002
83	1.584290E-0001	2.027673E-0001	-4.433825E-0002
84	3.115300E-0001	2.557205E-0001	5.580945E-0002
85	4.224560E-0001	3.609136E-0001	6.154239E-0002
86	9.377900E-0002	7.873623E-0002	1.504277E-0002
87	8.244900E-0002	8.307373E-0002	-6.247251E-0004
88	7.923600E-0002	8.244892E-0002	-3.212916E-0003
89	7.463600E-0002	8.014402E-0002	-5.508020E-0003
90	6.343300E-0002	6.522082E-0002	-1.787822E-0003
91	5.113400E-0002	4.253600E-0002	8.598001E-0003
92	5.746000E-0002	5.783759E-0002	-3.775854E-0004
93	6.679300E-0002	6.915029E-0002	-2.357293E-0003
94	7.044100E-0002	7.685008E-0002	-6.409078E-0003
95	6.903900E-0002	7.309967E-0002	-4.060672E-0003
96	9.747200E-0002	7.999810E-0002	1.747390E-0002
97	2.318000E-0002	3.947304E-0002	-1.629304E-0002
98	5.911700E-0002	6.456266E-0002	-5.445660E-0003
99	6.102300E-0002	6.456943E-0002	-3.546432E-0003
100	7.175800E-0002	7.634002E-0002	-4.582022E-0003
101	7.151700E-0002	8.175081E-0002	-1.023381E-0002
102	6.051400E-0002	4.567154E-0002	1.484246E-0002
103	6.538600E-0002	6.039578E-0002	4.990215E-0003
104	7.637800E-0002	7.731900E-0002	-9.410019E-0004
105	7.722500E-0002	8.569029E-0002	-8.465292E-0003
106	2.269300E-0002	2.243801E-0002	2.549941E-0004
107	4.373100E-0002	3.488468E-0002	8.846318E-0003
108	1.041260E-0001	7.857268E-0002	2.555332E-0002
109	1.291260E-0001	9.702127E-0002	3.210473E-0002

7.5 MODELS I EQUACIONS CINÈTIQUES

7.5.1 NOMENCLATURA EMPRADA EN LA DESIGNACIÓ DELS MODELS

En aquest treball han estat considerats una gran quantitat de models cinètics. Per a poder referenciar-los al llarg del treball, els han estat assignats uns noms el més senzill possible que pretenen donar-ne la màxima informació sobre les característiques del model. A continuació es presenta la nomenclatura més generalitzada emprada per a designar-los:



El nom és compostat de diferents lletres i nombres que fan referència a les característiques del model. Els possibles valors que poden presentar i llur significat s'indiquen la taula 7.5-1.

Al llarg d'aquest treball hom pot distingir entre:

i) *Models LHHW no simplificats*: Presenten un nom del tipus **abcdF**. Aquest ha estat emprat tant en els models que s'originen de l'aplicació rigorosa del formalisme de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (models LHHW), com els que inclouen les modificacions empírica i amb significació físico-química del paràmetre de solubilitat (models LHHW- Ψ).

Taula 7.5-1: Significat dels codis emprats en la nomenclatura dels models

Lletra	Valors	Significat
a	0	La quantitat de centres actius lliures hi és menyspreable en front dels ocupats per espècies adsorbides
	1	Hi ha centres actius lliures en quantitats comparables a les dels que es troben ocupats
b, c, d	0	El compost considerat no s'adsorbeix sobre el catalitzador
	1	Una molècula de compost s'adsorbeix sobre un centre actiu
	2	Dos centres actius són ocupats per una sola molècula
	3	Dues molècules s'adsorbeixen sobre un sol centre actiu
F	I	L'adsorció d'isobutè és l'etapa controlant de la velocitat de reacció
	A	Hi controla l'adsorció del metanol
	S	L'etapa controlant és la reacció a la superfície
	E	Hi controla la dessorció de l'MTBE
G, H	I	El sumand de l'adsorció de l'isobutè en el terme d'adsorció hi és menyspreable
	A	<i>ídem</i> per al sumand d'adsorció del metanol
	E	<i>ídem</i> per al sumand d'adsorció de l'MTBE

ii) *Models LHHW en què s'hi menysprea l'adsorció d'un compost (models LHHW- $\Psi(-1)$):* Han estat designats de la forma **abcdFG**, on *G* correspon al compost, la contribució del qual en el terme d'adsorció de l'equació cinètica es considera menyspreable en front de la resta de sumands d'aquell terme.

iii) *Models LHHW en què s'hi menysprea l'adsorció de dos compostos (models LHHW- $\Psi(-2)$):* El nom emprat és del tipus **abcdFGH**, on *G* i *H* són les dues espècies químiques per a les que llur contribució en el terme d'adsorció de l'equació cinètica es considera menyspreable.

7.5.1.1 Deducció de l'equació cinètica

A partir de les hipòtesis d'adsorció i de l'etapa controlant de la velocitat de reacció, hom pot deduir l'equació cinètica associada al model. Les formes generals de les funcions cinètiques s'indiquen a l'apartat 4.3.2.5 i la informació necessària per a la deducció de l'equació cinètica d'un model en particular es troba en els següents apartats:

- i) Tipus d'equació cinètica i factors de les variables independents:
 - i.1) Models LHHW, amb o sense considerar-hi δ : Apartat 7.5.2.1
 - i.2) Models en què hom hi menysprea l'adsorció d'un compost: Apartat 7.5.3.1
 - i.3) Models en què hom hi menysprea l'adsorció de dos compostos: Apartat 7.5.4.1

- ii) Variables independents i exponent del terme d'adsorció:
 - ii.1) Models LHHW, amb o sense considerar-hi δ : Apartat 7.5.2.2
 - ii.2) Models en què hom hi menysprea l'adsorció d'un compost: Apartat 7.5.3.2
 - ii.3) Models en què hom hi menysprea l'adsorció de dos compostos: Apartat 7.5.4.2

En la formulació de l'equació cinètica l'última variable independent és la que indica la dependència de les constants cinètica i d'equilibri d'adsorció amb la temperatura. A part, cal tenir en compte que si l'equació cinètica inclou la modificació del paràmetre de solubilitat amb significació físico-química, cal considerar-hi el factor Ψ , de la forma (cf. apartat 4.3.5.1)

$$\Psi = \exp \left\{ \frac{\bar{V}_m \phi_p^2}{R T} (\delta_m - \delta_p)^2 \right\}$$

7.5.1.2 Exemple d'obtenció de l'equació cinètica a partir del nom del model

A títol d'exemple, a continuació s'indica com arribar a l'equació cinètica corresponent al model que resulta de considerar les següents hipòtesis:

- i) Una molècula d'isobutè s'adsorbeix sobre un centre actiu del catalitzador, encara que la contribució del seu sumand en el terme d'adsorció és menyspreable en front dels altres sumands.

- ii) Una molècula de metanol s'adsorbeix sobre dos centres.
- iii) Dues molècules d'MTBE s'adsorbeixen sobre un sol centre.
- iv) La quantitat de centres actius lliures no és menyspreable en front del nombre de centres actius sobre els que es troben espècies adsorbides.
- v) L'etapa limitant de la velocitat de reacció d'obtenció d'MTBE és la reacció a la superfície del catalitzador.
- vi) S'hi considera la inclusió del factor Ψ .

A partir de les hipòtesis i) a v), el nom que li correspon al model considerat segons s'ha indicat anteriorment, és 1123SI. Per a aquest model es troben tabulats els següents paràmetres:

Apartat 7.5.3.1:

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3
1123SI	501	2		$k_s K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E

Apartat 7.5.3.2:

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	n
1123SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	6

L'equivalència entre el número de la fórmula de la primera taula i la forma de l'equació cinètica s'indica a l'apartat 4.3.2.5. Així, per a la fórmula 501 l'equació cinètica és del tipus

$$r = k_1 k_2^p x_1 \left(\frac{2}{\sqrt{(x_3 + k_3 x_4)^2 + 8 k_2 x_2} + (x_3 + k_3 x_4)} \right)^n$$

Fent-hi les substitucions corresponents indicades a les taules anteriors i considerant-hi la inclusió del factor Ψ , l'anterior equació queda com

$$r = \exp \left\{ \frac{\bar{V}_m \phi_p^2}{R T} (\delta_m - \delta_p)^2 \right\} k_s K_I^2 K_A^2 \hat{c}_T \left(a_I^2 a_A^2 - \frac{a_E^2}{K^2} \right) \left[\frac{2}{\sqrt{(1 + K_E a_E^2)^2 + 8 K_A a_A} + (1 + K_E a_E^2)} \right]^6$$

on la dependència amb la temperatura de totes les constants k i K d'equilibri d'adsorció pot expressar-se segons la relació

$$k = k_0 \exp \left[k_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \right]$$

7.5.2 MODELS LHHW I LHHW- Ψ

La base teòrica sobre la que s'han formulat les equacions cinètiques és el formalisme de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Aquestes equacions cinètiques són obtingudes a partir de l'assumpció d'un conjunt d'hipòtesis sobre el tipus d'adsorció dels compostos constituents de la mescla de reacció sobre el catalitzador i sobre l'etapa controlant de la velocitat de la reacció.

Les característiques de les equacions cinètiques que se'n deriven són les que s'indiquen en aquest apartat. Aquestes són vàlides per a dos conjunts de models considerats:

- i) Models que provenen de l'aplicació directa del formalisme LHHW (anomenats *models LHHW*). Donat que se n'ha considerat la no idealitat del medi de reacció, les equacions cinètiques estan formulades en funció de l'activitat dels compostos. Així, aquestes equacions cinètiques són de la forma

$$r = f(a_I, a_A, a_E, T)$$

ii) Models que provenen del formalisme LHHW, però modificats per la consideració de les característiques del medi (anomenats *models LHHW- Ψ*). Aquesta modificació es tradueix en la inclusió d'un factor Ψ en l'equació cinètica que és funció de les característiques del catalitzador (fracció de volum $-\phi_p-$, paràmetre de solubilitat $-\delta_p-$), del medi de reacció (volum molar $-\bar{V}_m-$, paràmetre de solubilitat $-\delta_m-$) i de la temperatura (cf. apartat 4.3.5.1). Les equacions cinètiques que se n'obtenen són de la forma

$$r = \Psi(\phi_p, \delta_p, \bar{V}_m, \delta_m, T) f(a_I, a_A, a_E, T)$$

on $f(a_I, a_A, a_E, T)$ són les equacions cinètiques dels models LHHW.

7.5.2.1 Factors de les equacions cinètiques

En base a la nomenclatura emprada per a la designació de models (apartat 7.5.1) i per als tipus de funcions que presenten les equacions cinètiques (apartat 4.3.2.5), a la següent taula es mostren els valors dels paràmetres p i q , així com la relació existent entre els factors k_i ($i = 1 \div 4$) d'aquelles funcions i les constants cinètica intrínseca k_C ($C = I, A, S, E$) i d'equilibri d'adsorció K_D ($D = I, A, E$). El subíndex C de la constant cinètica fa referència a l'etapa que controla la cinètica de la reacció (S: hi controla la reacció a la superfície del catalitzador; I, A, E: hi controla, respectivament, l'adsorció d'isobutè, alcohol o èter). El subíndex D de la constant d'equilibri d'adsorció indica l'espècie química per a la que és considerada l'adsorció (I: isobutè, A: alcohol, E: èter).

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
0001S	0			$k_S \hat{c}_T / K_E$			
0001E	0			$k_E \hat{c}_T / K_E$			
0002S	0			$k_S \hat{c}_T / 2 K_E$			
0002E	0			$k_E \hat{c}_T / 2 K_E$			
0003S	0			$k_S \hat{c}_T / K_E$			
0003E	0			$k_E \hat{c}_T / K_E$			

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
0010A	0			$k_A \hat{c}_T / K_A$			
0010S	0			$k_S \hat{c}_T$			
0011A	100			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A		
0011S	100			$k_S \hat{c}_T$	K_E / K_A		
0011E	100			$k_E \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A		
0012A	400			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A^2		
0012S	400			$k_S \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A^2		
0012E	400			$k_E \hat{c}_T / K_A^2$	K_E / K_A^2		
0013A	100			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A		
0013S	100			$k_S \hat{c}_T$	K_E / K_A		
0013E	100			$k_E \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A		
0020A	0			$k_A \hat{c}_T / 2 K_A$			
0020S	0			$k_S \hat{c}_T / 2$			
0021A	400			$k_A \hat{c}_T / K_E^2$	K_A / K_E^2		
0021S	401	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_E^2		
0021E	400			$k_E \hat{c}_T / K_E$	K_A / K_E^2		
0022A	100			$k_A \hat{c}_T / 2 K_A$	K_E / K_A		
0022S	100			$k_S \hat{c}_T / 2$	K_E / K_A		
0022E	100			$k_E \hat{c}_T / 2 K_A$	K_E / K_A		
0023A	400			$k_A \hat{c}_T / K_E^2$	K_A / K_E^2		
0023S	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_E^2		
0023E	400			$k_E \hat{c}_T / K_E$	K_A / K_E^2		
0030A	0			$k_A \hat{c}_T / K_A$			
0030S	0			$k_S \hat{c}_T$			
0031A	100			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A		
0031S	100			$k_S \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A		
0031E	100			$k_E \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A		
0032A	400			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A^2		
0032S	400			$k_S \hat{c}_T / K_A^3$	K_E / K_A^2		

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
0032E	400			$k_E \hat{c}_T / K_A^2$	K_E / K_A^2		
0033A	100			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A		
0033S	100			$k_S \hat{c}_T$	K_E / K_A		
0033E	100			$k_E \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A		
0100I	0			$k_I \hat{c}_T / K_I$			
0100S	0			$k_S \hat{c}_T$			
0101I	100			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I		
0101S	100			$k_S \hat{c}_T$	K_E / K_I		
0101E	100			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I		
0102I	400			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2		
0102S	400			$k_S \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2		
0102E	400			$k_E \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I^2		
0103I	100			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I		
0103S	100			$k_S \hat{c}_T$	K_E / K_I		
0103E	100			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I		
0110I	100			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I		
0110A	100			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I		
0110S	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I		
0111I	200			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0111A	200			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0111S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0111E	200			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0112I	500			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0112A	500			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0112S	502	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	K_E / K_I^2	
0112E	500			$k_E \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0113I	200			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0113A	200			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0113S	201	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	K_E / K_I	

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
0113E	200			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0120I	400			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2		
0120A	400			$k_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I^2		
0120S	401	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2		
0121I	500			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0121A	500			$k_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0121S	501	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0121E	500			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0122I	700			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2	K_E / K_I^2	
0122A	700			$k_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I^2	K_E / K_I^2	
0122S	701	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	K_E / K_I^2	
0122E	700			$k_E \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I^2	K_E / K_I^2	
0123I	500			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0123A	500			$k_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0123S	501	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0123E	500			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0130I	100			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I		
0130A	100			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I		
0130S	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I		
0131I	200			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0131A	200			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0131S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0131E	200			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0132I	500			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0132A	500			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0132S	502	1		$k_S \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I^2	
0132E	500			$k_E \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0133I	200			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0133A	200			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
0133S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0133E	200			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0200I	0			$k_I \hat{c}_T / 2 K_I$			
0200S	0			$k_S \hat{c}_T / 2$			
0201I	400			$k_I \hat{c}_T / K_E^2$	K_I / K_E^2		
0201S	401	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_E^2		
0201E	400			$k_E \hat{c}_T / K_E$	K_I / K_E^2		
0202I	100			$k_I \hat{c}_T / 2 K_I$	K_E / K_I		
0202S	100			$k_S \hat{c}_T / 2$	K_E / K_I		
0202E	100			$k_E \hat{c}_T / 2 K_I$	K_E / K_I		
0203I	400			$k_I \hat{c}_T / K_E^2$	K_I / K_E^2		
0203S	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_E^2		
0203E	400			$k_E \hat{c}_T / K_E$	K_I / K_E^2		
0210I	400			$k_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_I / K_A^2		
0210A	400			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2		
0210S	401	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2		
0211I	500			$k_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0211A	500			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0211S	501	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0211E	500			$k_E \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0212I	700			$k_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_I / K_A^2	K_E / K_A^2	
0212A	700			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2	K_E / K_A^2	
0212S	701	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	K_E / K_A^2	
0212E	700			$k_E \hat{c}_T / K_A^2$	K_I / K_A^2	K_E / K_A^2	
0213I	500			$k_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0213A	500			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0213S	501	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0213E	500			$k_E \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0220I	100			$k_I \hat{c}_T / 2 K_I$	K_A / K_I		

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
0220A	100			$k_A \hat{c}_T / 2 K_I$	K_A / K_I		
0220S	101	1		$k_S \hat{c}_T / 4$	K_A / K_I		
0221I	700			$k_I \hat{c}_T / K_E^2$	K_I / K_E^2	K_A / K_E^2	
0221A	700			$k_A \hat{c}_T / K_E^2$	K_I / K_E^2	K_A / K_E^2	
0221S	702	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_E^2	K_A / K_E^2	
0221E	700			$k_E \hat{c}_T / K_E$	K_I / K_E^2	K_A / K_E^2	
0222I	200			$k_I \hat{c}_T / 2 K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0222A	200			$k_A \hat{c}_T / 2 K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0222S	201	1		$k_S \hat{c}_T / 4 K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0222E	200			$k_E \hat{c}_T / 2 K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0223I	700			$k_I \hat{c}_T / K_E^2$	K_I / K_E^2	K_A / K_E^2	
0223A	700			$k_A \hat{c}_T / K_E^2$	K_I / K_E^2	K_A / K_E^2	
0223S	702	2	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_E^2	K_A / K_E^2	
0223E	700			$k_E \hat{c}_T / K_E$	K_I / K_E^2	K_A / K_E^2	
0230I	400			$k_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_I / K_A^2		
0230A	400			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2		
0230S	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2		
0231I	500			$k_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0231A	500			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0231S	501	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0231E	500			$k_E \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0232I	700			$k_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_I / K_A^2	K_E / K_A^2	
0232A	700			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2	K_E / K_A^2	
0232S	701	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	K_E / K_A^2	
0232E	700			$k_E \hat{c}_T / K_A^2$	K_I / K_A^2	K_E / K_A^2	
0233I	500			$k_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0233A	500			$k_A \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0233S	501	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	
0233E	500			$k_E \hat{c}_T / K_A$	K_I / K_A^2	K_E / K_A	

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
0300I	0			$k_I \hat{c}_T / K_I$			
0300S	0			$k_S \hat{c}_T$			
0301I	100			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I		
0301S	100			$k_S \hat{c}_T$	K_E / K_I		
0301E	100			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I		
0302I	400			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2		
0302S	400			$k_S \hat{c}_T / K_I^3$	K_E / K_I^2		
0302E	400			$k_E \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / k_I^2		
0303I	100			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I		
0303S	100			$k_S \hat{c}_T$	K_E / K_I		
0303E	100			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I		
0310I	100			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I		
0310A	100			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I		
0310S	101	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I		
0311I	200			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0311A	200			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0311S	201	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0311E	200			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0312I	500			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0312A	500			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0312S	502	2		$k_S \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I^2	
0312E	500			$k_E \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0313I	200			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0313A	200			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0313S	201	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0313E	200			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0320I	400			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2		
0320A	400			$k_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I^2		
0320S	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2		

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
0321I	500			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0321A	500			$k_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0321S	501	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0321E	500			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0322I	700			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2	K_E / K_I^2	
0322A	700			$k_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I^2	K_E / K_I^2	
0322S	701	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	K_E / K_I^2	
0322E	700			$k_E \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I^2	K_E / K_I^2	
0323I	500			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0323A	500			$k_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0323S	501	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0323E	500			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I^2	K_E / K_I	
0330I	100			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I		
0330A	100			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I		
0330S	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I		
0331I	200			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0331A	200			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0331S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0331E	200			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0332I	500			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0332A	500			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0332S	502	1		$k_S \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I	K_E / K_I^2	
0332E	500			$k_E \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I^2	K_A / K_I	
0333I	200			$k_I \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0333A	200			$k_A \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0333S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	K_E / K_I	
0333E	200			$k_E \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	K_E / K_I	
1000S	0			k_S			
1001S	100			$k_S \hat{c}_T$	K_E		

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
1001E	100			$k_E \hat{c}_T$	K_E		
1002S	400			$k_S \hat{c}_T$	K_E		
1002E	400			$k_E \hat{c}_T$	K_E		
1003S	100			$k_S \hat{c}_T$	K_E		
1003E	100			$k_E \hat{c}_T$	K_E		
1010A	100			$k_A \hat{c}_T$	K_A		
1010S	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A		
1011A	200			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1011S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1011E	200			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1012A	500			$k_A \hat{c}_T$	K_E	K_E	
1012S	502	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1012E	500			$k_E \hat{c}_T$	K_E	K_A	
1013A	200			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1013S	201	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1013E	200			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1020A	400			$k_A \hat{c}_T$	K_A		
1020S	401	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A		
1021A	500			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1021S	501	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1021E	500			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1022A	700			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1022S	701	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1022E	700			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1023A	500			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1023S	501	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1023E	500			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1030A	100			$k_A \hat{c}_T$	K_A		
1030S	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A		

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
1031A	200			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1031S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1031E	200			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1032A	500			$k_A \hat{c}_T$	K_E	K_A	
1032S	502	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1032E	500			$k_E \hat{c}_T$	K_E	K_A	
1033A	200			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1033S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1033E	200			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_E	
1100I	100			$k_I \hat{c}_T$	K_I		
1100S	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I		
1101I	200			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1101S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1101E	200			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1102I	500			$k_I \hat{c}_T$	K_E	K_I	
1102S	502	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1102E	500			$k_E \hat{c}_T$	K_E	K_I	
1103I	200			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1103S	201	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1103E	200			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1110I	200			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1110A	200			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1110S	202	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1111I	300			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1111A	300			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1111S	301	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1111E	300			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1112I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1112A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
1112S	602	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1112E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1113I	300			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1113A	300			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1113S	301	2	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1113E	300			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1120I	500			$k_I \hat{c}_T$	K_A	K_I	
1120A	500			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_I	
1120S	503	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I	
1121I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1121A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1121S	601	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1121E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1122I	800			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1122A	800			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1122S	801	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1122E	800			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1123I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1123A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1123S	601	2	2	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1123E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1130I	200			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1130A	200			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1130S	202	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1131I	300			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1131A	300			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1131S	301	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1131E	300			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1132I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
1132A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1132S	602	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1132E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1133I	300			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1133A	300			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1133S	301	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1133E	300			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1200I	400			$k_I \hat{c}_T$	K_I		
1200S	401	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I		
1201I	500			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1201S	501	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1201E	500			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1202I	700			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1202S	701	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1202E	700			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1203I	500			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1203S	501	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1203E	500			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1210I	500			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1210A	500			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1210S	503	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1211I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1211A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1211S	601	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1211E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1212I	800			$k_I \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1212A	800			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1212S	801	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1212E	800			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
1213I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1213A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1213S	601	2	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1213E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1220I	700			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1220A	700			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1220S	702	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1221I	800			$k_I \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1221A	800			$k_A \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1221S	802	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1221E	800			$k_E \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1222I	900			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1222A	900			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1222S	901	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1222E	900			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1223I	800			$k_I \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1223A	800			$k_A \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1223S	802	2	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1223E	800			$k_E \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1230I	500			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1230A	500			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1230S	503	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1231I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1231A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1231S	601	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1231E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1232I	800			$k_I \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1232A	800			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1232S	801	1	2	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
1232E	800			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1233I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1233A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1233S	601	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1233E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1300I	100			$k_I \hat{c}_T$	K_I		
1300S	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I		
1301I	200			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1301S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1301E	200			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1302I	500			$k_I \hat{c}_T$	K_E	K_I	
1302S	502	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1302E	500			$k_E \hat{c}_T$	K_E	K_I	
1303I	200			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1303S	201	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1303E	200			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_E	
1310I	200			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1310A	200			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1310S	202	1	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1311I	300			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1311A	300			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1311S	301	1	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1311E	300			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1312I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1312A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1312S	602	1	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1312E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1313I	300			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1313A	300			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
1313S	301	1	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1313E	300			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1320I	500			$k_I \hat{c}_T$	K_A	K_I	
1320A	500			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_I	
1320S	503	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I	
1321I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1321A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1321S	601	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1321E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1322I	800			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1322A	800			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1322S	801	1	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1322E	800			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1323I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1323A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1323S	601	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1323E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_A	K_I	K_E
1330I	200			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1330A	200			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1330S	202	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	
1331I	300			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1331A	300			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1331S	301	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1331E	300			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1332I	600			$k_I \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1332A	600			$k_A \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1332S	602	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1332E	600			$k_E \hat{c}_T$	K_E	K_I	K_A
1333I	300			$k_I \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3	k_4
1333A	300			$k_A \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1333S	301	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E
1333E	300			$k_E \hat{c}_T$	K_I	K_A	K_E

7.5.2.2 Variables independents i exponent del terme d'adsorció

La taula següent mostra, per a cada model considerat, l'equivalència entre les variables independents $x_1 \dots x_5$ de les funcions corresponents a les equacions cinètiques (apartat 4.3.2.5) i l'activitat de l'isobutè (a_i), alcohol (a_A) i èter (a_E), la constant d'equilibri de la reacció (K) i la temperatura (T). La columna n indica l'exponent del terme d'adsorció de l'equació cinètica.

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
0001S	$a_i a_A / a_E - 1 / K$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0001E	$1 - a_E / K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0002S	$a_i a_A / a_E - 1 / K$	$1/T - 1/\bar{T}$					2
0002E	$1 - a_E / K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$					2
0003S	$a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0003E	$1 - a_E^2 / K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0010A	$K a_i a_A / a_E - 1$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0010S	$a_i - a_E / K a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0011A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0011S	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0011E	$K a_i a_A - a_E$	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0012A	$a_A - a_E / K a_i$	a_E	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0012S	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0012E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0013A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0013S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0013E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_A	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0020A	$K a_i a_A / a_E - 1$	$1/T - 1/\bar{T}$					2

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
0020S	$a_i - a_E / K a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$					2
0021A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0021S	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0021E	$K a_i a_A - a_E$	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0022A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0022S	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0022E	$K a_i a_A - a_E$	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0023A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0023S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			4
0023E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_A	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0030A	$K^2 a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0030S	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0031A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0031S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0031E	$K a_i a_A - a_E$	a_A^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0032A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0032S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$			4
0032E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0033A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0033S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0033E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_A^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0100I	$K a_i a_A / a_E - 1$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0100S	$a_A - a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0101I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0101S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0101E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0102I	$a_i - a_E / K a_A$	a_E	$a_E / K a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0102S	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0102E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0103I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0103S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			2

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
0103E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0110I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0110A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0110S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0111I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0111A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0111S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0111E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0112I	$a_i - a_E / K a_A$	a_E	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0112A	$a_A - a_E / K a_i$	a_E	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0112S	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0112E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0113I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0113A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	$a_E / K a_i$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0113S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0113E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i	a_A	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0120I	$a_i - a_E / K a_A$	a_A	$a_E / K a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0120A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0120S	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$			3
0121I	$a_i - a_E / K a_A$	a_A	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0121A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0121S	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0121E	$K a_i a_A - a_E$	a_A	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0122I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0122A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0122S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0122E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0123I	$a_i - a_E / K a_A$	a_A	$a_E / K a_A$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0123A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_i	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0123S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_i	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		6
0123E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_A	a_i	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
0130I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0130A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0130S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$			3
0131I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0131A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0131S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0131E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	a_A^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0132I	$a_i - a_E / K a_A$	a_E	$a_E / K a_A$	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0132A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0132S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_i	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0132E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	a_i	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0133I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0133A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0133S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0133E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i	a_A^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0200I	$K a_i a_A / a_E - 1$	$1/T - 1/\bar{T}$					2
0200S	$a_A - a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$					2
0201I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0201S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0201E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0202I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0202S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0202E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0203I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0203S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			4
0203E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0210I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0210A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0210S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			3
0211I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0211A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
0211S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0211E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0212I	$a_i - a_E / K a_A$	a_A	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0212A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0212S	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0212E	$K a_i a_A - a_E$	a_A	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0213I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0213A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	$a_E / K a_i$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0213S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		6
0213E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i	a_A	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0220I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0220A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0220S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0221I	$a_i - a_E / K a_A$	a_E	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0221A	$a_A - a_E / K a_i$	a_E	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0221S	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0221E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0222I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0222A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0222S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0222E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0223I	$a_i - a_E / K a_A$	a_E^2	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0223A	$a_A - a_E / K a_i$	a_E^2	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0223S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E^2	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		8
0223E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	$K^2 a_i^2 a_A^2$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0230I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0230A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0230S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$			5
0231I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0231A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0231S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		5

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
0231E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	a_A^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0232I	$a_i - a_E / K a_A$	a_A^2	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0232A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0232S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A^2	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0232E	$K a_i a_A - a_E$	a_A^2	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0233I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0233A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0233S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0233E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i	a_A^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0300I	$K^2 a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0300S	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$					1
0301I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0301S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0301E	$K a_i a_A - a_E$	a_i^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0302I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0302S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$			4
0302E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0303I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0303S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0303E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0310I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0310A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i^2	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0310S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			3
0311I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0311A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i^2	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0311S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0311E	$K a_i a_A - a_E$	a_i^2	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0312I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0312A	$a_A - a_E / K a_i$	a_E	a_i^2	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0312S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0312E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
0313I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0313A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i^2	$a_E / K a_i$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0313S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0313E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i^2	a_A	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0320I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0320A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0320S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$			5
0321I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0321A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0321S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0321E	$K a_i a_A - a_E$	a_A	a_i^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0322I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0322A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i^2	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0322S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0322E	$K a_i a_A - a_E$	a_i^2	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0323I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0323A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0323S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0323E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_A	a_i^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0330I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0330A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i^2	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
0330S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$			2
0331I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0331A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i^2	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0331S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0331E	$K a_i a_A - a_E$	a_i^2	a_A^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0332I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0332A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	a_i^2	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0332S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0332E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0333I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
0333A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i^2	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
0333S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0333E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i^2	a_A^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1000S	$a_i a_A - a_E / K$	$1/T - 1/\bar{T}$					0
1001S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1001E	$K a_i a_A - a_E$	1	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1002S	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	$1/T - 1/\bar{T}$			2
1002E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	1	$1/T - 1/\bar{T}$			2
1003S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1003E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	1	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1010A	$a_A - a_E / K a_i$	1	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1010S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1011A	$a_A - a_E / K a_i$	1	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1011S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1011E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1012A	$a_A - a_E / K a_i$	a_E	1	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1012S	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1012E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1013A	$a_A - a_E / K a_i$	1	$a_E / K a_i$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1013S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1013E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	1	a_A	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1020A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	1	$1/T - 1/\bar{T}$			2
1020S	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	$1/T - 1/\bar{T}$			2
1021A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1021S	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1021E	$K a_i a_A - a_E$	a_A	1	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1022A	$a_A - a_E / K a_i$	1	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1022S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1022E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1023A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1023S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
1023E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_A	1	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1030A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1030S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1031A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1031S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1031E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_A^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1032A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	1	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1032S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
1032E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1033A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1033S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1033E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	1	a_A^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1100I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1100S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1101I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1101S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1101E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1102I	$a_i - a_E / K a_A$	a_E	1	$a_E / K a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1102S	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1102E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1103I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1103S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1103E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	1	a_i	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1110I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1110A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1110S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1111I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1111A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_i	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1111S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1111E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_i	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1112I	$a_i - a_E / K a_A$	a_E	1	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	1

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
1112A	$a_A - a_E / K a_i$	a_E	1	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1112S	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1112E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	1	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1113I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1113A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_i	$a_E / K a_i$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1113S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1113E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	1	a_i	a_A	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1120I	$a_i - a_E / K a_A$	a_A	1	$a_E / K a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1120A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1120S	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$		3
1121I	$a_i - a_E / K a_A$	a_A	1	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1121A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	1	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1121S	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1121E	$K a_i a_A - a_E$	a_A	1	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1122I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1122A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_i	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1122S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1122E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_i	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1123I	$a_i - a_E / K a_A$	a_A	1	$a_E / K a_A$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1123A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	1	a_i	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1123S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_i	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	6
1123E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_A	1	a_i	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1130I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1130A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	1	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1130S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		3
1131I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1131A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	1	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1131S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1131E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_i	a_A^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1132I	$a_i - a_E / K a_A$	a_E	1	$a_E / K a_A$	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1132A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	1	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$	1

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
1132S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_i	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1132E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	1	a_i	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1133I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1133A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	1	a_i	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1133S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1133E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	1	a_i	a_A^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1200I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	1	$1/T - 1/\bar{T}$			2
1200S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	$1/T - 1/\bar{T}$			2
1201I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1201S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1201E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	1	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1202I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1202S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1202E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1203I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1203S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
1203E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i	1	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1210I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1210A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	1	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1210S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		3
1211I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	1	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1211A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	1	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1211S	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1211E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	1	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1212I	$a_i - a_E / K a_A$	1	a_A	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1212A	$a_A - a_E / K a_i$	1	$a_E / K a_i$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1212S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1212E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_A	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1213I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	1	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1213A	$a_A - a_E / K a_i$	a_i	1	$a_E / K a_i$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1213S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	6

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
1213E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i	1	a_A	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1220I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1220A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1220S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		4
1221I	$a_i - a_E / K a_A$	1	a_E	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1221A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_E	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1221S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_E	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1221E	$K a_i a_A - a_E$	1	$K a_i a_A$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1222I	$a_i - a_E / K a_A$	1	$a_E / K a_A$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1222A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_i	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1222S	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1222E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_i	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1223I	$a_i - a_E / K a_A$	1	a_E^2	$a_E / K a_A$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1223A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_E^2	a_i	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1223S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	8
1223E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	1	$K^2 a_i^2 a_A^2$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1230I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1230A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	1	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1230S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		5
1231I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	1	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1231A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	1	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1231S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1231E	$K a_i a_A - a_E$	a_i	1	a_A^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1232I	$a_i - a_E / K a_A$	1	a_A^2	$a_E / K a_A$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1232A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1232S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1232E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_A^2	a_i	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1233I	$a_i - a_E / K a_A$	$a_E / K a_A$	1	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1233A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_i	1	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1233S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1233E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_i	1	a_A^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$	1

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
1300I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1300S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$			1
1301I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1301S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1301E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_i^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1302I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1302S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
1302E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1303I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1303S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1303E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	1	a_i^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1310I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1310A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_i^2	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1310S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		3
1311I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1311A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_i^2	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1311S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1311E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_i^2	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1312I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1312A	$a_A - a_E / K a_i$	a_E	1	a_i^2	$a_E / K a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1312S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1312E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	1	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1313I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1313A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_i^2	$a_E / K a_i$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1313S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1313E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	1	a_i^2	a_A	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1320I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1320A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1320S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$		5
1321I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1321A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	1	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	n
1321S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1321E	$K a_i a_A - a_E$	a_A	1	a_i^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1322I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1322A	$a_A - a_E / K a_i$	1	a_i^2	$a_E / K a_i$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1322S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1322E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_i^2	a_A	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1323I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1323A	$a_A - a_E / K a_i$	$a_E / K a_i$	1	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1323S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1323E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	a_A	1	a_i^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1330I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1330A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	1	a_i^2	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$		1
1330S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1331I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1331A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	1	a_i^2	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1331S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1331E	$K a_i a_A - a_E$	1	a_i^2	a_A^2	$K a_i a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1332I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_E	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1332A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E	1	a_i^2	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1332S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1332E	$K a_i a_A - a_E$	$K a_i a_A$	1	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1333I	$a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2$	1	$a_E^2 / K^2 a_A^2$	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1333A	$a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2$	1	a_i^2	$a_E^2 / K^2 a_i^2$	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	1
1333S	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1333E	$K^2 a_i^2 a_A^2 - a_E^2$	1	a_i^2	a_A^2	$K^2 a_i^2 a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$	1

7.5.2.3 Valor dels paràmetres ajustats per als models LHHW

A continuació es llisten els valors dels paràmetres obtinguts a l'ajust de les equacions cinètiques corresponents als models LHHW. Els models tabulats són aquells per als que l'ajust ha convergit en menys de 2000 iteracions.

Model	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈	SQP
0001E	0.636931	10402.18							18.403
0002E	0.636931	10402.18							18.403
0003E	0.629003	10301.44							19.390
0010S	0.784657	10480.14							7.609
0011S	0.807146	10323.43	0.547226	-3599.09					7.127
0012S	0.725796	10251.02	0.375013	-1871.07					6.505
0013E	0.040473	21019.16	0.038841	11773.92					7.021
0020S	0.784657	10480.14							7.609
0021S	1.142988	10326.54	1.966006	6306.668					7.102
0021E	30.74662	-18193.9	32465.75	-67149.9					7.608
0022S	0.807146	10323.43	0.547226	-3599.09					7.127
0023E	0.849271	9735.606	271.0632	-22243.6					7.192
0030S	0.886173	10572.42							8.103
0031S	0.686106	10362.49	0.124809	-4378.20					4.804
0032S	0.446426	10136.09	0.286388	-153.883					3.384
0033E	0.031505	20890.98	0.025206	12375.28					6.394
0100S	0.754314	10463.27							14.681
0101S	0.855408	10298.78	1.055301	-1313.24					8.814
0102S	0.811901	10219.17	0.708610	-979.256					9.643
0103S	0.941469	10489.79	1.042079	-286.459					9.481
0103E	0.034295	20839.45	0.024476	12799.56					8.569
0110I	0.168631	16700.14	0.232263	6438.787					6.469
0110A	0.810089	10226.84	7.557321	-5658.02					9.321
0113A	0.806088	10172.26	5.495755	-8249.73	1.993300	2435.363			9.224
0113S	759.3931	-21735.3	32.99144	-16146.7	11.34533	-16961.0			4.705
0120I	0.143323	16945.18	0.024749	13274.14					6.743
0120A	0.768514	10164.83	4.604991	-5614.92					10.319
0122I	0.143727	16885.49	0.024885	13156.02	0.001303	-742.886			6.743
0123A	0.762977	10091.65	3.550819	-7538.78	1.530082	2512.968			10.120
0130I	0.140472	16125.26	0.215223	5919.929					5.921
0130A	0.866392	10445.81	49.91939	-9884.82					10.547

Model	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	SQP
0131I	0.212556	14127.91	0.325065	3936.603	0.228197	1157.232			5.905
0131A	0.878181	10185.83	47.47469	-9034.35	0.131645	-21890.3			9.977
0200S	0.754314	10463.27							14.681
0201S	1.211574	10317.22	0.588502	1881.550					8.909
0202S	0.855408	10298.78	1.055301	-1313.24					8.814
0203S	1.884533	10490.01	0.519606	398.8316					9.561
0203E	0.891752	9514.790	336.8426	-22624.6					7.859
0210I	0.652960	10192.26	2.446706	-6065.55					5.994
0210A	0.096253	15865.87	0.009512	11152.03					8.767
0212I	0.653680	10183.53	2.009154	-4822.28	0.274857	-3978.19			5.985
0213S	10793.32	-39198.0	0.007173	24816.28	0.690977	122.5884			3.442
0220I	0.168631	16700.14	0.232263	6438.787					6.469
0220A	0.810089	10226.84	7.557321	-5658.02					9.321
0223A	0.224635	5485.134	0.197605	-4673.39	1.046085	-13048.9			9.130
0230I	0.528178	10078.66	2.498106	-5726.93					5.244
0231S	411.5160	-11765.0	0.030081	11062.64	0.617326	55.55549			2.980
0232I	0.528944	10067.20	2.080107	-4658.14	0.273785	-3487.42			5.231
0232S	3929.988	-32602.4	0.009654	21432.16	0.325585	-26.3007			3.022
0233S	22.50726	3249.896	0.137691	4125.124	1.110290	367.8989			3.403
0300S	0.875015	10464.58							12.945
0301S	0.844820	10309.08	0.961088	-372.062					11.464
0302S	0.659093	10325.08	0.654166	-241.912					17.194
0303S	0.939411	10504.57	1.116948	-234.136					9.333
0310A	0.764161	10155.61	7.988034	-5632.90					9.916
0310S	3.644998	6560.837	4.316434	-4492.98					5.592
0312S	1943.199	-31890.0	52.98687	-21195.6	210.6799	-44554.8			4.783
0320A	0.683288	10121.74	4.81763	-5522.97					12.079
0320S	5.198102	8197.49	5.236697	-6034.62					5.988
0323A	0.682297	10092.78	4.667945	-6003.84	0.436455	10597.86			12.040
0323S	4.818307	8432.75	4.118345	-6138.17	0.844579	3403.696			5.959
0330I	0.056729	20571.77	0.082341	10177.84					4.736

Model	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	SQP
0330A	0.805081	10162.13	58.35424	-11284.3					12.798
0331A	0.835945	10100.75	38.40614	-7540.95	1.120613	-3306.11			11.179
0332A	0.837403	10117.29	0.699663	-4095.12	44.07758	-8418.12			10.962
0332S	30389.4	-46477.9	40.64696	-18942.6	479.1033	-37856.0			3.347
0333A	0.823215	10088.25	23.50906	-3831.87	2.573743	-3234.31			11.777
0333S	19.25813	-6718.88	27.63704	-17267.5	11.20341	-17547.1			4.709
1000S	0.901073	10560.97							8.026
1001S	0.903905	10505.53	0.090362	-16532.6					8.005
1001E	0.159435	15749.58	0.055664	11376.48					7.889
1002S	0.903934	10504.93	0.045259	-16641.2					8.005
1002E	0.159410	15750.97	0.027988	11571.85					7.891
1003E	0.051552	21008.00	0.054719	11334.69					7.514
1010A	0.855462	10298.89	6.234354	-6060.97					8.812
1010S	0.911748	9628.882	2.036380	3452.254					7.530
1020A	0.855201	10288.35	3.270743	-6206.14					8.927
1020S	1.429138	9438.419	1.666098	4324.443					7.535
1030A	0.939482	10503.51	38.99709	-9755.74					9.331
1100I	0.807172	10324.38	3.236336	-8312.88					7.127
1100S	5.168964	1206.347	0.178776	9683.088					7.959
1102I	0.807492	10320.35	0.145358	-9980.82	3.043868	-7487.27			7.124
1102S	6.443510	2605.501	0.144225	8250.525	0.079723	-9395.66			7.949
1130A	0.988536	11090.72	0.271693	8179.658	42.53040	-8763.06			9.237
1200I	0.806895	10319.07	1.623770	-8559.14					7.134
1200S	10.37915	1007.167	0.089017	9881.144					7.960
1201S	9.243442	2157.326	0.100456	8695.579	0.110648	-9365.38			7.950
1202S	9.166303	2219.085	0.101334	8634.532	0.080104	-9352.10			7.950
1210A	1.630498	13956.36	2.223362	9088.569	15.54682	-1358.68			8.656
1220A	0.881438	10674.29	0.095597	9282.472	3.468116	-5416.67			8.891
1230A	1.015918	11320.66	0.278489	8166.493	45.49320	-8154.09			9.216
1233S	2533.990	-21045.3	0.100587	13538.53	2.547043	-1415.54	2.466566	-1523.45	3.151
1320A	0.870665	10561.32	3.401145	-5573.15	0.080627	13248.14			8.896

7.5.2.4 Error dels paràmetres ajustats per als models LHHW

Els valors dels paràmetres obtinguts a l'ajust de les equacions cinètiques porten associat un cert error. Una forma de quantificar-lo és mitjançant l'error standard, que es calcula segons s'indica a l'apartat 7.4.2.1. A continuació es llista l'error standard associat a cada paràmetre ajustat per a les equacions cinètiques dels models LHHW que han convergit en menys de 2000 iteracions.

Nom	$e(b_1)$	$e(b_2)$	$e(b_3)$	$e(b_4)$	$e(b_5)$	$e(b_6)$	$e(b_7)$	$e(b_8)$
0001E	0.013888	303.6795						
0002E	0.013888	303.6795						
0003E	0.014152	312.4359						
0010S	0.010392	183.8377						
0011S	0.013778	232.0617	0.156680	3654.195				
0012S	0.012071	232.5523	0.045356	1703.365				
0013E	0.002120	697.9837	0.004399	1539.982				
0020S	0.010392	183.8377						
0021S	0.019371	229.7178	0.995675	6414.948				
0021E	1432.553	500609.0	3027014	1000594				
0022S	0.013778	232.0617	0.156680	3654.195				
0023E	0.032118	546.9699	40.58329	2125.022				
0030S	0.012139	190.0646						
0031S	0.009262	178.7211	0.172136	16261.58				
0032S	0.005309	165.9565	0.010440	523.0606				
0033E	0.001526	571.0242	0.003788	1809.253				
0100S	0.014394	265.0952						
0101S	0.016382	268.0062	0.095123	1271.988				
0102S	0.016795	289.6426	0.045932	912.4998				
0103S	0.016877	247.6974	0.112209	1523.582				
0103E	0.001974	610.9830	0.005694	2510.534				
0110I	0.017224	1438.869	0.026085	1582.793				
0110A	0.016255	280.7889	0.439631	820.7234				

Nom	e(b ₁)	e(b ₂)	e(b ₃)	e(b ₄)	e(b ₅)	e(b ₆)	e(b ₇)	e(b ₈)
0113A	0.017478	282.0476	3.313143	3868.547	1.558055	4773.948		
0113S	16540.87	208458.2	360.2385	103935.5	120.98	106763.6		
0120I	0.018491	1783.364	0.006878	3843.315				
0120A	0.016775	305.7039	0.253505	773.9157				
0122I	0.073906	5238.682	0.025542	10485.40	0.267879	1601439		
0123A	0.017529	306.6813	0.934101	2003.405	0.652952	3140.977		
0130I	0.008938	908.0789	0.015748	1044.300				
0130A	0.017061	272.4500	3.958771	1128.744				
0131I	0.546052	10026.11	0.833419	10037.91	1.065134	7441.31		
0131A	0.018038	288.1764	5.442216	1594.326	0.803008	57477.26		
0200S	0.014394	265.0952						
0201S	0.022879	263.6813	0.083753	2010.789				
0202S	0.016382	268.0062	0.095123	1271.988				
0203S	0.033841	247.9732	0.100007	2717.979				
0203E	0.048570	772.0310	63.50585	2617.267				
0210I	0.010513	225.7276	0.195598	1137.288				
0210A	0.004584	674.9662	0.001091	1630.026				
0212I	0.011132	228.6969	3.360329	6977.765	1.048848	15602.31		
0213S	386921.5	377325.1	0.128680	188489.3	0.040935	834.7591		
0220I	0.017224	1438.869	0.026085	1582.793				
0220A	0.016255	280.7889	0.439631	820.7234				
0223A	0.190010	5662.341	0.165601	5683.514	1.27594	5668.97		
0230I	0.008078	214.4965	0.128110	730.8306				
0231S	1972.650	40912.80	0.072818	20269.50	0.012859	295.1225		
0232I	0.008544	217.0868	2.127885	4042.957	0.689687	9845.972		
0232S	73488.84	192891.4	0.090403	96282.05	0.008539	368.2274		
0233S	9.669185	2549.011	0.035369	1281.166	0.031697	386.6466		
0300S	0.015533	245.6257						
0301S	0.018673	308.5678	0.041510	608.3178				
0302S	0.019877	424.6327	0.024696	529.8145				
0303S	0.016556	243.1817	0.134747	1707.763				

Nom	e(b ₁)	e(b ₂)	e(b ₃)	e(b ₄)	e(b ₅)	e(b ₆)	e(b ₇)	e(b ₈)
0310A	0.016209	296.6532	0.397950	700.5845				
0310S	1.042778	2689.418	1.390109	2867.128				
0312S	75172.42	395047.2	1026.085	197265.9	7940.098	407396.8		
0320A	0.016816	345.2519	0.240756	701.5939				
0320S	0.645498	1412.299	1.653180	3437.848				
0323A	0.017407	354.5567	0.608496	1334.715	2.163323	45296.18		
0323S	0.852522	1326.466	2.307545	2900.529	1.488957	15756.91		
0330I	0.023388	5857.720	0.034472	5943.835				
0330A	0.018538	320.1750	4.232351	1009.011				
0331A	0.020231	324.5320	7.535750	2030.855	0.22493	2046.107		
0332A	0.020138	329.7447	0.162067	2733.158	5.913359	1645.834		
0332S	846615.6	279371.1	377.9961	92980.64	8891.718	186384		
0333A	0.019834	321.4176	29.61839	10395.75	0.773661	2547.425		
0333S	215.8981	110078.5	311.1256	109589.2	122.5316	113110.6		
1000S	0.012281	189.1095						
1001S	0.014636	219.2081	0.876811	92398.97				
1001E	0.008496	422.7035	0.049324	6675.575				
1002S	0.014645	219.5532	0.436354	91792.70				
1002E	0.008834	439.4655	0.026210	6850.962				
1003E	0.002867	777.2989	0.005406	1402.252				
1010A	0.016381	268.0291	0.561640	1269.573				
1010S	0.196092	978.5714	1.799261	2893.125				
1020A	0.016693	273.3618	0.323161	1388.863				
1020S	0.481897	1117.470	2.362313	4010.895				
1030A	0.016557	243.3331	4.703005	1703.620				
1100I	0.013786	232.2879	0.924039	3639.417				
1100S	12.17508	19267.71	0.431403	18930.54				
1102I	0.014435	247.3937	2.142054	92778.59	4.270747	10211.42		
1102S	15.76163	18256.12	0.365679	17850.83	0.528152	63987.49		
1130A	0.177826	1301.941	0.797328	18128.47	13.76099	2614.441		
1200I	0.013851	233.2807	0.490599	3840.596				

Nom	$e(b_1)$	$e(b_2)$	$e(b_3)$	$e(b_4)$	$e(b_5)$	$e(b_6)$	$e(b_7)$	$e(b_8)$
1200S	25.43418	19779.15	0.223399	19424.68				
1201S	25.75617	19936.26	0.289619	19449.76	0.770565	67291.13		
1202S	25.12527	19556.04	0.287537	19078.58	0.544269	65672.00		
1210A	2.538704	8245.142	8.336654	13864.41	27.86871	7935.061		
1220A	0.218056	1954.689	0.720449	50508.41	1.675560	4060.095		
1230A	0.212444	1452.974	0.608019	8828.965	18.09099	2741.824		
1233S	86278.14	290694.0	1.735594	141907.6	0.503113	2785.748	0.661586	3859.357
1320A	0.106289	1239.107	0.959100	3084.757	0.791404	85577.18		

7.5.2.5 Valor dels paràmetres ajustats per als models LHHW- Ψ

A continuació es llisten els valors dels paràmetres obtinguts a l'ajust de les equacions cinètiques corresponents als models LHHW- Ψ . Aquests són els ajustos que han convergit en un màxim de 2000 iteracions.

Nom	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	SQP
0001E	0.611076	10114.53	4.343436							17.636
0002E	0.611076	10114.53	4.343436							17.636
0003E	0.605982	10033.86	4.320069							18.662
0010S	0.661786	9749.229	4.768424							5.326
0011S	0.620124	9191.315	0.913553	-260.970	5.018142					3.312
0012S	0.570392	9177.213	0.516623	-1893.23	4.979999					3.143
0013E	0.026511	20206.90	0.027197	13541.02	5.017959					2.992
0020S	0.661786	9749.229	4.768424							5.326
0021S	0.877928	9221.967	0.798711	4044.52	5.017342					3.254
0022S	0.620124	9191.315	0.913553	-2600.97	5.018142					3.312
0023E	0.719987	7689.745	444.3671	-24781.7	5.030152					3.096
0030S	0.655459	9517.634	5.029627							3.417
0031S	0.573895	9479.940	0.368245	-1605.01	4.837498					2.534
0032S	0.405454	9547.786	0.317623	-73.5742	4.624003					2.388

Nom	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈	b ₉	SQP
0100S	0.683960	9961.823	4.574603							13.375
0101S	0.623329	9024.978	1.336491	-1677.27	5.111390					3.781
0102S	0.579750	8846.262	0.865938	-1477.87	5.154600					3.999
0103S	0.673807	9292.165	1.292571	-719.730	5.117002					4.125
0103E	0.021906	19418.02	0.006053	21570.02	5.063712					3.992
0110I	0.098710	15640.87	0.173079	6444.603	4.978690					3.095
0110A	0.580517	8871.955	9.009171	-6108.87	5.144762					3.732
0111S	8.252913	-5958.02	14.10709	-15602.0	11.55215	-16581.6	4.988421			2.900
0112S	12.46963	25001.64	21.56406	16149.41	246.3251	29944.44	4.986803			3.076
0113A	0.579390	8831.011	8.431614	-7100.69	0.841649	9099.659	5.145633			3.661
0113S	13.19834	-68.3388	4.502081	-5387.35	3.138116	-4863.90	4.851139			2.215
0120I	0.081299	15615.86	0.013196	12760.87	4.995035					3.139
0120A	0.538603	8693.716	5.555493	-6148.72	5.192254					4.016
0121S	14.37553	24134.32	199.8421	30430.34	14.80108	13547.56	5.002663			3.028
0122I	0.084437	14842.51	0.014281	11294.18	0.004781	-945.524	5.002306			3.107
0122S	10.34217	-6019.96	101.9295	-31313.0	88.53305	-32585.6	5.007911			3.040
0123A	0.534574	8602.392	4.583841	-7765.57	1.478393	2969.522	5.190648			3.847
0123S	9.383974	4338.357	4.065062	-6905.29	1.903946	-2349.58	4.930967			2.418
0130I	0.090578	15248.52	0.173195	6053.688	4.941096					2.934
0130A	0.622164	9158.635	59.78867	-10693.1	5.117478					5.188
0131A	0.616926	8707.432	47.94482	-8495.31	1.045433	-5353.50	5.183836			3.925
0131S	13.62126	-1502.20	5.072023	-5981.71	2.885687	-5980.98	4.783312			2.152
0132A	0.614712	8632.961	0.654535	-8235.94	54.04903	-9317.90	5.187872			3.802
0132S	17.83931	-479.553	3.259705	-3904.08	4.055161	-7157.53	4.74225			2.085
0133A	0.624124	8895.737	39.88020	-6954.95	2.199167	-5316.43	5.143394			4.561
0133S	608.4777	45783.59	34.83804	18240.31	31.90534	18145.04	4.632043			2.319
0200S	0.683960	9961.823	4.574603							13.375
0201S	0.878852	9069.235	0.410693	2227.876	5.115214					3.780
0202S	0.623329	9024.978	1.336491	-1677.27	5.111390					3.781
0203S	1.345384	9302.505	0.356262	945.3288	5.120406					4.165
0203E	0.831243	6507.175	712.3790	-26927.6	5.064673					3.462

Nom	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈	b ₉	SQP
0210I	0.522933	9171.385	3.115411	-6211.50	4.945328					2.998
0210A	0.059837	14989.21	0.006958	11972.02	5.111771					3.569
0211A	0.061249	14455.94	0.007294	10992.17	0.017473	-13584.8	5.116466			3.495
0211S	13.37177	-5412.69	0.040374	15075.56	0.76693	-626.534	4.947591			2.658
0212I	0.523125	9158.645	2.687732	-4774.30	0.289365	-5947.83	4.947911			2.968
0212S	14.07987	-5993.55	0.038137	15625.32	0.49959	-785.109	4.954258			2.795
0213S	33.52579	356.3110	0.130335	5308.697	0.842441	515.1608	4.692701			2.111
0220I	0.098710	15640.87	0.173079	6444.603	4.978690					3.095
0220A	0.580517	8871.955	9.009171	-6108.87	5.144762					3.732
0221S	15.14007	-5079.40	0.076215	16432.35	0.983364	1680.446	4.986723			2.823
0222S	8.252913	-5958.02	14.10709	-15602.0	11.55215	-16581.6	4.988421			2.900
0223A	0.214976	2057.760	0.263229	-6732.21	1.936764	-14691.3	5.141272			3.597
0223S	49.51408	316.5835	0.283849	4384.282	1.232783	-824.958	4.851535			2.212
0230I	0.436334	9145.309	2.964881	-5863.54	4.88358					2.826
0231S	10.42542	4488.094	0.216170	3557.914	0.712286	200.8097	4.723494			2.023
0232I	0.436311	9123.774	2.568813	-4549.96	0.273887	-5475.02	4.887819			2.785
0232S	12.11776	3739.925	0.194262	3876.749	0.40525	464.9847	4.716796			2.058
0233I	0.444825	9165.781	1.995113	-7738.96	1.26713	1196.201	4.812558			2.568
0233S	6.312958	5997.652	0.327707	3632.967	1.305562	715.3291	4.646343			2.694
0300S	0.740293	9758.004	4.766304							10.726
0301S	0.574423	8808.807	1.090808	-808.350	5.224581					4.443
0302S	0.406621	8174.946	0.756983	-917.843	5.401683					6.109
0303S	0.675363	9307.902	1.425620	-912.294	5.108283					4.064
0310A	0.540183	8715.625	9.404991	-6102.84	5.174119					3.791
0310S	11.63107	-6763.36	18.15254	-16725.6	4.878798					2.572
0312S	9.628141	576.2079	3.813605	-5104.00	4.199311	-8744.61	4.889332			2.316
0320A	0.461274	8408.935	5.879194	-6189.29	5.267949					4.275
0320S	7.411426	2204.810	20.64400	-15988.4	4.934778					2.625
0321S	4.180317	6286.651	5.344305	-8977.74	1.073911	-2057.55	4.959737			2.609
0322A	0.460879	8383.686	5.757310	-5783.08	0.045757	-25402.8	5.271205			4.188
0322S	4.135590	6346.376	5.186803	-8916.90	1.916780	-6209.15	4.960044			2.603

Nom	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈	b ₉	SQP
0323S	3.856741	6801.638	4.184382	-8340.36	1.983500	-1647.28	4.953033			2.479
0330A	0.572502	8841.293	66.82384	-11659.0	5.135156					7.134
0331A	0.571103	8567.472	40.97007	-8080.00	1.493845	-2909.88	5.230565			4.235
0331S	45.91042	36083.01	79.39503	26853.98	30.46094	24715.72	4.848851			2.475
0332A	0.572556	8565.022	1.028562	-4026.65	51.54659	-9324.72	5.232112			4.062
0332S	15.60567	-1439.40	3.119953	-4253.73	4.022064	-7292.64	4.75095			2.040
0333A	0.574551	8713.337	8.958307	5101.333	3.317531	-2578.72	5.18033			5.495
0333S	2.721813	3281.274	4.376398	-7220.16	3.630471	-6094.55	4.854694			2.193
1000S	0.698819	9631.545	4.946237							4.235
1001S	0.672414	9206.990	0.699120	-5159.23	5.060434					3.590
1002S	0.672392	9197.022	0.351927	-5526.68	5.060380					3.591
1003E	0.032654	20319.99	0.040311	12766.99	5.047337					3.253
1010A	0.623335	9025.232	7.896197	-6422.26	5.111543					3.776
1012S	13.30517	-9647.51	22.91800	-19185.0	274.9572	-40086.9	4.988874			3.018
1020A	0.623334	9005.148	4.254826	-6606.92	5.113922					3.910
1020S	27.27635	27937.25	0.025966	-18504.4	4.942652					4.187
1030A	0.675410	9305.859	49.79302	-10432.2	5.108426					4.059
1031A	0.670778	9019.666	47.96228	-9651.08	0.260221	-16129.2	5.138167			3.674
1032A	0.668264	8968.869	0.048985	-31361.2	49.52405	-10090.3	5.145155			3.558
1032S	23.59546	656.4343	3.596931	-3436.20	4.168738	-7287.59	4.700916			2.166
1033A	0.676285	9187.423	47.40805	-9583.50	0.485899	-15210.5	5.115923			3.944
1100I	0.620122	9192.643	5.401042	-7327.83	5.018306					3.311
1103E	0.033151	19889.86	0.097235	-14381.9	0.040723	12221.81	5.045965			3.210
1111I	9.684158	-10046.9	85.97976	-25315.6	16.67951	-19588.0	9.465009	-22824.9	4.987841	2.966
1120I	8.732321	-11931.6	147.7504	-42982.6	106.1590	-27849.1	5.003877			3.014
1120A	0.964450	11432.10	7.824200	-3229.56	0.760689	3689.773	5.138385			3.757
1121I	15.08006	-17520.8	440.5547	-54061.3	105.4386	-32423.7	30.94911	-29147.4	5.003387	3.002
1122I	10.94740	-14171.6	132.4891	-29982.9	232.8456	-47414.0	35.21685	-57445.3	5.004554	3.014
1123A	0.680332	9948.585	2.433298	-9222.00	0.284879	6400.988	1.928641	1171.338	5.111788	3.464
1130I	10.15450	-10565.6	111.5960	-26070.9	19.10543	-20115.9	4.953994			2.800
1132A	0.688658	9420.122	0.139488	-20403.6	0.175639	10921.95	51.98811	-9491.70	5.146326	3.491

Nom	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	SQP
1200I	0.620205	9178.199	2.790642	-7572.35	5.018363					3.332
1210I	134.5239	-22310.1	798.8345	-37875.7	15.86431	-15944.7	4.954935			2.868
1210A	4.880890	-7179.44	44.25059	-33205.6	80.15454	-22555.7	5.119485			3.402
1212I	156.0218	-23566.0	17.09321	-16564.2	906.8967	-38982.4	37.43397	-37561.5	4.954870	2.868
1213S	51.12306	-1049.82	1.655788	4661.843	3.768053	-690.690	3.004611	-333.936	4.727119	2.097
1220I	109.0397	-26007.8	774.0650	-41902.6	132.7112	-35569.0	4.987184			2.968
1220A	4.475179	18834.21	4.926476	10980.52	46.47384	4309.943	5.144746			3.569
1222S	17.77360	-4354.94	460.5482	-46064.7	7006.786	-60032.0	5685.675	-61159.8	4.987175	2.899
1223A	17.83150	-10770.0	9.282243	-8226.83	20.99739	-20147.0	158.8619	-27298.2	5.145128	3.479
1230I	94.66845	-19260.5	640.2010	-34514.4	14.55157	-14426.0	4.897293			2.684
1231A	0.726440	9920.181	0.283153	8602.613	54.56153	-8117.99	0.513571	-8914.71	5.142374	3.562
1232I	125.3701	-21514.3	16.76568	-15532.6	812.8550	-36474.4	47.783	-35064.5	4.897079	2.683
1232A	0.698018	8455.611	52.97170	-10798.4	0.201708	-7019.58	0.247869	-18260.7	5.14942	3.526
1233S	88.26983	-4134.74	0.258594	7004.193	1.452319	-318.856	1.325629	-298.899	4.724482	2.171
1300S	0.934137	7291.004	1.258082	4201.381	5.109108					3.636
1310A	2.474632	129.7070	4.314288	-9356.90	41.91692	-15082.9	5.176828			3.596
1320A	1.007848	11745.74	9.116884	-2440.26	0.859328	3933.995	5.157147			3.648
1323A	0.670388	9856.205	2.605421	-8871.01	0.266675	7227.439	1.893377	1547.315	5.113056	3.453
1331A	0.691712	9502.392	0.179854	12050.64	50.72460	-8814.97	0.384543	-11605.0	5.140716	3.580
1332A	0.675689	8741.596	0.176344	-19825.9	0.097747	-12198.1	50.38764	-10425.4	5.14928	3.535

7.5.2.6 Error dels paràmetres ajustats per als models LHHW- Ψ

Anàlogament a com s'ha procedit en l'ajust dels models LHHW, a continuació es llista l'error standard dels paràmetres obtinguts a l'ajust de les equacions cinètiques associades als models LHHW- Ψ que han convergit en menys de 2000 iteracions.

Nom	e(b ₁)	e(b ₂)	e(b ₃)	e(b ₄)	e(b ₅)	e(b ₆)	e(b ₇)	e(b ₈)	e(b ₉)
0001E	0.033121	375.4732	0.256176						
0002E	0.033121	375.4732	0.256176						
0003E	0.032781	391.5096	0.272307						
0010S	0.028051	176.2192	0.087228						
0011S	0.024939	185.8754	0.082069	1099.028	0.064384				
0012S	0.021938	186.1308	0.033749	804.654	0.065207				
0013E	0.001524	319.481	0.00284	1090.978	0.058819				
0020S	0.028051	176.2192	0.087228						
0021S	0.034743	178.7335	0.118247	1827.628	0.06287				
0022S	0.024939	185.8754	0.082069	1099.028	0.064384				
0023E	0.034422	598.3321	61.55517	1652.207	0.059901				
0030S	0.025473	134.719	0.056383						
0031S	0.017763	158.927	0.04634	1560.168	0.062843				
0032S	0.010125	162.6128	0.0103	394.2931	0.0728				
0100S	0.041847	302.152	0.174872						
0101S	0.027857	198.1893	0.067694	646.8732	0.063422				
0102S	0.027057	208.9716	0.035657	521.0358	0.063414				
0103S	0.031452	178.2703	0.071294	745.3779	0.063455				
0103E	0.001317	309.8576	0.00772	11404.54	0.065265				
0110I	0.007744	636.1726	0.010306	738.819	0.064372				
0110A	0.025906	199.095	0.32562	462.5154	0.060943				
0111S	29.79699	34536.39	51.58662	34014.8	41.62556	34553.32	0.062845		
0112S	105.3299	73494.52	183.1979	72824.3	4164.681	146527.1	0.066574		
0113A	0.02595	202.7932	1.240534	1392.821	1.96662	20102.99	0.061156		
0113S	18.05367	7671.594	3.411315	3489.603	1.798056	4320.955	0.059728		
0120I	0.006392	661.6377	0.001585	1512.818	0.063124				
0120A	0.025377	211.7384	0.195959	445.2407	0.061464				
0121S	112.0393	67329.88	3134.294	133384.2	115.4414	67049.17	0.063383		
0122I	0.017227	1980.071	0.005699	3953.418	0.022098	29667.8	0.064283		
0122S	40.8333	38159.03	814.8673	75219.75	701.6806	75944.41	0.063396		
0123A	0.024959	211.4441	0.55201	959.5838	0.445833	2309.029	0.060819		

Nom	e(b ₁)	e(b ₂)	e(b ₃)	e(b ₄)	e(b ₅)	e(b ₆)	e(b ₇)	e(b ₈)	e(b ₉)
0123S	4.245079	2566.44	2.44693	2225.346	0.228979	1777.683	0.056077		
0130I	0.006013	477.1071	0.008074	576.4249	0.064783				
0130A	0.032645	210.2291	3.09639	703.3628	0.071143				
0131A	0.029316	205.295	4.709298	1023.071	0.198674	1733.377	0.062336		
0131S	19.97079	8662.843	3.98215	4059.537	2.067241	4311.497	0.074433		
0132A	0.028889	205.8231	0.165498	2503.641	3.493818	813.7113	0.061291		
0132S	17.22743	4223.149	1.215373	1275.061	2.580211	2775.087	0.08203		
0133A	0.031350	210.104	13.75854	2747.033	0.72675	2509.243	0.068157		
0133S	8467.148	123796.6	242.9207	61665.69	221.7383	61922.89	0.069464		
0200S	0.041847	302.152	0.174872						
0201S	0.039218	190.0682	0.030522	964.5124	0.062448				
0202S	0.027857	198.1893	0.067694	646.8732	0.063422				
0203S	0.063270	176.5095	0.033609	1271.153	0.063571				
0203E	0.070442	1030.715	166.6284	2384.176	0.062672				
0210I	0.019287	183.5798	0.161072	632.81	0.065756				
0210A	0.003595	354.3432	0.00048	898.5351	0.060253				
0211A	0.005887	1100.769	0.001264	2194.812	0.162712	82277.4	0.061178		
0211S	40.15158	28155.58	0.122959	27673.2	0.039752	576.6598	0.062362		
0212I	0.019607	185.2222	2.062961	4505.363	0.803398	14838.07	0.066231		
0212S	47.36881	31908.66	0.129989	31405.58	0.035752	790.3024	0.064514		
0213S	34.06718	5269.626	0.074382	2359.141	0.069063	558.6697	0.075526		
0220I	0.007744	636.1726	0.010306	738.819	0.064372				
0220A	0.025906	199.095	0.32562	462.5154	0.060943				
0221S	49.22608	30573.41	0.245149	30864.42	0.117716	1381.637	0.061452		
0222S	29.79699	34536.39	51.58662	34014.8	41.62556	34553.32	0.062845		
0223A	0.15918	5303.684	0.194252	5309.976	1.70484	5137.669	0.060777		
0223S	64.61152	7181.514	0.116869	4865.254	0.456686	2324.285	0.059604		
0230I	0.015122	181.3845	0.116544	474.3476	0.067721				
0231S	3.171091	1267.278	0.04488	650.7271	0.026472	258.429	0.081294		
0232I	0.015382	182.7003	1.472204	3242.869	0.579542	11008.98	0.068068		
0232S	4.902814	1701.861	0.051357	792.1049	0.027759	352.5329	0.084488		

Nom	e(b ₁)	e(b ₂)	e(b ₃)	e(b ₄)	e(b ₅)	e(b ₆)	e(b ₇)	e(b ₈)	e(b ₉)
0233I	0.014204	177.4517	0.330422	1354.368	0.175736	1204.819	0.071475		
0233S	1.415897	882.4469	0.06624	542.3153	0.073862	382.4624	0.106052		
0300S	0.046806	257.7514	0.13148						
0301S	0.028865	209.7036	0.028305	339.8649	0.061894				
0302S	0.025029	265.7982	0.017341	293.9454	0.063683				
0303S	0.031095	177.0134	0.092324	880.4799	0.063115				
0310A	0.024360	203.896	0.296374	401.9545	0.059625				
0310S	23.21606	20184.0	36.64701	20019.93	0.055846				
0312S	9.486852	5394.218	2.126028	2435.433	3.489909	5456.203	0.068265		
0320A	0.022716	223.8754	0.184864	394.0538	0.059362				
0320S	2.646288	3396.915	15.95129	6682.449	0.055965				
0321S	1.879635	3301.944	6.601709	5325.579	0.276861	2559.135	0.069569		
0322A	0.022874	226.4102	0.354375	820.3244	0.900183	184354	0.059954		
0322S	1.579409	2830.409	5.498074	4564.962	0.713718	4181.677	0.06689		
0323S	0.491554	1115.793	1.625329	2038.396	0.220991	1528.292	0.055467		
0330A	0.035503	257.9862	3.452469	687.4704	0.082258				
0331A	0.028515	222.2889	5.234935	1385.395	0.128656	908.6197	0.062174		
0331S	1315.794	270541.9	2277.191	270154.4	871.3478	270892.1	0.064341		
0332A	0.028030	224.4163	0.110811	1281.477	3.84255	952.8123	0.06107		
0332S	12.12222	3615.26	0.932144	1109.44	1.923326	2406.53	0.077633		
0333A	0.032111	239.8342	35.06357	39306.87	0.358425	1261.397	0.072103		
0333S	1.581055	4218.957	2.848594	3811.672	1.822246	4539.536	0.058152		
1000S	0.029426	152.1955	0.067858						
1001S	0.028790	183.5565	0.151209	2350.821	0.064683				
1002S	0.028830	184.7898	0.080418	2475.789	0.064891				
1003E	0.002027	382.778	0.003213	951.0073	0.061026				
1010A	0.027841	198.098	0.3995	645.5763	0.063381				
1012S	72.96737	55464.4	126.503	55049.83	3029.089	110327.4	0.064531		
1020A	0.028469	204.7384	0.240881	715.2884	0.064953				
1020S	386.3988	126258	0.369167	125743	0.069367				
1030A	0.031077	177.1005	3.221924	878.8004	0.063071				

Nom	e(b ₁)	e(b ₂)	e(b ₃)	e(b ₄)	e(b ₅)	e(b ₆)	e(b ₇)	e(b ₈)	e(b ₉)
1031A	0.030427	196.761	4.216471	1168.347	0.495582	17389.69	0.062223		
1032A	0.030022	196.7003	0.508329	99188.17	3.323386	981.0086	0.061051		
1032S	38.51692	6552.404	2.249908	1961.457	5.217308	3705.77	0.083865		
1033A	0.031258	193.1721	7.831372	1942.14	1.747721	31471.81	0.064106		
1100I	0.024937	185.8675	0.484222	1094.792	0.064372				
1103E	0.002489	738.5598	0.885479	76902.23	0.003308	1084.637	0.061862		
1111I	59.38010	61243.51	533.4591	60048	102.9502	60755.92	65.06864	65772.45	0.064378
1120I	60.90091	72181.85	2069.612	143653.5	743.2395	71839.04	0.062519		
1120A	0.826872	3074.616	8.555813	3570.655	0.967682	1629.098	0.073831		
1121I	217.4874	153095	12733.61	305404.2	1532.195	148568.7	449.6152	154780.4	0.063039
1122I	122.6028	116679.4	1492.286	115955.4	5232.398	232422.8	955.5231	339333	0.063962
1123A	0.203654	1764.129	2.505196	6851.674	0.625085	10525.62	0.406565	2427.381	0.065012
1130I	54.49447	54507.53	600.3891	54291.87	103.125	54130.72	0.063981		
1132A	0.075892	898.6514	0.471152	31822.66	0.614631	26585.82	8.018602	1725.188	0.061234
1200I	0.025063	188.5397	0.269434	1171.818	0.064894				
1210I	1051.241	74629.79	6251.353	74474.57	62.3546	37066.44	0.064927		
1210A	18.62947	37537.15	341.5612	74153.72	308.5965	37175.99	0.05952		
1212I	1430.755	87504.47	78.80681	43470.55	8354.437	86881.25	625.6229	115669.9	0.065693
1213S	89.09903	9028.323	2.949541	14077.28	2.438022	6832.35	2.225108	7917.709	0.084115
1220I	1061.767	96563.31	7555.263	96284.66	1297.391	96133.07	0.063655		
1220A	18.30649	22142.53	21.85759	20342.18	198.6207	21524.96	0.0613		
1222S	294.1396	157984.2	122873.6	2867244	1759624	2720814	1428786	2719290	0.068922
1223A	107.9895	49007.81	27.72228	23671.76	129.634	48059.84	981.6144	48236.6	0.060519
1230I	602.5411	58932.52	4084.553	58718.83	46.68064	29201.39	0.066706		
1231A	0.141651	1344.533	0.533456	6866.017	14.09784	2662.253	0.764703	12645.75	0.062323
1232I	981.5035	73379.3	66.06117	36405.97	6390.469	72835.51	453.4053	80563.62	0.067456
1232A	0.127826	1330.171	14.59798	1667.739	0.600815	11718.73	0.5919	16369.56	0.062053
1233S	237.8535	15852.65	0.381942	7175.766	0.187166	1399.891	0.337936	2685.983	0.085695
1300S	0.054949	609.9044	0.128538	989.9986	0.060023				
1310A	4.451820	14026.06	8.308407	13114.22	77.80137	13636.41	0.05959		
1320A	0.397162	1618.218	4.935368	1879.868	0.462907	958.9156	0.067974		

Nom	e(b ₁)	e(b ₂)	e(b ₃)	e(b ₄)	e(b ₅)	e(b ₆)	e(b ₇)	e(b ₈)	e(b ₉)
1323A	0.113203	1087.3	2.290465	5915.447	0.40423	8256.33	0.318465	2268.141	0.064522
1331A	0.054186	615.29	0.423938	19126.5	6.210079	1690.323	0.543565	12682.28	0.062319
1332A	0.053724	843.6111	0.450776	21687.4	0.796037	63359.43	6.438896	1413.809	0.062987

7.5.3 MODELS LHHW- $\Psi(-1)$

Segons s'indica a l'apartat 4.3.6, basant-se en els models LHHW- Ψ hom pot considerar que en l'equació cinètica la contribució d'una de les espècies en el terme d'adsorció és menyspreable en front de l'adsorció dels altres compostos. Així, per als tipus d'adsorció estudiats i amb les consideracions indicades en aquell apartat respecte l'etapa limitant de la reacció, s'hi generen un conjunt de 162 noves equacions cinètiques per transformació de les equacions originals. Com que provenen de simplificacions d'equacions cinètiques més complexes, varis mecanismes originen la mateixa equació cinètica. Aquest és el cas dels següents models:

- a) 0311SE, 0313SE
- b) 0321SE, 0322SE, 0323SE

La nomenclatura d'aquests models s'explica a l'apartat 7.5.1. El valor de la fórmula es refereix a les funcions base $f(x_1..x_5, k_1..k_4)$ indicades a l'apartat 4.3.2.5. Les equacions que han estat ajustades inclouen el factor Ψ , que és funció de les característiques de la mescla de reacció i de la resina (cf. apartat 4.3.5.1). Per tant, les equacions són de la forma

$$\eta = \Psi f(x_1 .. x_5, k_1 .. k_4)$$

7.5.3.1 Factors de les equacions cinètiques

La relació existent entre els factors k_i ($i=1\div 4$) de l'equació cinètica i les constants cinètica i d'equilibri d'adsorció de les diferents espècies químiques per a cada model LHHW- $\Psi(-1)$ és la indicada en la següent taula.

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3
0111SI	100			$k_S K_I \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A	
0111SA	100			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I	
0111SE	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	
0112SI	400			$k_S K_I \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A^2	
0112SA	400			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I^2	
0112SE	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	
0113SI	100			$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^2$	K_E / K_A	
0113SA	100			$k_S K_A^2 \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I	
0113SE	101	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	
0121SI	401	1		$k_S K_I \hat{c}_T / K_E$	K_A / K_E^2	
0121SA	100			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I	
0121SE	401	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	
0122SI	1000			$k_S K_I \hat{c}_T / 2 \cdot 2^{1/2} K_A^{1/2}$	K_E / K_A	
0122SA	400			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I^2	
0122SE	401	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	
0123SI	401	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_E^2$	K_A / K_E^2	
0123SA	100			$k_S K_A^2 \hat{c}_T / K_I^4$	K_E / K_I	
0123SE	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	
0131SI	100			$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^2$	K_E / K_A	
0131SA	100			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I	
0131SE	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	
0132SI	400			$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^3$	K_E / K_A^2	
0132SA	400			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I^2	
0132SE	101	1		$k_S \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	
0133SI	100			$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^2$	K_E / K_A	
0133SA	100			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I	
0133SE	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	
0211SI	100			$k_S K_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_E / K_A	

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3
0211SA	401	1		$k_S K_A \hat{c}_T / K_E$	K_I / K_E^2	
0211SE	401	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	
0212SI	400			$k_S K_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_E / K_A^2	
0212SA	1000			$k_S K_A \hat{c}_T / 2 \cdot 2^{1/2} K_I^{1/2}$	K_E / K_I	
0212SE	401	1		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	
0213SI	100			$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^4$	K_E / K_A	
0213SA	401	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_E^2$	K_I / K_E^2	
0213SE	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	
0221SI	401	1		$k_S K_I \hat{c}_T / K_E^2$	K_A / K_E^2	
0221SA	401	1		$k_S K_A \hat{c}_T / K_E^2$	K_I / K_E^2	
0221SE	101	1		$k_S \hat{c}_T / 4$	K_A / K_I	
0222SI	100			$k_S K_I \hat{c}_T / 4 K_A$	K_E / K_A	
0222SA	100			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I	
0222SE	101	1		$k_S \hat{c}_T / 4$	K_A / K_I	
0223SI	401	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_E^4$	K_A / K_E^2	
0223SA	401	2		$k_S K_A^2 \hat{c}_T / K_E^4$	K_I / K_E^2	
0223SE	101	2		$k_S \hat{c}_T / 16$	K_A / K_I	
0231SI	100			$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^4$	K_E / K_A	
0231SA	401	2		$k_S K_A \hat{c}_T / K_E$	K_I / K_E^2	
0231SE	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	
0232SI	400			$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^4$	K_E / K_A^2	
0232SA	1000			$k_S K_A \hat{c}_T / 4 \cdot 2^{1/2} K_I^{1/2}$	K_E / K_I	
0232SE	400			$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^4$	K_I / K_A^2	
0233SI	100			$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^4$	K_E / K_A	
0233SA	401	2		$k_S K_A \hat{c}_T / K_E$	K_I / K_E^2	
0233SE	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_I / K_A^2	
0311SI	100			$k_S K_I \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A	
0311SA	100			$k_S K_A^2 \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I	

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3
0311SE	101	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	
0312SI	400			$k_S K_I \hat{c}_T / K_A^2$	K_E / K_A^2	
0312SA	400			$k_S K_A^2 \hat{c}_T / K_I^3$	K_E / K_I^2	
0312SE	101	2		$k_S \hat{c}_T / K_I$	K_A / K_I	
0313SI	100			$k_S K_I \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A	
0313SA	100			$k_S K_A^2 \hat{c}_T / K_I^2$	K_E / K_I	
0313SE	101	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	
0321SI	401	2		$k_S K_I \hat{c}_T / K_E$	K_A / K_E^2	
0321SA	100			$k_S K_I^2 \hat{c}_T / K_A^4$	K_E / K_I	
0321SE	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	
0322SI	1000			$k_S K_I \hat{c}_T / 4 \cdot 2^{1/2} K_A^{1/2}$	K_E / K_A	
0322SA	400			$k_S K_A^2 \hat{c}_T / K_I^4$	K_E / K_I^2	
0322SE	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	
0323SI	401	2		$k_S K_I \hat{c}_T / K_E$	K_A / K_E^2	
0323SA	100			$k_S K_A^2 \hat{c}_T / K_I^4$	K_E / K_I	
0323SE	401	2		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I^2	
0331SI	100			$k_S K_I \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A	
0331SA	100			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I	
0331SE	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	
0332SI	400			$k_S K_I \hat{c}_T / K_A^3$	K_E / K_A^2	
0332SA	400			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I^3$	K_E / K_I^2	
0332SE	101	1		$k_S \hat{c}_T / K_I^2$	K_A / K_I	
0333SI	100			$k_S K_I \hat{c}_T / K_A$	K_E / K_A	
0333SA	100			$k_S K_A \hat{c}_T / K_I$	K_E / K_I	
0333SE	101	1		$k_S \hat{c}_T$	K_A / K_I	
1111SI	201	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1111SA	201	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1111SE	202	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3
1112SI	502	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1112SA	502	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1112SE	202	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1113SI	201	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E
1113SA	201	2		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I	K_E
1113SE	202	2	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1121SI	501	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1121SA	201	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1121SE	503	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I
1122SI	701	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1122SA	502	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1122SE	503	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I
1123SI	501	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E
1123SA	201	2		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I	K_E
1123SE	503	2	2	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I
1131SI	201	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E
1131SA	201	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1131SE	202	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1132SI	502	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E
1132SA	502	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1132SE	202	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1133SI	201	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E
1133SA	201	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1133SE	202	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1211SI	201	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1211SA	501	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1211SE	503	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1212SI	502	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3
1212SA	701	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1212SE	503	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1213SI	201	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E
1213SA	501	2		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I	K_E
1213SE	503	2	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1221SI	501	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1221SA	501	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1221SE	702	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1222SI	701	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1222SA	701	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1222SE	702	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1223SI	501	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E
1223SA	501	2		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I	K_E
1223SE	702	2	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1231SI	201	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E
1231SA	501	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1231SE	503	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1232SI	502	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E
1232SA	701	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1232SE	503	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1233SI	201	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A	K_E
1233SA	501	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1233SE	503	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1311SI	201	2		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1311SA	201	1		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I	K_E
1311SE	202	1	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1312SI	502	2		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1312SA	502	1		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I	K_E

Nom	Fórm	p	q	k_1	k_2	k_3
1312SE	202	1	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1313SI	201	2		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1313SA	201	1		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I	K_E
1313SE	202	1	2	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1321SI	501	2		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1321SA	201	1		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I	K_E
1321SE	503	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I
1322SI	701	2		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1322SA	502	1		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I	K_E
1322SE	503	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I
1323SI	501	2		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1323SA	201	1		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I	K_E
1323SE	503	2	1	$k_S \hat{c}_T$	K_A	K_I
1331SI	201	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1331SA	201	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1331SE	202	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1332SI	502	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1332SA	502	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1332SE	202	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A
1333SI	201	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A	K_E
1333SA	201	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I	K_E
1333SE	202	1	1	$k_S \hat{c}_T$	K_I	K_A

7.5.3.2 Variables independents i exponent del terme d'adsorció

Per a les equacions cinètiques originades dels models LHHW- $\Psi(-1)$ a continuació s'indica la correspondència entre les variables independents x_i ($i = 1 \div 5$) i l'activitat dels compostos (a_I , a_A , a_E), la constant d'equilibri de la reacció (K) i la temperatura (T), així com

l'exponent del terme d'adsorció (n). La significació del nom dels models respecte el mecanisme de la reacció s'explica a l'apartat 7.5.1. El tipus de funció en què s'emmarquen les variables independents per a cada model es llista a l'apartat 4.3.2.5.

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	n
0111SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0111SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0111SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0112SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0112SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0112SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0113SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0113SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0113SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0121SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0121SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0121SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0122SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0122SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0122SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0123SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		6
0123SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		6
0123SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$		6
0131SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0131SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0131SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0132SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0132SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0132SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0133SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0133SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		3

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	n
0133SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		3
0211SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		3
0211SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		3
0211SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		3
0212SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	a_A	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		3
0212SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		3
0212SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		3
0213SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		6
0213SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		6
0213SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		6
0221SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		4
0221SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		4
0221SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		4
0222SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		2
0222SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		2
0222SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	a_A	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		2
0223SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		8
0223SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		8
0223SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		8
0231SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A^2	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		5
0231SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		5
0231SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		5
0232SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_A^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		5
0232SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		5
0232SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		5
0233SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A^2	a_E^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		5
0233SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_E^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		5
0233SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	a_A^2	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		5
0311SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		3
0311SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_E	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		3
0311SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$		3

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	n
0312SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0312SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0312SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0313SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0313SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0313SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		3
0321SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0321SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0321SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0322SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0322SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0322SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0323SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0323SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0323SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$		5
0331SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0331SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0331SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0332SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0332SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0332SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		4
0333SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0333SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
0333SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$		2
1111SI	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1111SA	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1111SE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1112SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1112SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1112SE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1113SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	n
1113SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_E^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	4
1113SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_A	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	4
1121SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	a_E	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1121SA	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_E	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1121SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	a_i	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1122SI	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	a_E	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1122SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	a_i	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1122SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	a_i	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1123SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_E^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	6
1123SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_E^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	6
1123SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_i	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	6
1131SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	a_E	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1131SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_E	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1131SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_A^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1132SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_A^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	4
1132SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_i	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	4
1132SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_A^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	4
1133SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	a_E^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1133SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_E^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1133SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_A^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1211SI	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	a_E	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1211SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	a_E	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1211SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	a_A	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1212SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	a_A	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1212SA	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_E	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1212SE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	a_A	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	3
1213SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	a_E^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	6
1213SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_E^2	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	6
1213SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_A	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	6
1221SI	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	a_E	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	4
1221SA	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	a_E	$1/\bar{\pi} - 1/\bar{\Gamma}$	4

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	n
1221SE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1222SI	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1222SA	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1222SE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1223SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	8
1223SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	8
1223SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	8
1231SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1231SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1231SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1232SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1232SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1232SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1233SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1233SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1233SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1311SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1311SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1311SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1312SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1312SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1312SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1313SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1313SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1313SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1321SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1321SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1321SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1322SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1322SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1322SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5

Nom	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	n
1323SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1323SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1323SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1331SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1331SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1331SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1332SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1332SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1332SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1333SI	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1333SA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1333SE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2

7.5.3.3 Valor dels paràmetres ajustats per als models LHHW- $\Psi(-1)$

En l'ajust de les equacions associades als models LHHW- $\Psi(-1)$, el mètode d'optimització ha convergit per a 75 models dels 162 inicials en menys de 2000 iteracions. El conjunt de valors de paràmetres que minimitzen la funció objectiu per a cada equació es llista a continuació. La nomenclatura dels models s'explica a l'apartat 7.5.1 i la forma de l'equació cinètica corresponent s'indica als apartats 7.5.3.1 i 7.5.3.2.

Nom	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	SQP
0111SI	0.572433	9205.082	0.793266	-1419.89	4.975147			3.031
0111SA	0.575582	8874.755	1.229225	-933.08	5.164645			4.042
0112SI	0.570392	9177.213	0.516623	-1893.23	4.979999			3.143
0112SA	0.57975	8846.262	0.865938	-1477.87	5.154605			3.999
0113SI	0.577554	9560.478	0.563354	-681.989	4.81438			2.440
0113SA	0.559075	9079.969	1.596552	-317.031	5.172387			6.756
0121SI	0.973938	10731.44	0.94173	3018.297	4.995152			3.100
0121SA	0.529356	8717.333	1.191795	-661.781	5.219134			4.361
0122SI	0.595795	9200.098	0.835431	-1859.07	4.996995			3.165

Nom	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	SQP
0122SA	0.534774	8692.817	0.830879	-1062.89	5.206197			4.262
0123SI	13.67976	17654.72	7.789515	8116.681	4.903439			2.708
0123SA	0.442551	8678.555	1.730741	-534.309	5.270089			11.894
0123SE	213.8744	-16444.1	117.4422	-26482.3	4.882125			2.579
0131SI	0.486438	9513.422	0.531959	-244.247	4.723623			2.373
0131SA	0.619621	8936.722	0.881627	-774.912	5.202281			4.451
0132SI	0.405454	9547.786	0.317623	-73.5742	4.624003			2.388
0132SA	0.574427	8765.441	0.599775	-890.281	5.236528			4.483
0133SI	0.49519	9685.335	0.895366	268.6016	4.610307			2.428
0133SA	0.618001	9198.06	1.491255	-380.266	5.138068			5.072
0211SI	0.52843	9212.564	0.748427	-911.171	4.929107			2.801
0211SA	0.671641	9790.204	0.44784	1599.197	5.142955			3.926
0212SI	0.525411	9186.503	0.48362	-1214.08	4.938558			2.926
0212SA	0.599275	8951.821	1.265751	-1190.92	5.13787			3.904
0213SI	0.496781	9675.136	0.761677	226.7943	4.604456			2.423
0213SA	0.492324	9484.367	0.282638	252.826	5.14087			5.147
0221SI	1.189249	11572.2	1.036462	2348.832	4.972061			2.961
0221SA	0.537353	10162.88	0.469293	1252.734	5.170934			4.087
0222SI	0.572433	9205.082	0.793266	-1419.89	4.975147			3.031
0222SA	0.575582	8874.755	1.229225	-933.08	5.164645			4.042
0223SI	7.930398	12406.19	1.852359	1425.098	4.814105			2.437
0223SA	0.143886	9245.166	0.254711	48.06558	5.175743			6.964
0231SI	0.344583	9634.946	0.642535	215.8913	4.446327			2.691
0231SA	1.434866	9784.402	0.879712	1533.504	5.185781			4.491
0232SI	0.338907	9589.684	0.344417	73.17992	4.503492			2.525
0232SA	0.64549	9017.267	0.833424	-985.092	5.177008			4.302
0232SE	28560.59	46814.87	48.4475	14843.27	4.527331			18.108
0233SI	0.339549	10075.35	1.0772	657.1431	4.008014			4.111
0233SA	0.851931	9511.094	0.30848	486.3946	5.128915			4.548
0311SA	0.480185	8497.935	1.176472	-589.344	5.324704			5.333
0311SE	11.63107	-6763.36	18.15254	-16725.6	4.878798			2.572

Nom	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	SQP
0312SI	0.573883	9474.586	0.185747	-1713.93	4.837564			2.537
0312SA	0.406621	8174.946	0.756983	-917.843	5.401683			6.109
0313SA	0.457736	8436.322	2.115905	-1340.7	5.23449			12.311
0313SE	11.63107	-6763.36	18.15254	-16725.6	4.878798			2.572
0321SA	0.31793	7912.505	1.245447	-406.537	5.541369			8.025
0321SE	7.411426	2204.81	20.644	-15988.4	4.934778			2.625
0322SA	0.331678	7914.82	0.781618	-767.718	5.50667			7.407
0322SE	7.411426	2204.81	20.644	-15988.4	4.934778			2.625
0323SA	0.289293	6866.393	2.386263	-2039.64	5.404588			25.242
0323SE	7.411426	2204.81	20.644	-15988.4	4.934778			2.625
0331SI	0.573895	9479.94	0.368245	-1605.01	4.837498			2.534
0331SA	0.574423	8808.807	1.090808	-808.35	5.224581			4.443
0331SE	2.32487	4805.962	3.104446	-5696.42	4.989794			2.797
0332SI	0.405454	9547.786	0.317623	-73.5742	4.624003			2.388
0332SA	0.406621	8174.946	0.756983	-917.843	5.401683			6.109
0333SI	0.577115	9571.447	0.654385	-551.258	4.814624			2.442
0333SA	0.562779	9030.771	1.869054	-759.955	5.156479			6.991
1112SI	13.30517	-9647.51	22.918	-19185	274.9572	-40086.9	4.988874	3.018
1131SI	71.30142	-10349.5	11.94704	-10158.3	6.294004	-10837.1	4.753193	2.202
1132SI	23.59546	656.4343	3.596931	-3436.2	4.168738	-7287.59	4.700916	2.166
1132SE	723.7951	-25080.3	0.059325	17627.51	1.08352	321.9697	4.865363	2.574
1133SA	1.959913	7809.441	1.079314	2899.331	1.148813	3107.656	5.117958	3.560
1212SI	316.3386	-26151.4	24.31133	-17854.3	288.5741	-36847.5	4.949461	2.791
1213SA	6.335618	7490.631	0.638862	3274.376	0.806518	2543.224	5.119411	3.600
1213SE	2808.297	-28518	0.04725	19441.01	1.209995	358.0515	4.869014	2.577
1221SI	869.9138	-35653.7	747.5759	-45185.7	26.84351	-23818.6	4.98138	2.833
1222SI	469.9817	-29833.2	403.8757	-39376.4	321.5461	-40781.2	4.984183	2.902
1223SI	175760.1	-48294.9	273.0637	-29122.3	12.21953	-15537.6	4.831302	2.287
1232SI	13.91122	3706.154	2.123762	-2107.88	1.631061	-4585.72	4.686189	2.152
1233SI	5.709474	6507.833	1.462404	-1669.83	1.248878	-2796.38	4.683581	2.244
1233SA	4.438973	7165.354	0.810975	3678.906	0.958686	2504.362	5.11995	3.624

Nom	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	SQP
1312SI	918.0321	-31456.3	39.72979	-20627	293.8501	-43063.6	4.852973	2.401
1312SE	28.16743	-4412.55	0.140501	13852.05	1.994411	-545.347	4.87793	2.565
1332SI	23.59546	656.4343	3.596931	-3436.2	4.168738	-7287.59	4.700916	2.166
1332SE	29.39654	-4988.05	0.085148	14904.31	1.053095	-144.844	4.871836	2.567

7.5.3.4 Error dels paràmetres ajustats per als models LHHW- $\Psi(-1)$

A la taula següent es llista el valor de l'error standard dels paràmetres de les equacions cinètiques associades als models LHHW- $\Psi(-1)$ que han convergit en menys de 2000 iteracions.

Nom	$e(b_1)$	$e(b_2)$	$e(b_3)$	$e(b_4)$	$e(b_5)$	$e(b_6)$	$e(b_7)$
0111SI	0.021357	177.7466	0.040938	645.617	0.06304		
0111SA	0.027087	202.2307	0.03484	365.0428	0.062621		
0112SI	0.021938	186.1308	0.033749	804.654	0.065207		
0112SA	0.027057	208.9716	0.035657	521.0358	0.063414		
0113SI	0.0169	140.3758	0.061904	1458.774	0.059094		
0113SA	0.035122	240.5939	0.047542	404.359	0.079861		
0121SI	0.072101	606.9723	0.104794	1395.284	0.062171		
0121SA	0.026371	208.8855	0.024168	261.8656	0.062293		
0122SI	0.023072	181.6355	0.05472	814.0992	0.063625		
0122SA	0.026183	214.3347	0.024094	368.2584	0.062677		
0123SI	19.55936	16228.99	11.09592	16274.47	0.05869		
0123SA	0.04013	341.8815	0.048571	380.3667	0.102786		
0123SE	745.0303	32246.18	413.4185	31963.9	0.055681		
0131SI	0.013205	157.3615	0.022677	530.9491	0.065969		
0131SA	0.031195	206.0876	0.026183	387.5426	0.063686		
0132SI	0.010125	162.6128	0.0103	394.2931	0.0728		
0132SA	0.029204	213.7253	0.016872	364.4602	0.062205		
0133SI	0.012015	144.6956	0.040756	602.7664	0.068087		

Nom	$e(b_1)$	$e(b_2)$	$e(b_3)$	$e(b_4)$	$e(b_5)$	$e(b_6)$	$e(b_7)$
0133SA	0.032605	202.7069	0.052591	477.6763	0.069917		
0211SI	0.018331	171.1229	0.02703	452.9299	0.062332		
0211SA	0.038954	273.8032	0.024258	705.7032	0.062253		
0212SI	0.018936	179.2122	0.021749	555.3811	0.064535		
0212SA	0.027459	199.743	0.045663	463.4109	0.062935		
0213SI	0.01192	144.9661	0.032916	574.682	0.067849		
0213SA	0.04189	708.0737	0.016669	798.586	0.070359		
0221SI	0.123234	1025.356	0.092232	1123.384	0.061614		
0221SA	0.03785	462.1942	0.020242	562.8498	0.06217		
0222SI	0.021357	177.7466	0.040938	645.617	0.06304		
0222SA	0.027087	202.2307	0.03484	365.0428	0.062621		
0223SI	3.423417	5581.014	0.394442	2825.883	0.058894		
0223SA	0.01803	1231.638	0.012681	677.0031	0.081364		
0231SI	0.007215	174.5641	0.013294	252.4294	0.086266		
0231SA	0.093366	333.3578	0.056833	842.9126	0.064839		
0232SI	0.007547	171.0054	0.008514	297.6169	0.082206		
0232SA	0.031657	201.9927	0.031539	493.8697	0.063776		
0232SE	2024079	438502.5	1381.408	174541.4	0.317042		
0233SI	0.004267	213.1886	0.030611	380.8786	0.142611		
0233SA	0.055346	406.164	0.021689	950.0475	0.066295		
0311SA	0.027313	234.0234	0.021436	238.2544	0.06301		
0311SE	23.21606	20184	36.64701	20019.93	0.055846		
0312SI	0.017785	159.9297	0.024097	1602.943	0.063027		
0312SA	0.025029	265.7982	0.017341	293.9454	0.063683		
0313SA	0.04062	353.8059	0.074312	466.3073	0.104636		
0313SE	23.21606	20184	36.64701	20019.93	0.055846		
0321SA	0.023767	297.8437	0.016726	175.8435	0.066843		
0321SE	2.646288	3396.915	15.95129	6682.449	0.055965		
0322SA	0.02317	298.4247	0.015881	260.543	0.065328		
0322SE	2.646288	3396.915	15.95129	6682.449	0.055965		
0323SA	0.041399	555.765	0.084429	446.6935	0.140355		

Nom	$e(b_1)$	$e(b_2)$	$e(b_3)$	$e(b_4)$	$e(b_5)$	$e(b_6)$	$e(b_7)$
0323SE	2.646288	3396.915	15.95129	6682.449	0.055965		
0331SI	0.017763	158.927	0.04634	1560.168	0.062843		
0331SA	0.028865	209.7036	0.028305	339.8649	0.061894		
0331SE	0.381981	1546.212	0.616187	1580.658	0.055603		
0332SI	0.010125	162.6128	0.0103	394.2931	0.0728		
0332SA	0.025029	265.7982	0.017341	293.9454	0.063683		
0333SI	0.016938	139.7263	0.07406	1502.993	0.059296		
0333SA	0.035488	249.737	0.070298	510.2488	0.08158		
1112SI	72.96737	55464.4	126.503	55049.83	3029.089	110327.4	0.064531
1131SI	278.3099	31428.77	23.66938	15461.8	12.6605	15096.75	0.066027
1132SI	38.51692	6552.404	2.249908	1961.457	5.217308	3705.77	0.083865
1132SE	5531.531	75103.73	0.226877	37461.72	0.076937	800.1782	0.071178
1133SA	0.216199	908.3905	0.229463	521.9657	0.499216	1691.887	0.059951
1212SI	2857.079	89353.56	110.2342	44469.13	2612.516	89075.21	0.063653
1213SA	0.970106	994.2828	0.179674	615.6891	0.353841	1624.991	0.060203
1213SE	26228.82	93533.56	0.22034	46812.3	0.103873	1030.153	0.07042
1221SI	13171.28	157532.1	11338.77	157212.1	203.6559	78546.86	0.060895
1222SI	5373.401	116044.7	4630.606	115671.9	3685.504	115690.3	0.062307
1223SI	2110358	111821.2	1644.803	55703.94	36.9902	27613.08	0.057662
1232SI	10.31429	2321.722	0.559297	539.3004	0.854537	1019.456	0.086641
1233SI	1.286198	874.1491	0.158309	354.1825	0.226316	975.9863	0.084089
1233SA	0.913136	1021.675	0.295491	767.5488	0.468213	1598.867	0.060336
1312SI	10028.17	111800.3	217.4901	55750.54	3221.585	111258.6	0.0619
1312SE	63.16575	21234.3	0.296948	21600.44	0.444598	1539.882	0.07177
1332SI	38.51692	6552.404	2.249908	1961.457	5.217308	3705.77	0.083865
1332SE	72.19411	23443.9	0.207731	23401.54	0.098987	863.1812	0.072795

7.5.4 MODELS LHHW- $\Psi(-2)$

En base als models LHHW- Ψ en què sobre el catalitzador s'adsorbeixen els tres compostos que participen en la reacció estudiada, hom pot considerar que, en el terme

d'adsorció de l'equació cinètica, la contribució del sumand associat a l'adsorció de dos dels compostos es menyspreable en front de la del tercer. Els models així considerats s'han designat com a models LHHW- $\Psi(-2)$. Les equacions cinètiques resultants s'han transformat per a què no hi hagi problemes de correlació elevada en la minimització de la SQP. A conseqüència d'aquesta transformació, donat que les equacions provenen de simplificacions de les equacions corresponents als models LHHW, diferents models originen equacions cinètiques idèntiques. A continuació s'indiquen, dintre del mateix parèntesi, els models que originen equacions cinètiques idèntiques (la nomenclatura d'aquests models s'explica a l'apartat 7.5.1):

(0111SIE, 0112SIE), (0111SAE, 0112SAE), (0121SIA, 0211SIA), (0121SIE, 0122SIE), (0121SAE, 0122SAE), (0122SIA, 0212SIA), (0123SIA, 0213SIA), (0131SIE, 0133SIE), (0131SAE, 0133SAE), (0211SIE, 0212SIE), (0211SAE, 0212SAE), (0221SIE, 0222SIE), (0221SAE, 0222SAE), (0231SIE, 0232SIE, 0233SIE), (0231SAE, 0232SAE, 0233SAE), (0311SIE, 0313SIE), (0311SAE, 0313SAE), (0321SIE, 0322SIE, 0323SIE), (0321SAE, 0322SAE, 0323SAE), (0331SIE, 0333SIE), (0331SAE, 0333SAE), (1111SIE, 1112SIE), (1111SAE, 1112SAE), (1121SIA, 1211SIA), (1121SIE, 1122SIE), (1121SAE, 1122SAE), (1122SIA, 1212SIA), (1123SIA, 1213SIA), (1131SIE, 1133SIE), (1131SAE, 1133SAE), (1211SIE, 1212SIE), (1211SAE, 1212SAE), (1221SIE, 1222SIE), (1221SAE, 1222SAE), (1231SIE, 1232SIE, 1233SIE), (1231SAE, 1232SAE, 1233SAE), (1311SIE, 1313SIE), (1311SAE, 1313SAE), (1321SIE, 1322SIE, 1323SIE), (1321SAE, 1322SAE, 1323SAE), (1331SIE, 1333SIE), (1331SAE, 1333SAE)

7.5.4.1 Factors de les equacions cinètiques

La següent taula llista el tipus d'equació cinètica, els valors dels exponents p i q i la relació existent entre els factors k_i de les equacions cinètiques (cf. apartat 4.3.2.5) i les constants cinètica intrínseca i d'equilibri d'adsorció dels compostos sobre el catalitzador. El número de la fórmula de cada model correspon a la funció $f(x_1 \dots x_3, k_1, k_2)$ tal que fa que l'equació cinètica sigui

$$\eta = \Psi f(x_1 \dots x_3, k_1, k_2)$$

on Ψ és el factor definit a l'apartat 4.3.5.1.

Model	Fórm	p	q	k_1	k_2
0111SIA	0			$k_S K_I K_A / K_E^2 \hat{c}_T$	
0111SIE	0			$k_S K_I / K_A \hat{c}_T$	
0111SAE	0			$k_S K_A / K_I \hat{c}_T$	
0112SIA	0			$k_S K_I K_A / 2 K_E \hat{c}_T$	
0112SIE	0			$k_S K_I / K_A \hat{c}_T$	
0112SAE	0			$k_S K_A / K_I \hat{c}_T$	
0113SIA	0			$k_S K_I^2 K_A^2 / K_E^4 \hat{c}_T$	
0113SIE	0			$k_S K_I^2 / K_A^2 \hat{c}_T$	
0113SAE	0			$k_S K_A^2 / K_I^2 \hat{c}_T$	
0121SIA	0			$k_S K_I K_A / K_E^3 \hat{c}_T$	
0121SIE	0			$k_S K_I / 2^{3/2} K_A^{1/2} \hat{c}_T$	
0121SAE	0			$k_S K_A / K_I^2 \hat{c}_T$	
0122SIA	0			$k_S K_I K_A / 2^{3/2} K_E^{3/2} \hat{c}_T$	
0122SIE	0			$k_S K_I / 2^{3/2} K_A^{1/2} \hat{c}_T$	
0122SAE	0			$k_S K_A / K_I^2 \hat{c}_T$	
0123SIA	0			$k_S K_I^2 K_A^2 / K_E^6 \hat{c}_T$	
0123SIE	0			$k_S K_I^2 / K_A \hat{c}_T$	
0123SAE	0			$k_S K_A^2 / K_I^4 \hat{c}_T$	
0131SIA	0			$k_S K_I^2 K_A / K_E^3 \hat{c}_T$	
0131SIE	0			$k_S K_I^2 / K_A^2 \hat{c}_T$	
0131SAE	0			$k_S K_A / K_I \hat{c}_T$	
0132SIA	0			$k_S K_I^2 K_A / K_E^4 \hat{c}_T$	
0132SIE	0			$k_S K_I^2 / K_A^3 \hat{c}_T$	
0132SAE	0			$k_S K_A / K_I^2 \hat{c}_T$	
0133SIA	0			$k_S K_I^2 K_A / K_E^3 \hat{c}_T$	
0133SIE	0			$k_S K_I^2 / K_A^2 \hat{c}_T$	
0133SAE	0			$k_S K_A / K_I \hat{c}_T$	
0211SIA	0			$k_S K_I K_A / K_E^3 \hat{c}_T$	

Model	Fórm	p	q	k_1	k_2
0211SIE	0			$k_S K_I / K_A^2 \hat{c}_T$	
0211SAE	0			$k_S K_A / 2^{3/2} K_I^{1/2} \hat{c}_T$	
0212SIA	0			$k_S K_I K_A / 2^{3/2} K_E^{3/2} \hat{c}_T$	
0212SIE	0			$k_S K_I / K_A^2 \hat{c}_T$	
0212SAE	0			$k_S K_A / 2^{3/2} K_I^{1/2} \hat{c}_T$	
0213SIA	0			$k_S K_I^2 K_A^2 / K_E^6 \hat{c}_T$	
0213SIE	0			$k_S K_I^2 / K_A^4 \hat{c}_T$	
0213SAE	0			$k_S K_A^2 / 8 K_I \hat{c}_T$	
0221SIA	0			$k_S K_I K_A / K_E^4 \hat{c}_T$	
0221SIE	0			$k_S K_I / 4 K_A \hat{c}_T$	
0221SAE	0			$k_S K_A / 4 K_I \hat{c}_T$	
0222SIA	0			$k_S K_I K_A / 4 K_E^2 \hat{c}_T$	
0222SIE	0			$k_S K_I / 4 K_A \hat{c}_T$	
0222SAE	0			$k_S K_A / 4 K_I \hat{c}_T$	
0223SIA	0			$k_S K_I^2 K_A^2 / 16 K_E^8 \hat{c}_T$	
0223SIE	0			$k_S K_I^2 / 16 K_A^2 \hat{c}_T$	
0223SAE	0			$k_S K_A^2 / 16 K_I^2 \hat{c}_T$	
0231SIA	0			$k_S K_I^2 K_A / K_E^5 \hat{c}_T$	
0231SIE	0			$k_S K_I^2 / K_A^4 \hat{c}_T$	
0231SAE	0			$k_S K_A / 2^{5/2} K_I^{1/2} \hat{c}_T$	
0232SIA	0			$k_S K_I^2 K_A / 2^{5/2} K_E^{5/2} \hat{c}_T$	
0232SIE	0			$k_S K_I^2 / K_A^4 \hat{c}_T$	
0232SAE	0			$k_S K_A / 2^{5/2} K_I^{1/2} \hat{c}_T$	
0233SIA	0			$k_S K_I^2 K_A / K_E^5 \hat{c}_T$	
0233SIE	0			$k_S K_I^2 / K_A^4 \hat{c}_T$	
0233SAE	0			$k_S K_A / 2^{5/2} K_I^{1/2} \hat{c}_T$	
0311SIA	0			$k_S K_I K_A^2 / K_E^3 \hat{c}_T$	
0311SIE	0			$k_S K_I / K_A \hat{c}_T$	

Model	Fórm	p	q	k_1	k_2
0311SAE	0			$k_S K_A^2 / K_I^2 \hat{c}_T$	
0312SIA	0			$k_S K_I K_A^2 / 4 K_E^2 \hat{c}_T$	
0312SIE	0			$k_S K_I / K_A^2 \hat{c}_T$	
0312SAE	0			$k_S K_A^2 / K_I^3 \hat{c}_T$	
0313SIA	0			$k_S K_I K_A^2 / K_E^3 \hat{c}_T$	
0313SIE	0			$k_S K_I / K_A \hat{c}_T$	
0313SAE	0			$k_S K_A^2 / K_I^2 \hat{c}_T$	
0321SIA	0			$k_S K_I K_A^2 / K_E^5 \hat{c}_T$	
0321SIE	0			$k_S K_I / 2^{5/2} K_A^{1/2} \hat{c}_T$	
0321SAE	0			$k_S K_A^2 / K_I^4 \hat{c}_T$	
0322SIA	0			$k_S K_I K_A^2 / 2^{5/2} K_E^{5/2} \hat{c}_T$	
0322SIE	0			$k_S K_I / 2^{5/2} K_A^{1/2} \hat{c}_T$	
0322SAE	0			$k_S K_A^2 / K_I^4 \hat{c}_T$	
0323SIA	0			$k_S K_I K_A^2 / K_E^5 \hat{c}_T$	
0323SIE	0			$k_S K_I / 2^{5/2} K_A^{1/2} \hat{c}_T$	
0323SAE	0			$k_S K_A^2 / K_I^4 \hat{c}_T$	
0331SIA	0			$k_S K_I K_A / K_E^2 \hat{c}_T$	
0331SIE	0			$k_S K_I / K_A \hat{c}_T$	
0331SAE	0			$k_S K_A / K_I \hat{c}_T$	
0332SIA	0			$k_S K_I K_A / K_E^2 \hat{c}_T$	
0332SIE	0			$k_S K_I / K_A^3 \hat{c}_T$	
0332SAE	0			$k_S K_A / K_I^3 \hat{c}_T$	
0333SIA	0			$k_S K_I K_A / K_E^2 \hat{c}_T$	
0333SIE	0			$k_S K_I / K_A \hat{c}_T$	
0333SAE	0			$k_S K_A / K_I \hat{c}_T$	
1111SIA	100			$k_S K_I K_A \hat{c}_T$	K_E
1111SIE	101	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A
1111SAE	101	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I

Model	Fórm	p	q	k_1	k_2
1112SIA	400			$k_S K_I K_A \hat{c}_T$	K_E
1112SIE	101	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A
1112SAE	101	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1113SIA	100			$k_S K_I^2 K_A^2 \hat{c}_T$	K_E
1113SIE	101	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A
1113SAE	101	2		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I
1121SIA	100			$k_S K_I K_A \hat{c}_T$	K_E
1121SIE	401	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A
1121SAE	101	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1122SIA	400			$k_S K_I K_A \hat{c}_T$	K_E
1122SIE	401	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A
1122SAE	101	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1123SIA	100			$k_S K_I^2 K_A^2 \hat{c}_T$	K_E
1123SIE	401	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A
1123SAE	101	2		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I
1131SIA	100			$k_S K_I^2 K_A \hat{c}_T$	K_E
1131SIE	101	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A
1131SAE	101	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1132SIA	400			$k_S K_I^2 K_A \hat{c}_T$	K_E
1132SIE	101	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A
1132SAE	101	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1133SIA	100			$k_S K_I^2 K_A \hat{c}_T$	K_E
1133SIE	101	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A
1133SAE	101	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1211SIA	100			$k_S K_I K_A \hat{c}_T$	K_E
1211SIE	101	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A
1211SAE	401	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1212SIA	400			$k_S K_I K_A \hat{c}_T$	K_E

Model	Fórm	p	q	k_1	k_2
1212SIE	101	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A
1212SAE	401	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1213SIA	100			$k_S K_I^2 K_A^2 \hat{c}_T$	K_E
1213SIE	101	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A
1213SAE	401	2		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I
1221SIA	100			$k_S K_I K_A \hat{c}_T$	K_E
1221SIE	401	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A
1221SAE	401	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1222SIA	400			$k_S K_I K_A \hat{c}_T$	K_E
1222SIE	401	1		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A
1222SAE	401	1		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1223SIA	100			$k_S K_I^2 K_A^2 \hat{c}_T$	K_E
1223SIE	401	2		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A
1223SAE	401	2		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I
1231SIA	100			$k_S K_I^2 K_A \hat{c}_T$	K_E
1231SIE	101	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A
1231SAE	401	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1232SIA	400			$k_S K_I^2 K_A \hat{c}_T$	K_E
1232SIE	101	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A
1232SAE	401	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1233SIA	100			$k_S K_I^2 K_A \hat{c}_T$	K_E
1233SIE	101	1		$k_S K_I^2 \hat{c}_T$	K_A
1233SAE	401	2		$k_S K_A \hat{c}_T$	K_I
1311SIA	100			$k_S K_I K_A^2 \hat{c}_T$	K_E
1311SIE	101	2		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A
1311SAE	101	1		$k_S K_A^2 \hat{c}_T$	K_I
1312SIA	400			$k_S K_I K_A^2 \hat{c}_T$	K_E
1312SIE	101	2		$k_S K_I \hat{c}_T$	K_A

Model	Fórm	p	q	k_1	k_2
1312SAE	101	1		$k_s K_A^2 \hat{c}_T$	K_I
1313SIA	100			$k_s K_I K_A^2 \hat{c}_T$	K_E
1313SIE	101	2		$k_s K_I \hat{c}_T$	K_A
1313SAE	101	1		$k_s K_A^2 \hat{c}_T$	K_I
1321SIA	100			$k_s K_I K_A^2 \hat{c}_T$	K_E
1321SIE	401	2		$k_s K_I \hat{c}_T$	K_A
1321SAE	101	1		$k_s K_A^2 \hat{c}_T$	K_I
1322SIA	400			$k_s K_I K_A^2 \hat{c}_T$	K_E
1322SIE	401	2		$k_s K_I \hat{c}_T$	K_A
1322SAE	101	1		$k_s K_A^2 \hat{c}_T$	K_I
1323SIA	100			$k_s K_I K_A^2 \hat{c}_T$	K_E
1323SIE	401	2		$k_s K_I \hat{c}_T$	K_A
1323SAE	101	1		$k_s K_A^2 \hat{c}_T$	K_I
1331SIA	100			$k_s K_I K_A \hat{c}_T$	K_E
1331SIE	101	1		$k_s K_I \hat{c}_T$	K_A
1331SAE	101	1		$k_s K_A \hat{c}_T$	K_I
1332SIA	400			$k_s K_I K_A \hat{c}_T$	K_E
1332SIE	101	1		$k_s K_I \hat{c}_T$	K_A
1332SAE	101	1		$k_s K_A \hat{c}_T$	K_I
1333SIA	100			$k_s K_I K_A \hat{c}_T$	K_E
1333SIE	101	1		$k_s K_I \hat{c}_T$	K_A
1333SAE	101	1		$k_s K_A \hat{c}_T$	K_I

7.5.4.2 Variables independents i exponent del terme d'adsorció

Les variables independents corresponents als models LHHW- $\Psi(-2)$ es presenten a continuació. La forma de l'equació cinètica per a cada model és la indicada a l'apartat 4.3.2.5.

Model	x_1	x_2	x_3	x_4	n
0111SIA	$(a_i a_A / a_E - 1 / K) / a_E$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0111SIE	$(a_i - a_E / K a_A) / a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0111SAE	$(a_A - a_E / K a_i) / a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0112SIA	$a_i a_A / a_E - 1 / K$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0112SIE	$(a_i - a_E / K a_A) / a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0112SAE	$(a_A - a_E / K a_i) / a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0113SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^6$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0113SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0113SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0121SIA	$(a_i a_A / a_E - 1 / K) / a_E^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0121SIE	$(a_i - a_E / K a_A) / a_A^{1/2}$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0121SAE	$(a_A - a_E / K a_i) / a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0122SIA	$(a_i a_A / a_E - 1 / K) / a_E^{1/2}$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0122SIE	$(a_i - a_E / K a_A) / a_A^{1/2}$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0122SAE	$(a_A - a_E / K a_i) / a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0123SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^8$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0123SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0123SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^4$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0131SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0131SIE	$1(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^4$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0131SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0132SIA	$a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0132SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^6$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0132SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^6$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0133SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^4$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0133SIE	$1(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^4$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0133SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0211SIA	$(a_i a_A / a_E - 1 / K) / a_E^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0211SIE	$(a_i - a_E / K a_A) / a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0211SAE	$(a_A - a_E / K a_i) / a_i^{1/2}$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0212SIA	$(a_i a_A / a_E - 1 / K) / a_E^{1/2}$	$1/T - 1/\bar{T}$			0

Model	x_1	x_2	x_3	x_4	n
0212SIE	$(a_i - a_E / K a_A) / a_A^2$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0212SAE	$(a_A - a_E / K a_i) / a_i^{1/2}$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0213SIA	$(s a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^{10}$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0213SIE	$1(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^4$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0213SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0221SIA	$(a_i a_A / a_E - 1 / K) / a_E^3$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0221SIE	$(a_i - a_E / K a_A) / a_A$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0221SAE	$(a_A - a_E / K a_i) / a_i$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0222SIA	$(a_i a_A / a_E - 1 / K) / a_E$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0222SIE	$(a_i - a_E / K a_A) / a_A$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0222SAE	$(a_A - a_E / K a_i) / a_i$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0223SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^{14}$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0223SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^2$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0223SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^2$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0231SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^3$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0231SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^8$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0231SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^{1/2}$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0232SIA	$(a_i^2 a_A^2 - a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^{1/2}$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0232SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^8$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0232SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^{1/2}$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0233SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^8$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0233SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^8$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0233SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^{1/2}$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0311SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0311SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0311SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^4$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0312SIA	$a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0312SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^2$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0312SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^6$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0313SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^4$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0
0313SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A$	$1/\Gamma - 1/\bar{\Gamma}$			0

Model	x_1	x_2	x_3	x_4	n
0313SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^4$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0321SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^3$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0321SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^{1/2}$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0321SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^6$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0322SIA	$(a_i^2 a_A^2 - a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^{1/2}$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0322SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^{1/2}$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0322SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^6$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0323SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^6$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0323SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^{1/2}$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0323SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^6$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0331SIA	$a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0331SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0331SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0332SIA	$a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0332SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^6$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0332SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^6$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0333SIA	$(a_i^2 a_A^2 / a_E^2 - 1 / K^2) / a_E^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0333SIE	$(a_i^2 - a_E^2 / K^2 a_A^2) / a_A^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
0333SAE	$(a_A^2 - a_E^2 / K^2 a_i^2) / a_i^2$	$1/T - 1/\bar{T}$			0
1111SIA	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1111SIE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1111SAE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1112SIA	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1112SIE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1112SAE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1113SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1113SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1113SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1121SIA	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1121SIE	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1121SAE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$	3

Model	x_1	x_2	x_3	x_4	n
1122SIA	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1122SIE	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1122SAE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1123SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	6
1123SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	$1/T - 1/\bar{T}$	6
1123SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$	6
1131SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1131SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1131SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1132SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1132SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1132SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1133SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1133SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1133SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1211SIA	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1211SIE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1211SAE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1212SIA	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1212SIE	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1212SAE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1213SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	6
1213SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	6
1213SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	$1/T - 1/\bar{T}$	6
1221SIA	$a_i a_A - a_E / K$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1221SIE	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1221SAE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1222SIA	$a_i a_A - a_E / K$	a_E	1	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1222SIE	$a_i a_A - a_E / K$	a_A	1	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1222SAE	$a_i a_A - a_E / K$	a_i	1	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1223SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	8

Model	x_1	x_2	x_3	x_4	n
1223SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	$1/T - 1/\bar{T}$	8
1223SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	$1/T - 1/\bar{T}$	8
1231SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1231SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1231SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1232SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1232SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1232SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1233SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1233SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1233SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_i	1	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1311SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1311SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1311SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1312SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1312SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1312SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1313SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1313SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1313SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	3
1321SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1321SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1321SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1322SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1322SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1322SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1323SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1323SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_A	1	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1323SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	5
1331SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1331SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2

Model	x_1	x_2	x_3	x_4	n
1331SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1332SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	a_E	1	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1332SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1332SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	4
1333SIA	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_E^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1333SIE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_A^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2
1333SAE	$a_i^2 a_A^2 - a_E^2 / K^2$	1	a_i^2	$1/T - 1/\bar{T}$	2

7.5.4.3 Valor dels paràmetres ajustats per als models LHHW- $\Psi(-2)$

A continuació es llisten els valors dels paràmetres que resulten de l'ajust de les equacions cinètiques associades als models LHHW- $\Psi(-2)$ per a les que el mètode d'optimització ha convergit en menys de 2000 iteracions. La nomenclatura emprada en aquesta taula i l'equació cinètica associada a cada model s'indica als apartats 7.5.1 i 7.5.4.1, respectivament.

Nom	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	SQP
0111SIE	0.615359	9889.094	4.554379			7.51
0111SAE	0.565277	10374.93	4.125532			32.05
0112SIE	0.615359	9889.094	4.554379			7.51
0112SAE	0.565277	10374.93	4.125532			32.05
0113SIE	0.592467	9706.501	4.693727			3.05
0113SAE	0.479944	10481.04	3.953741			49.10
0121SIE	0.640157	9816.888	4.665768			6.28
0121SAE	0.395464	10695.97	3.908964			53.42
0122SIE	0.640157	9816.888	4.665768			6.28
0122SAE	0.395464	10695.97	3.908964			53.42
0123SIE	0.625464	9599.625	4.880672			2.74
0123SAE	0.205917	10969.13	3.912582			80.18
0131SIE	0.493819	9975.585	4.200055			6.83

Nom	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	SQP
0131SAE	0.659968	10150.7	4.29571			27.65
0132SIE	0.351394	10129.3	3.722134			15.04
0132SAE	0.08407	11101.03	4.179997			93.03
0133SIE	0.493819	9975.585	4.200055			6.83
0133SAE	0.659968	10150.7	4.29571			27.65
0211SIE	0.55411	10037.8	4.312504			10.76
0211SAE	0.639312	10175.1	4.338373			21.84
0212SIE	0.55411	10037.8	4.312504			10.76
0212SAE	0.639312	10175.1	4.338373			21.84
0213SIE	0.493819	9975.585	4.200055			6.83
0213SAE	0.659968	10150.7	4.29571			27.65
0221SIE	0.615359	9889.094	4.554379			7.51
0221SAE	0.565277	10374.93	4.125532			32.05
0222SIE	0.615359	9889.094	4.554379			7.51
0222SAE	0.565277	10374.93	4.125532			32.05
0223SIE	0.592467	9706.501	4.693727			3.05
0223SAE	0.479944	10481.04	3.953741			49.10
0231SIE	0.232994	10050.31	3.514175			27.08
0231SAE	0.717096	9946.877	4.541117			18.13
0232SIE	0.232994	10050.31	3.514175			27.08
0232SAE	0.717096	9946.877	4.541117			18.13
0233SIE	0.232994	10050.31	3.514175			27.08
0233SAE	0.717096	9946.877	4.541117			18.13
0311SIE	0.625464	9599.625	4.880672			2.74
0311SAE	0.205917	10969.13	3.912582			80.18
0312SIE	0.592467	9706.501	4.693727			3.05
0312SAE	0.08407	11101.03	4.179997			93.03
0313SIE	0.625464	9599.625	4.880672			2.74
0313SAE	0.205917	10969.13	3.912582			80.18
0321SIE	0.640471	9555.56	4.95961			2.96
0322SIE	0.640471	9555.56	4.95961			2.96

Nom	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	SQP
0323SIE	0.640471	9555.56	4.95961			2.96
0331SIE	0.592467	9706.501	4.693727			3.05
0331SAE	0.479944	10481.04	3.953741			49.10
0332SIE	0.351394	10129.3	3.722134			15.04
0332SAE	0.08407	11101.03	4.179997			93.03
0333SIE	0.592467	9706.501	4.693727			3.05
0333SAE	0.479944	10481.04	3.953741			49.10
1111SIA	0.672479	9221.248	0.491119	-4716.92	5.060323	3.59
1112SIA	0.672392	9197.022	0.351927	-5526.68	5.06038	3.59
1113SIE	5.018128	6937.156	2.439916	-2114.11	4.841353	2.67
1113SAE	3.624018	6762.394	0.630742	2573.42	5.107993	3.67
1121SIA	0.672501	9226.345	0.400072	-4569.6	5.060274	3.59
1121SIE	34.68274	28138.97	0.020418	-18703.6	4.942634	4.19
1122SIA	0.672431	9208.365	0.285501	-5124.72	5.060383	3.59
1122SIE	34.68274	28138.97	0.020418	-18703.6	4.942634	4.19
1123SIE	60.44792	21208.6	32.59474	12209.36	4.893569	2.65
1123SAE	5.840454	6954.133	0.491221	2408.875	5.107429	3.65
1131SIE	2.165736	10781.06	1.413341	2017.759	4.864553	2.67
1131SAE	2.513021	6547.726	0.767344	2757.901	5.108529	3.68
1132SIE	2.511565	10592.52	1.080738	1674.865	4.864242	2.68
1132SAE	3.624018	6762.394	0.630742	2573.42	5.107993	3.67
1133SIE	2.165736	10781.06	1.413341	2017.759	4.864553	2.67
1133SAE	2.513021	6547.726	0.767344	2757.901	5.108529	3.68
1211SIA	0.672501	9226.345	0.400072	-4569.6	5.060274	3.59
1211SAE	525.1397	-40862.9	0.001514	50984.5	4.654951	5.00
1212SIA	0.672431	9208.365	0.285501	-5124.72	5.060383	3.59
1212SAE	525.1397	-40862.9	0.001514	50984.5	4.654951	5.00
1213SIE	6.605511	8275.454	1.259947	-1053.11	4.839922	2.70
1213SAE	8.661553	6211.909	0.423445	3048.891	5.109	3.70
1221SIA	0.672512	9228.953	0.346065	-4496.04	5.060249	3.59
1221SAE	399.4076	-37067.1	0.001913	47164.6	4.740417	4.85

Nom	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	SQP
1222SIA	0.672456	9214.751	0.246424	-4918.16	5.060355	3.59
1222SAE	399.4076	-37067.1	0.001913	47164.6	4.740417	4.85
1223SIE	21.96194	5999.706	2.136791	-2893.45	4.844151	2.65
1223SAE	13.05267	6518.598	0.337894	2784.035	5.108479	3.68
1231SIE	2.824378	10501.94	0.909194	1504.996	4.863601	2.68
1231SAE	6.479378	5940.719	0.498926	3283.127	5.109362	3.72
1232SIE	2.824378	10501.94	0.909194	1504.996	4.863601	2.68
1232SAE	6.479378	5940.719	0.498926	3283.127	5.109362	3.72
1233SIE	2.824378	10501.94	0.909194	1504.996	4.863601	2.68
1233SAE	6.479378	5940.719	0.498926	3283.127	5.109362	3.72
1311SAE	1.927932	8090.725	0.57698	2864.364	5.103413	3.56
1312SIE	5.018128	6937.156	2.439916	-2114.11	4.841353	2.67
1312SAE	2.2667	8162.557	0.488364	2744.53	5.102741	3.55
1313SAE	1.927932	8090.725	0.57698	2864.364	5.103413	3.56
1321SIE	8165.412	-68096.2	24821170	-155961	4.908336	3.18
1321SAE	2.561079	8203.38	0.431025	2676.387	5.102349	3.55
1322SIE	8165.412	-68096.2	24821170	-155961	4.908336	3.18
1322SAE	2.561079	8203.38	0.431025	2676.387	5.102349	3.55
1323SIE	8165.412	-68096.2	24821170	-155961	4.908336	3.18
1323SAE	2.561079	8203.38	0.431025	2676.387	5.102349	3.55
1331SAE	1.5153	7931.374	0.741996	3130.108	5.104814	3.58
1332SIE	2.511565	10592.52	1.080738	1674.865	4.864242	2.68
1332SAE	2.2667	8162.557	0.488364	2744.53	5.102741	3.55
1333SAE	1.5153	7931.374	0.741996	3130.108	5.104814	3.58

7.5.4.4 Error dels paràmetres ajustats per als models LHHW- $\Psi(-2)$

Els paràmetres indicats a l'apartat anterior porten associat un error standard, ja que es tracta de valors ajustats subjectes a un error experimental. El valor d'aquell error standard per a cadascun dels paràmetres ajustats s'indica a la següent taula:

Nom	$e(b_1)$	$e(b_2)$	$e(b_3)$	$e(b_4)$	$e(b_5)$
0111SIE	0.026076	219.833	0.124486		
0111SAE	0.028811	602.371	0.511565		
0112SIE	0.026076	219.833	0.124486		
0112SAE	0.028811	602.371	0.511565		
0113SIE	0.01735	133.5276	0.067239		
0113SAE	0.021196	964.0054	1.013251		
0121SIE	0.027338	195.6722	0.10319		
0121SAE	0.020998	1118.173	1.26004		
0122SIE	0.027338	195.6722	0.10319		
0122SAE	0.020998	1118.173	1.26004		
0123SIE	0.019867	122.7125	0.055577		
0123SAE	0.019796	2693.084	3.761001		
0131SIE	0.011185	226.4415	0.15608		
0131SAE	0.044907	508.7394	0.374599		
0132SIE	0.014178	424.4468	0.411741		
0132SAE	0.075605	4894.507	7.239674		
0133SIE	0.011185	226.4415	0.15608		
0133SAE	0.044907	508.7394	0.374599		
0211SIE	0.02076	283.0587	0.188719		
0211SAE	0.039714	429.7172	0.300346		
0212SIE	0.02076	283.0587	0.188719		
0212SAE	0.039714	429.7172	0.300346		
0213SIE	0.011185	226.4415	0.15608		
0213SAE	0.044907	508.7394	0.374599		
0221SIE	0.026076	219.833	0.124486		
0221SAE	0.028811	602.371	0.511565		
0222SIE	0.026076	219.833	0.124486		
0222SAE	0.028811	602.371	0.511565		
0223SIE	0.01735	133.5276	0.067239		
0223SAE	0.021196	964.0054	1.013251		
0231SIE	0.029636	713.1388	0.813789		

Nom	$e(b_1)$	$e(b_2)$	$e(b_3)$	$e(b_4)$	$e(b_5)$
0231SAE	0.051352	364.2788	0.219465		
0232SIE	0.029636	713.1388	0.813789		
0232SAE	0.051352	364.2788	0.219465		
0233SIE	0.029636	713.1388	0.813789		
0233SAE	0.051352	364.2788	0.219465		
0311SIE	0.019867	122.7125	0.055577		
0311SAE	0.019796	2693.084	3.761001		
0312SIE	0.01735	133.5276	0.067239		
0312SAE	0.075605	4894.507	7.239674		
0313SIE	0.019867	122.7125	0.055577		
0313SAE	0.019796	2693.084	3.761001		
0321SIE	0.022218	126.2626	0.054808		
0322SIE	0.022218	126.2626	0.054808		
0323SIE	0.022218	126.2626	0.054808		
0331SIE	0.01735	133.5276	0.067239		
0331SAE	0.021196	964.0054	1.013251		
0332SIE	0.014178	424.4468	0.411741		
0332SAE	0.075605	4894.507	7.239674		
0333SIE	0.01735	133.5276	0.067239		
0333SAE	0.021196	964.0054	1.013251		
1111SIA	0.028741	181.7176	0.099456	2206.93	0.064424
1112SIA	0.02883	184.7898	0.080418	2475.789	0.064891
1113SIE	1.326422	1208.966	0.463618	743.9935	0.069637
1113SAE	0.269905	752.8795	0.043434	582.0161	0.060441
1121SIA	0.028724	181.0449	0.079198	2159.41	0.064333
1121SIE	515.7487	133298.8	0.304657	132789.7	0.069391
1122SIA	0.028787	183.3599	0.061523	2340.97	0.064667
1122SIE	515.7487	133298.8	0.304657	132789.7	0.069391
1123SIE	280.148	25853.42	156.4224	24757.57	0.064726
1123SAE	0.404886	722.5049	0.030886	555.0495	0.060362
1131SIE	0.163682	410.0444	0.113081	583.8022	0.06975

Nom	$e(b_1)$	$e(b_2)$	$e(b_3)$	$e(b_4)$	$e(b_5)$
1131SAE	0.203638	785.5471	0.058499	612.7405	0.060532
1132SIE	0.167903	351.8301	0.068499	525.2505	0.070061
1132SAE	0.269905	752.8795	0.043434	582.0161	0.060441
1133SIE	0.163682	410.0444	0.113081	583.8022	0.06975
1133SAE	0.203638	785.5471	0.058499	612.7405	0.060532
1211SIA	0.028724	181.0449	0.079198	2159.41	0.064333
1212SIA	0.028787	183.3599	0.061523	2340.97	0.064667
1213SIE	0.830307	664.4208	0.09929	468.0167	0.070945
1213SAE	0.80717	839.6809	0.037797	662.9709	0.060687
1221SIA	0.028715	180.6969	0.067723	2135.719	0.064286
1222SIA	0.028764	182.5467	0.051483	2272.942	0.064546
1223SIE	9.029967	1585.513	0.664524	949.7469	0.069399
1223SAE	1.070895	792.4206	0.026118	617.1896	0.060551
1231SIE	0.179374	328.0057	0.051405	497.8688	0.070288
1231SAE	0.678575	881.2877	0.050492	705.8918	0.060807
1232SIE	0.179374	328.0057	0.051405	497.8688	0.070288
1232SAE	0.678575	881.2877	0.050492	705.8918	0.060807
1233SIE	0.179374	328.0057	0.051405	497.8688	0.070288
1233SAE	0.678575	881.2877	0.050492	705.8918	0.060807
1311SAE	0.090552	466.28	0.03782	732.7947	0.059675
1312SIE	1.326422	1208.966	0.463618	743.9935	0.069637
1312SAE	0.104807	450.961	0.030632	707.7516	0.059642
1313SAE	0.090552	466.28	0.03782	732.7947	0.059675
1321SAE	0.117409	442.051	0.02635	693.2428	0.059623
1322SAE	0.117409	442.051	0.02635	693.2428	0.059623
1323SAE	0.117409	442.051	0.02635	693.2428	0.059623
1331SAE	0.073885	498.6413	0.053402	786.4054	0.059747
1332SIE	0.167903	351.8301	0.068499	525.2505	0.070061
1332SAE	0.104807	450.961	0.030632	707.7516	0.059642
1333SAE	0.073885	498.6413	0.053402	786.4054	0.059747

NOMENKLATURA

A	Factor preexponencial
A_r	Àrea cromatogràfica relativa
a	Activitat
b	Paràmetre de l'ajust
c	Concentració
\hat{c}	Concentració superficial
DIPE	Diisopropil èter
DVB	Divinilbenzè
d_p	Diàmetre de partícula
d_{pm}	Diàmetre de partícula mig
E_a	Energia d'activació
E_{ap}	Energia d'activació aparent
E_{ap}^*	Estimat de l'energia d'activació aparent
E_{coh}	Energia de cohesió
ETBE	Etil <i>terc</i> -butil èter
e	Error standard
F	Cabal molar
H°	Entalpia standard
HBT	Hankinson-Brobst-Thomson
IB	Isobutè
k	Constant cinètica o de l'ajust
K	Constant d'equilibri
L	Longitud de llit catalític
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LHSV	Velocitat espacial horària de líquid

M	Massa molecular
MON	Motor Octane Number
MeOH	Metanol
MTBE	Metil <i>terc</i> -butil èter
m	Massa
N	Conjunt dels nombres naturals
n	Exponent del terme d'adsorció de l'equació cinètica
P	Pressió
q	Cabal volumètric
R	Constant universal dels gasos
\mathbb{R}	Conjunt dels nombres reals
R_{VA}	Relació molar IB/MeOH
RE	Rideal-Eley
RON	Research Octane Number
Rvp	Pressió de vapor Reid
r	Velocitat de reacció
\hat{r}	Velocitat de reacció calculada
S°	Entropia standard
s^2	Variança estadística
SQ	Suma quadràtica
SQP	Suma quadràtica ponderada
T	Temperatura
TAEE	<i>terc</i> -Amil etil èter
TAME	<i>terc</i> -Amil metil èter
T.I.M.	Tranferència interna de matèria
T.E.M.	Tranferència externa de matèria
U	Energia interna
u	Velocitat linial de fluid
VOC	Volatile Organic Compounds
\bar{V}	Volum molar
W	Massa de catalitzador
X	Conversió intensiva
x	Fracció molar
x^*	Fracció molar parcial

Símbols grecs

Δ	Variació
γ	Coefficient d'activitat
δ	Paràmetre de solubilitat de Hildebrand
η	Equació cinètica
ι	Exponent de la constant d'equilibri d'adsorció
ν	Nombre de graus de llibertat
ρ	Densitat
σ	Centre actiu
Φ	Fracció volumètrica
Ψ	Factor de l'equació cinètica, definit a l'apartat 4.3.5.1
ω	Factor de ponderació
ω	Fracció màssica

Símbols

$[\]$	Concentració molar
$ $	Valor absolut

Subíndexs

0	Entrada del reactor
A	Alcohol
ads	Adsorció
C	Crític
d	Dissolvent
E	Èter
e	Equilibri
exp	Experimental
I	Isobutè
IB	Isobutè
l	Líquid
MeOH	Metanol
MTBE	Metil <i>terc</i> -butil èter
m	Mescla de reacció

mín	Mínim
p	Polímer
S	Reacció a la superfície
s	Solvent
T	Nombre total de centres actius
V	Vaporització
w	Aigua
σ	Centre actiu
+	Reacció directa
-	Reacció inversa

BIBLIOGRAFIA

Adams J.M., Martin K., McCabe R.W., Murray S. (1986) 'Methyl *t*-Butyl Ether (MTBE) Production: A Comparison of Montmorillonite-derived Catalysts with an Ion-exchange Resin' *Clays Clay Miner.* 34 (5) 597-603

Ali A., Bhatia S. (1990) 'Methyl *tert*-Butyl Ether Formation in a Catalytic Bed-Reactor. Kinetic and Modeling Study' *Chem. Eng. J.* 44 (2) 97-106

Al-Jarallah A.M., Siddiqui M.A.B., Lee K.K. (1988) 'Kinetics of Methyl Tertiary Butyl Ether Synthesis Catalyzed by Ion Exchange Resin' *Can. J. Chem. Eng.* 66 802-807

Almeida E., Weidlich U., Gmehling J., Rasmussen P. (1983) 'Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 3' *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 22 678-681

Ancillotti F., Massi Mauri M., Pescarollo E. (1977) 'Ion Exchange Resin Catalyzed Addition of Alcohols to Olefins' *J. Catal.* 46 49-57

Ancillotti F., Massi Mauri M., Pescarollo E., Romagnoni L. (1978) 'Mechanisms in the Reaction between Olefins and Alcohols Catalyzed by Ion Exchange Resins' *J. Mol. Catal.* 4 37-48

Baker T. (1990) 'The Oxygenate Advantage' *Fifth Conference on Oxygenate Fuels in Europe* London, May 22-23

Bard Y. (1974) 'Nonlinear Parameter Estimation' Academic Press, New York

- Beck J.V., Arnold K.J. (1977) 'Parameter Estimation in Engineering and Science' Wiley, New York
- Beránek L. (1977) 'An Examination of the Langmuir-Hinshelwood Model Using Ion Exchange Catalyst' *Catal. Rev. Sci. Eng.* 16 (1) 1-35
- Beránek L., Kraus M. (1978) 'Heterogeneous Eliminations, Additions and Substitutions' a 'Comprehensive Chemical Kinetics' Bamford C.H. and Tipper L.F.H. Ed., Elsevier, Amsterdam
- Boudart M., Mears D.E., Vannice M.A. (1967) *Ind. Chim. Belg.*, 32, 281
- Braker W., Mossman A.L. (1971) 'Matheson Gas Data Book' Matheson Gas Products, East Rutherford
- Bravo H., Camacho R., Roy-Ocotla G., Sosa R., Torres R. (1991) 'Analysis of the Change in Atmospheric Urban Formaldehyde and Photochemistry Activity as a Result of Using Methyl-t-Butyl-Ether (MTBE) as an Additive in Gasolines of the Metropolitan Area of Mexico City' *Atmospheric Environment* 25B (2) 285-288
- Buttersack C., Widdecke H., Klein J. (1986a) 'Measurement of Acidity of Polymeric Solid Acids' *J. Mol. Catal.* 35 77-96
- Buttersack C., Widdecke H., Klein J. (1986b) 'The Concept of Variable Active Centres in Acid Catalysis. Part I. Alkylation of Benzene with Olefins Catalyzed by Ion-Exchange Resins' *J. Mol. Catal.* 38 365-381
- Buttersack C., Struss K., Widdecke H., Klein J. (1987) "Sulfonic Acid Resins as Catalysts in Nonpolar Media: I. Drying of the Catalyst", *React. Polym.*, 5, 171-180
- Buttersack, C. (1989) 'Accessibility and Catalytic Activity of Sulfonic Acid Ion-Exchange Resins in Different Solvents' *React. Polym.* 10 (2-3), 143-164
- Caetano N.S., Loureiro J.M., Rodrigues A.E (1994) 'MTBE Synthesis Catalyzed by Acid Ion Exchange Resins: Kinetic Studies and Modeling of Multiphase Batch Reactors' *Chem. Eng. Sci.* 49 (24A) 4589-4604

- Carberry J.J. (1977) 'Chemical and Catalytic Reaction Engineering', 1^a ed., McGraw-Hill, New York
- Chakrabarti A., Sharma M.M. (1993) 'Cationic ion exchange resins as catalyst' *React. Polym.* 20 1-45
- Chen D.H., Dinivahi M.V., Jeng C. (1993) 'New Acentric Factor Correlation Based on the Antoine Equation' *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 241-244
- Chu P., Kühl G.H. (1987) 'Preparation of Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE) over Zeolite Catalysts' *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 365-369
- Colombo F., Corl L., Dalloro L., Delogu P. (1983) 'Equilibrium Constant for the Methyl *tert*-Butyl Ether Liquid-Phase Synthesis by use of Unifac' *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 22 219-223
- Colombo F., Dalloro L. (1983) 'MTBE Synthesis: Activity of Different Catalysts and Kinetics' Proc. Vth Intern. Symp. Heterogeneous Catalysis, Varna, Part II, 407-412
- Csikos R., Pallay I., Laky J. (1980) 'Practical Use of Methyl *tert*-Butyl Ether Produced from C₄ fraction' *Proc. World Pet. Cong.* 10 (5) 167-175
- Cunill F., Tejero J., Izquierdo J.F. (1987) 'Kinetics of Decomposition of Methyl *tert*-Butyl Ether in the Gas Phase on Amberlyst 15 as a Catalyst' *Applied Catalysis* 34 341-351
- Cunill F., Tejero J., Izquierdo J.F. (1989) 'Influence of Resin Type and Water on the Kinetics of the Decomposition of Methyl *tert*-Butyl Ether in the Gas Phase' *React. Polym.* 10 175-184
- Daubert T.E. (1985) 'Chemical Engineering Thermodynamics' McGraw-Hill, New York
- Diemer R.B.Jr, Dooley K.M., Gates B.C., Albright R.L. (1982) 'Sulfonated Poly(styrene-divinylbenzene) Catalysts: III.The Influence of Polymer Physical Properties on the Kinetics of Methanol Dehydration' *J. Catal.* 74 373-381
- Dooley K.M., Williams J.A., Gates B.C., Albright R.L. (1982) 'Sulfonated Poly(styrene-divinylbenzene) Catalysts: II.Diffusion and Influence of Macroporous Polymer Physical Properties on the Rate of Reesterification' *J. Catal.* 74 361-372

- Draper N., Smith H. (1981) 'Applied Regression Analysis' Wiley, New York
- Evans A., Halpern J. (1952) 'Proton Affinities of Olefins' *Trans. Faraday Soc.* 48 1034-1044
- Fisher S., Kunin R. (1955) 'Routine Exchange Capacity Determinations of Ion Exchange Resins' *Anal. Chem.* 27, 1191-4
- Fité C. (1992) 'Contribución al Estudio de Secado de Resinas Sulfónicas Macroporosas de Estireno-Divinilbenceno' Tesis de Licenciatura, Universitat de Barcelona, Barcelona
- Fité C., Iborra M., Tejero J., Izquierdo J.F., Cunill F. (1994) 'Kinetics of the Liquid-Phase Synthesis of Ethyl *tert*-Butyl Ether (ETBE)' *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (3) 581-591
- Fogler H.S. (1992) 'Elements of Chemical Reaction Engineering' Prentice-Hall, New Jersey
- Françoise O., Thyron F.C. (1991) 'Kinetics of Ethyl *tert*-Butyl Ether Liquid-phase Synthesis' *Chem. Eng. Process.* 30 141-149
- Fredeslund A., Gmehling J., Michelsen M.L., Rasmunssen P., Prausnitz J.M. (1977) *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 16 (4) 450-462
- Froment G.F., Bischoff K.B. (1979) 'Chemical Reactor Analysis and Design', Wiley, New York
- Froment G.F., Hosten L.H. (1981) 'Catalytic Kinetics: Modelling' a 'Catalysis. Science and Technology', Editors J.R. Anderson i M. Boudart, Springer-Verlag, Heidelberg
- Gallant R.W. (1968) 'Physical Properties of Hydrocarbons' Vol.I, Gulf Publishing Co., Houston TX
- Gates B.C., Johanson L.N. (1969) 'The Dehydration of Methanol and Ethanol Catalyzed by Polystyrene Sulfonate Resins' *J. Catal.* 14 69-76
- Gates B.C., Johanson L.N. (1971) 'Langmuir-Hinshelwood Kinetics of the Dehydration of Methanol Catalyzed by Cation Exchange Resin' *AIChE J.* 17 (4) 981-983

- Gates B.C., Lieto J. (1985) 'Catalysts, Polymer Supported' a 'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering', vol.2, John Wiley & Sons, 2a ed., 708-729
- Hill C.G. (1977) 'Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design', 1 Ed., Wiley, New York
- Gates B.C., Rodríguez W. (1973) 'General and Specific Acid Catalysis in Sulfonic Acid Resin' *J. Catal.* 31 27-31
- Gates B.C., Wisnouskas J.S., Heath Jr H.W. (1972) 'The Dehydration of *t*-Butyl Alcohol Catalyzed by Sulfonic Acid Resin' *J. Catal.* 24 320-327
- Gicquel A., Torck B. (1983) 'Synthesis of Methyl Tertiary Butyl Ether Catalyzed by Ion-Exchange Resin. Influence of Methanol Concentration and Temperature' *J. Catal.* 83 (1) 9-18
- Guyot A. (1988a) 'Synthesis and Structure of Polymer Supports' a 'Synthesis and Separations using Functional Polymers', John Wiley & Sons, Chichester, 1-42
- Guyot A. (1988b) 'Polymer Supports with High Accessibility' *Pure & Appl. Chem.* 60 (3) 365-376
- Hansen C.M. (1969) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8 2, citat per Sourirajan i Matsuura (1983)
- Hansen C.M. i Beerbower A. (1971) 'Encyclopedia of Chemical Technologie' 2nd ed. Supplement Volume, A. Standen, Ed., Interscience, New York, 889-910, citat per Sourirajan i Matsuura (1983)
- Helfferrich F.G. (1962) 'Ion Exchange' 1a ed, McGraw-Hill, New York
- Himmelblau D.M. (1970) 'Process Analysis by Statistical Methods', Wiley, New York
- Horak J., Pasek J. (1978) 'Design of Industrial Chemical Reactors from Laboratory Data', 1st Ed., Heyden, London
- Hougen O.A., Watson K.M. (1947) 'Chemical Process Principles. Part III: Kinetics and Catalysis' Wiley, New York

- Hougen O.A., Watson K.M., Ragatz R.A. (1966) 'Chemical Process Principles Charts' Wiley, New York
- Iborra M., Tejero J., Izquierdo J.F., Cunill F. (1990) 'Influence of Resin Structure on the Addition of Ethanol to Isobutene in the Vapour Phase' *Br. Polym. J.* 23 117-127
- Ihm S-K, Chung M-J, Park K-Y (1988) 'Activity Difference between the Internal and External Sulfonic Groups of Macroreticular Ion-Exchange Resin Catalysts in Isobutylene Hydration' *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 41-45
- Imaizumi M., Fujiwara Y. (1984) 'Ether Synthesis from Olefin and Alcohol. Part 1: *tert*-Butyl Ether Formation from Isobutene and C₁-C₅ Alcohols' *J. Japan. Petrol. Inst.* 27 (4) 356-361
- Izquierdo J.F., Cunill F., Vila M., Tejero J., Iborra M. (1992) 'Equilibrium Constants for Methyl *tert*-Butyl Ether Liquid-Phase Synthesis' *J. Chem. Eng. Data* 37, 339-343
- Izquierdo J.F., Cunill F., Vila M., Iborra M., Tejero J. (1994) 'Equilibrium Constants for Methyl *tert*-Butyl Ether and Ethyl *tert*-Butyl Ether Liquid-Phase Syntheses Using C₄ Olefinic Cut' *Ind.Eng. Chem. Res.* 33, 2830-2835
- Jayadeokar S.S., Sharma M.M. (1993a) 'Simultaneous hydration and etherification of isoamylene using sub-azeotropic ethanol: Use of ion exchange resins as catalyst' *React. Polym.* 19 169-179
- Jayadeokar S.S., Sharma M.M. (1993b) 'Ion exchange resin catalysed etherification of ethylene and propylene glycols with isobutylene' *React. Polym.* 20 57-67
- Jeřábek K. (1977) 'Accessibility of Active Groups in Acidic Styrene-Divinylbenzene Ion Exchange Resins of Various Cross-linking in Sorption of Ethyl Acetate from the Gas Phase' *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 42 (3) 805-810
- Jeřábek K. (1979) 'The Effect of Inhomogeneity of the Polymer Structure on Catalytic Activity of Ion Exchangers' *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 44 2612-2618
- Jeřábek K. (1980) "Distribution and Catalytic Activity of Sulfonic Acid Groups in Organic Ion Exchangers" *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.* 18 65-67

- Jeřábek K., Setínek K. (1987) 'Polymer Matrix Influence on Ion Exchange Resin Catalyzed Reactions' *J. Mol. Catal.* 39 (2) 161-167
- Johnson J.E., Peterson F.M. (1991) 'Watch out: Here comes reformulated gasoline' *CHEMTECH* 21 (5) 296-298
- Keyworth D.A., Reid T.A. (1992) 'Higher ethers could provide blending benefits' *Fuel Reformulation*, 2 (1) 54-57
- Kogelbauer A., Nikolopoulos A.A., Goodwin Jr. J.G., Marcelin G. (1995) 'Reactant Adsorption and Its Impact upon MTBE Synthesis on Zeolites' *J. Catal.* 152 122-129
- Kunin R. (1983) 'The Nature and Properties of Acrylic Anion Exchange Resins' NATO ASI Series, Series E, nr 71, Martinus Nijhoff Publishers, Den Haag, 45-73
- Langer S., Ljungström E. (1994) 'Reaction of the Nitrate Radical with Some Potential Automotive Fuel Additives. A Kinetic and Mechanistic Study' *J. Phys. Chem.* 98 5906-5912
- Lee A.K.K., Al-Jarallah A. (1986) 'MTBE Production Technologies and Economics' *Chem. Econ. Eng. Rev.* 18 (9) 25-34
- Levenspiel O. (1974) 'Ingeniería de las Reacciones Químicas', Reverté, Barcelona
- Levenspiel O. (1979) 'The Chemical Reactor Omnibook', OSU, Corvallis
- López L.F., Ortiz M.I., Irabién J.A. (1987) 'Relation Between Homogeneous Acid Catalysis and Ion Exchange Resins Using a Test Reaction' *Appl. Catal.* 31 179-191
- Madon R.J. i Boudart M. (1982) 'Experimental Criterion for the Absence of Artifacts in the Measurement of Rates of Heterogeneous Catalytic Reactions' *Ind. Eng. Chem. Fund.* 21, 438-47
- Martínez A., Setínek K., Beránek L. (1978) 'The Effect of Cross-linking on Catalytic Properties of Macroporous Styrene-Divinylbenzene Ion Exchangers' *J. Catal.* 51 86-95
- Mears D.E. (1971) 'Test for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors' *Ind.*

Eng. Chem. Process. Des. Develop. 10 (4), 541-7

Meunier P.B., Chaumette P. (1991) 'Production d'Isobutène de Haute Pureté par Décomposition du MTBE' *Rev. Inst. Fr. Petr.* 46 (3) 361-387

Millar J.R. (1983) 'On the Structure of Ion-Exchange Resins' a 'Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange', NATO ASI Series, Series E, nr.71, Martinus Nijhoff Publishers, Den Haag, 23-44

Muja I., Goidea D., Săndulescu D., Mărculescu N., Andreescu G., Anghel G., Tomi P., Georgescu C. (1982) 'Contribuții la sinteza metil-*tert*-butileterului în prezență de cationiți macroporoși' *Revista de Chimie* 33 (10) 903-911

Obama M., Oodera Y., Kohama N., Yanase T., Saito Y., Kusano K. (1985) 'Densities, Molar Volumes, and Cubic Expansion Coefficients of 78 Aliphatic Ethers' *J. Chem. Eng. Data* 30 1-5

Panneman H-J., Beenackers A.C.M. (1995) 'Influence of the Isobutene/Methanol Ratio and of the Methyl *tert*-Butyl Ether Content on the Reaction Rate of the Synthesis of Methyl *tert*-Butyl Ether' *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 3817-3825

Parra D., Tejero J., Cunill F., Iborra M., Izquierdo J.F. (1994) 'Kinetic Study of MTBE Liquid-Phase Synthesis Using C₄ Olefinic Cut' *Chem. Eng. Sci.* 49 (24A) 4563-4578

Peaff G. (1993) 'Court Ruling Spurs Continued Debate Over Gasoline Oxygenates' *Chem. & Eng. News* 72 (39) 8-13

Piel W.J. (1992) 'Expanding Refinery Technology Leads to New Ether Potential' *Fuel Reformulation* 2 (6) 34-40

Pitochelli A.R. (1980) 'Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects' Rohm & Haas, IE-214/75-76

Prokop Z., Setínek K. (1974) 'Chemisorption Properties and Catalytic Activity of Organic Cation Exchange Resins' *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 39 1253-1263

Randriamahefa S., Gallo R., Raoult G., Mulard P. (1988) 'Synthese de l'Éther Méthyl *ter*-Amylique (TAME) en Catalyse Acide: Cinétiques et Équilibres de la Méthoxylation du Méthyl-2 Butène-2' *J. Mol. Catal.* 49 85-102

Rase H.F. (1977) 'Chemical Reactor Design for Process Plants. Vol.I: Principles and Techniques' Wiley, New York.

Rehfinger A., Hoffmann U. (1990a) 'Kinetics of MTBE Liquid Phase Synthesis Catalyzed by Ion Exchange Resin. I. Intrinsic Rate Expression in Liquid Phase Activities' *Chem. Eng. Sci.* 45 (6) 1605-17

Rehfinger A., Hoffmann U. (1990b) 'Kinetics of MTBE Liquid Phase Synthesis Catalyzed by Ion Exchange Resin. II. Macropore Diffusion of Methanol as Rate-controlling Step' *Chem. Eng. Sci.* 45 1619-1626

Rehfinger A., Hoffmann U. (1990c) 'Formation of Diisobutene, Main By-product of Methyl Tertiary Butyl Ether Synthesis Catalyzed by Ion Exchange Resin' *Chem. Eng. Technol.* 13 150-156

Reichardt C. (1988) 'Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry' VCH, Weinheim

Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. (1987) "The Properties of Gases & Liquids" 4 ed., McGraw-Hill, New York

Rihko L.K., Krause O.I. (1995) 'Kinetics of Heterogenously Catalyzed *tert*-Amyl Methyl Ether Reactions in the Liquid Phase' *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 1172-1180

Roire J. (1988) 'Les Solvants' Erec, Puteaux

Rodríguez W., Setínek K. (1975) 'Dependence of Esterification Rates on Crosslinking of Ion Exchange Resins Used as Solid Catalysts' *J. Catal.* 39 449-455

Rys P., Steinegger W.J. (1979) 'Acidity Function of Solid-Bound Acids' *J. Am. Chem. Soc.* 101 4801-4806

Sarathy P.R. (1993) 'Maximize profits from Olefins' *Fuel Reformulation*, 3 (5) 27-34

- Scholtz B., Butzert H., Neumeister J., Nierlich F. (1990) 'Methyl *tert*-Butyl Ether' a 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry' Vol. A 16, VCH, Weinheim
- Setínek K., Beránek L. (1973) 'Kinetics and Adsorption on Acid Catalyst: VI. The Kinetics of Vapour-Phase Reactions on Ion Exchange Catalyst Containing Active Groups of Different Acidity' *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 41 1282-1287
- Setínek K., Prokop Z. (1976) 'The Action of Functional Groups of an Ion Exchanger during its Use as a Solid Catalyst' *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 41, 1282-1287
- Singer R.M. (1993) 'Review the Basics of MTBE Catalysis' *Fuel Reformulation* 3 (6) 46-9
- Sivanand S.P., Kamath B.V., Singh R.S., Chakrabarty D.K. (1981) 'Vapour-Phase Dehydration of Isopropanol on Macroporous Ion Exchange Resins' *J. Catal.* 69 502-505
- Skjold-Jørgensen S., Kolbe B., Gmehling J. Rasmussen P. (1979) 'Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 1' *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18 (4) 714-722
- Smith D.F., Kleindienst T.E., Hudgens E.E., McIver C.D., Bufalini J.J. (1991) 'The Photooxidation of Methyl Tertiary Butyl Ether' *Int. J. Chem. Kinet.* 23 907,924
- Smith J.M (1974) 'Chemical Engineering Kinetics' McGraw-Hill, New York
- Smith J.M. (1982) 'Thirty-Five Years of Applied Catalytic Kinetics' *Ind. Eng. Chem. Fund.* 21, 327-32
- Smith Jr L.A. (1990) 'Method for the Preparation of Methyl Tertiary Butyl Ether' U.S. Patent 4,978,807
- Solà L., Pericàs M.A., Cunill F., Iborra M. (1994) 'Reaction Calorimetry Study of the Liquid-Phase Synthesis of *tert*-Butyl Methyl Ether' *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2578-2583
- Sourirajan S., Matsuura T. (1983) 'Reverse Osmosis / Ultrafiltration. Process Principles' National Research Council Canada, Ottawa

Subramaniam C., Bhatia S. (1987) 'Liquid Phase Synthesis of Methyl *tert*-Butyl Ether catalyzed by Ion Exchange Resins' *Can. J. Chem. Eng.* 65 613-620

Sundmacher K., Hoffmann U. (1993) 'Activity Evaluation of a Catalytic Distillation Packing for MTBE Production' *Chem. Eng. Technol.* 16 279-289

Tejero J., Cunill F., Iborra M. (1987) 'Molecular Mechanisms of MTBE Synthesis on a Sulphonic Acid Ion Exchange Resin' *J. Mol. Catal.* 42 257

Thornton R., Gates B.C. (1974) 'Catalysis by Matrix-Bound Sulfonic Acid Groups: Olefin and Paraffin Formation from Butyl Alcohols' *J. Catal.* 34 275-287

Tiegs. D., Gmehling J., Rasmussen P., Fredenslund A. (1987) 'Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 4. Revision and Extension' *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 159-161

Unzelman G.H. (1992) 'Ethers on the Move' *Fuel Reformulation* 2 (6) 24-9

van den Bleek C.M., van der Wiele K., van den Berg P.J. (1969) 'The Effect of Dilution on the Degree of Conversion in Fixed Bed Catalytic Reactors' *Chem. Eng. Sci.* 24 681-694

Vila M. (1992) 'Contribución al Estudio de las Síntesis de MTBE y ETBE en Fase Líquida' Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Barcelona

Voloch M., Ladisch M.R., Tsao G.T. (1986) 'Methyl *t*-Butyl Ether (MTBE) Process Catalyst Parameters' *React. Polym.* 4 91-98

Wallington T.J., Potts A.R., Andino J.M., Siegl W.O., Zhang Z., Kurylo M.J., Huie R.E. (1993) 'Kinetics of the Reaction of OH Radicals with *t*-Amyl Methyl Ether Revisited' *Int. J. Chem. Kinet.* 25 265-272

Weller S.W. (1975) 'Kinetic Models in Heterogeneous Catalysis' a 'Chemical Reaction Engineering Reviews' Adv. Chem. Series 148, Amer. Chem. Soc., Washington DC

Widdecke H., Klein J., Haupt U. (1986) 'The Influence of Matrix Structure on the Activity and Selectivity of Polymer Supported Catalysts' *Makrom. Chem., Makromol. Symp.* 4 145-155

Widdecke H. (1988) 'Design and Industrial Application of Polymeric Acid Catalysts' a 'Syntheses and Separation Using Functional Polymers' Ed. D.C. Sherrington i P. Hodge, Wiley, Chichester

Zhang T., Datta R. (1995) 'Integral Analysis of Methyl *tert*-Butyl Ether Synthesis Kinetics' *Ind. Eng. Chem. Res* 34 (3) 730-740