

Estudio cinético de la combustión de etilmetilcetona sobre Mn_xO_y

Gino Picasso

Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias

E-mail: gpicasso@unizar.es

Recibido el 15 de abril del 2005, aceptado el 15 de mayo del 2005

Se ha desarrollado un modelo cinético para la combustión de etilmetilcetona (MEK) sobre el catalizador Mn_xO_y . El catalizador Mn_xO_y fue preparado por el método de precipitación a partir de $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ y de NH_4OH al 30 % seguido de una calcinación a 350 °C por 3 h. Los experimentos se han realizado en un reactor de lecho fijo que opera en condiciones pseudo-diferenciales. Se han propuesto diferentes modelos cinéticos para la reacción en serie-paralelo partiendo del modelo potencial hasta considerar modelos mecanísticos. Se ha concluido que el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que considera la adsorción selectiva del CO sobre la superficie del catalizador ajusta aceptablemente bien los resultados experimentales obtenidos para las concentraciones de MEK, CO y CO_2 obtenidos a la salida del reactor en el intervalo de condiciones estudiado. Además, los parámetros cinéticos obtenidos permiten predecir el comportamiento de un reactor de lecho fijo.

Palabras claves: Modelado cinético, combustión de MEK, catalizador basado en óxido de Mn

A kinetic model for the combustion process of MEK (methyl ethyl ketone) over Mn_xO_y has been developed. The catalyst has been prepared by precipitation method from $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ and NH_4OH 30 % solution followed by calcination at 350 °C for 3 h. Kinetic experiments have been carried out in a fixed bed reactor operating under quasi differential conditions. Different models for the series-parallel reaction network have been proposed, ranging from simple power law model to mechanistic approaches. It has been found that a Langmuir-Hinshelwood mechanism with selective adsorption of CO over the catalyst surface fits reasonably quite well the experimental results obtained for MEK, CO and CO_2 concentrations obtained at the outlet of reactor in the studied condition range. Moreover, the kinetic parameters so obtained are able to predict the performance of a fixed bed reactor.

Keywords: kinetic modeling, MEK combustion, Mn oxide based catalyst

1. Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) se consideran al grupo de compuestos que son tóxicos para la salud humana y su entorno y que son precursores de oxidantes fotoquímicos responsables del smog atmosférico. Según la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas, los compuestos orgánicos volátiles se definen como aquellos distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con los óxidos NO_x .

Los COV son contaminantes primarios, es decir, provienen directamente de la fuente de contaminación (por ejemplo, de las emisiones industriales, de los tubos de escape de los automóviles, etc.). Una vez emitido, los COV's se desplazan a través de diferentes zonas del medio circundante dependiendo del mecanismo de transporte predominante. Los COV's de acuerdo a su naturaleza pueden transformarse en otras sustancias, contaminantes secundarios que al disolverse o adsorberse en el medio de difusión generan contaminación en algunos casos más nociva que la primaria. Los impactos ambientales más importantes que producen son:

- Formación del smog atmosférico en centros urbanos e industriales
- Efectos tóxicos para la salud humana

El control de las emisiones de los COV's en la atmósfera es una de las principales preocupaciones en los países de la comunidad europea. Entre uno de los principales acuerdos adoptados está en haber fijado valores umbrales en la atmósfera de compuestos orgánicos totales (comunmente conocido como índice TOC) de 35 g por m^3 de gasolina cargada [1]. El tratamiento de COV's se realiza mediante

diversas tecnologías, siendo la más prometedora, la combustión catalítica debido a su alta eficiencia a bajas concentraciones de COV's, bajo consumo de energía y baja producción de NO_x . En los últimos años, el empleo del reactor tipo knudsen constituye una alternativa prometedora debido a las bajas temperatura de operación [2, 3, 4].

Los modelos cinéticos aplicados a la combustión de COV's se pueden clasificar en los siguientes:

a) No mecanísticos como el modelo potencial donde la velocidad global del proceso es determinada por la ecuación de Arrhenius, sin la postulación de ningún mecanismo.

b) Mecanístico como los modelos de Mars-Van Krevelen y de Langmuir-Hinshelwood, en los cuales se postula un mecanismo elemental del proceso mediante un conjunto de reacciones en serie-paralelo [5]. La diferencia entre ambos modelos depende de la naturaleza de los sitios activos formados sobre la superficie del catalizador. El modelo de Mars-Van Krevelen propone un mecanismo de oxidación-reducción en los centros activos mientras que la hipótesis de Langmuir-Hinshelwood postula sitios activos de adsorción sobre los cuales los reactantes interactúan y se transforman en productos. Se pueden presentar algunas variantes de este modelo, dependiendo de la naturaleza de los centros de adsorción, que pueden ser considerados del mismo tipo para todas las moléculas o característicos para un tipo específico de moléculas.

A pesar de que se puede encontrar en la literatura algunos trabajos referentes a estudios cinéticos en combustión catalítica, éstos no se presentan con frecuencia. La mayor parte de estudios cinéticos en combustión catalítica se ha concentrado en el metano. [6]. La combustión catalítica del estireno sobre MnO/Fe_2O_3 ha sido estudiada aplicando diferentes modelos cinéticos y se ha concluido que el modelo de Langmuir-Hinshelwood describe

mejor el proceso catalítico [7]. Sin embargo, en el caso de la combustión de etilmetilcetona (MEK) y propano sobre el catalizador ZrO_2 dopado con Cr ($Cr/Zr = 0,25$) el modelo de Mars-Van Krevelen ha resultado ser el más adecuado.[8]. La aplicación de un modelo cinético específico depende de diferentes factores relacionados con el rol de los sitios activos superficiales del catalizador en el mecanismo químico.

La cinética de la combustión de MEK en un reactor de membrana en flujo a través basada en α -hematita y operando en régimen de difusión Knudsen se ha estudiado en un trabajo previo, siendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood el que mejor ajustó los datos experimentales [9]. En este tipo de combustor catalítico, los procesos de transferencia de materia son drásticamente reducidos y las colisiones de las moléculas de los reactantes con las paredes de los poros impregnados del catalizador son más frecuentes, mejorando la eficiencia del catalizador y alcanzando menores temperaturas de conversión que los sistemas convencionales (lecho fijo, monolito, etc.).

La cinética de reacción de la combustión del MEK sobre Mn_xO_y se ha estudiado a partir del modelo potencial hasta postular modelos mecanísticos en un reactor de lecho fijo bajo condiciones pseudo-diferenciales. El modelo de mejor ajuste se ha aplicado para simular el reactor en diferentes condiciones iniciales.

Este trabajo ha formado parte de mi tesis para optar el grado de Doctor en la Universidad de Zaragoza en donde incluyo otros catalizadores basados en óxidos metálicos, perovskitas y óxidos mixtos. La difusión de resultados permitirá intercambiar ideas y además, incentivar en la investigación de nuevos materiales en la combustión de COV's.

2. Parte experimental

El catalizador Mn_xO_y fue preparado por el método de precipitación, que consiste en la adición gradual (a una velocidad de 0,5 ml/min) de un exceso de solución de NH_4OH al 30 % (Panreac) a la solución precursora $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, 1 M, 99,99 % de pureza (Aldrich). En este caso se controla el pH durante la adición de NH_4OH a la solución precursora hasta producir la precipitación total.

Para el modelado cinético sobre Mn_xO_y se ha seleccionado el catalizador calcinado en aire a 350 °C por 3 h (con una rampa de calentamiento de 2 °C por min) debido a que éste ha mostrado mejor estabilidad térmica respecto al resto de muestras analizadas, además que las fases cristalinas responsables del proceso catalítico: Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y MnO_2 se forman a 350 °C por 3 h según el análisis de DRX [10] (el óxido de manganeso se ha representado de manera general como Mn_xO_y). La superficie BET de la muestra ha sido de 19,4 m²/g de catalizador [10].

Los ensayos de reacción se han llevado a cabo en un reactor tubular (9 mm de diámetro interno y 460 mm de longitud) de cuarzo introducido en un horno eléctrico que opera a presión atmosférica. Las condiciones de reacción empleadas garantizan ausencia de resistencias difusionales a la transferencia de materia (externa e interna), una conversión de MEK inferior al 30% y minimizan la formación de puntos calientes gracias a la dilución a la mitad del peso del catalizador en el lecho (100 mg) en cuarzo pulverizado en las mismas condiciones que el catalizador másico (160 – 320 μ m). En general, se ha realizado un total

de 35 experimentos agrupados en seis series donde la temperatura de reacción, medida en la superficie del lecho catalítico, se mantiene constante (medida en el rango de 175 a 225 °C). Dentro de cada serie se ha modificado la concentración de MEK en la corriente de aire alimentada (desde 500 a 2500 ppmV), y la velocidad espacial másica (abreviado como s) para garantizar condiciones pseudo-diferenciales (desde 80 h⁻¹ para 170 °C hasta 500 h⁻¹ para 225 °C). El sistema experimental utilizado para la alimentación del compuesto orgánico, así como el método de análisis ha sido descrito en trabajos previos [9, 11]. Los experimentos realizados para el modelado cinético y simulación tienen errores en el balance de carbono de ± 5 %.

3. Modelación cinética

Criterios estadísticos de selección del modelo

Cuando se realiza un ajuste numérico de una serie de datos es necesario establecer un criterio de comparación y determinar el modelo que mejor ajuste los datos experimentales. La comparación estadística entre los diferentes modelos desarrollados en el presente trabajo se ha realizado mediante la aplicación de 2 criterios estadísticos: 1.- **El criterio de selección de modelos** (MSC, por su acrónimo en inglés *Model Selection Criterion*) obtenido con el método Levenberg-Marquardt usado para minimizar la suma de cuadrados de las desviaciones. Este criterio está derivado del Criterio de Información de Akaike [12] y permite hacer una comparación directa entre modelos con distinto número de parámetros (p) que se requieren para obtener el ajuste. El ajuste más adecuado será aquél que tenga mayor valor de MSC, ya que se desea maximizar el “contenido de información” del modelo, es decir, obtener la bondad de un ajuste teniendo en cuenta también la sencillez del mismo minimizando el número de parámetros.

2.- El segundo criterio es **el coeficiente de determinación** (DC por su acrónimo en inglés *Determination Coefficient*) [12].

El MSC y el DC se definen de la siguiente manera:

$$MSC = \frac{\left(\sum_{i=1}^n (C_{obs,i} - \bar{C}_{obs,i})^2 \right)}{\left(\sum_{i=1}^n (C_{obs,i} - C_{cal,i})^2 \right)} - \frac{2p}{n} \quad (1)$$

$$DC = \frac{\left[\frac{\sum_{i=1}^n (C_{obs,i} \cdot C_{cal,i}) - \frac{\sum_{i=1}^n C_{obs,i} \cdot \sum_{i=1}^n C_{cal,i}}{n}}{\sum_{i=1}^n (C_{obs,i})^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n C_{obs,i})^2}{n}} \right]^2}{\left[\frac{\sum_{i=1}^n (C_{cal,i})^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n C_{cal,i})^2}{n}}{\sum_{i=1}^n (C_{obs,i})^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n C_{obs,i})^2}{n}} \right]} \quad (2)$$

Donde: “p” se refiere al número de parámetros, “n” se refiere al número de datos experimentales, “C_{obs}” y “C_{cal}” son las concentraciones de la variable dependiente (expresadas en ppmV) a la salida del reactor que se obtienen experimentalmente y las calculadas según el modelo cinético

aplicado, respectivamente. En este trabajo, se han considerado como variable dependiente en los modelos mecanísticos a las concentraciones de MEK, CO y de CO₂ con el objeto de ajustar todas las variables del mecanismo en serie-paralelo y cerrar balances de materia.

En los resultados finales del Programa Scienrist, se emplean también las variables estadísticas: coeficiente de correlación y de dispersión R² que se definen respectivamente por [13]:

$$\text{Correlación} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (3)$$

donde \bar{x} e \bar{y} son los valores medios de las variables x e y respectivamente, n el número de puntos y w_i los pesos estadísticos aplicados a los puntos.

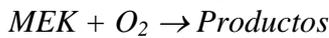
$$R^2 = \frac{\left| \sum_{i=1}^n w_i C_{obs_i}^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n w_i (C_{obs_i} - C_{cal_i}))^2}{\sum_{i=1}^n w_i} \right|}{\sum_{i=1}^n w_i (C_{obs_i})^2} \quad (4)$$

donde "C_{obs}" y "C_{cal}" tiene el mismo significado que en la expresión 2.

Modelos cinéticos para la combustión de MEK

Modelo potencial (no mecanístico)

La velocidad de reacción de desaparición de etilmetilcetona (sin postular ningún mecanismo) puede ser expresada de acuerdo a un modelo potencial como:



$$-r_{MEK} = \frac{-dC_{MEK}}{dt} = k \cdot C_{MEK}^n \cdot C_{O_2}^m \quad (5)$$

Donde:

-r_{MEK}: velocidad de desaparición de la MEK [ppmV·h⁻¹]

k : constante de velocidad de reacción [(ppmV)^{1-n-m}·h⁻¹]

C_{MEK}: concentración de MEK [ppmV]

C_{O₂}: concentración de O₂ [ppmV]

n, m : órdenes de la reacción respecto al MEK y oxígeno, respectivamente

Como se trabaja en gran exceso de oxígeno, su concentración puede asumirse constante, por lo que se englobaría dentro de la constante k, para dar:

$$-r_{MEK} = \frac{-dC_{MEK}}{dt} = k' \cdot C_{MEK}^n \quad (6)$$

Con k', constante de tipo Arrhenius:

$$k' = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

Donde:

k₀: factor pre-exponencial, mismas unidades que k' [(ppmV)¹⁻ⁿ·h⁻¹]

R: constante universal de los gases = 8,314 J/(mol·K)

E_a: energía de activación [J/mol]

Utilizando un simple artificio matemático, esta constante se ha parametrizado para que la convergencia del programa sea más rápida y eficiente. Calculando la constante k' a una temperatura de referencia, T_m, (próxima a una temperatura de trabajo y que para Mn_xO_y ha sido de 170 °C) y dividiendo por cualquier temperatura T por ésta, resulta:

$$\frac{k'(T)}{k'(T_m)} = \frac{k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}}{k_0 e^{\frac{-E_a}{RT_m}}} \quad (8)$$

Despejando k' (T) se tiene:

$$k'(T) = k'(T_m) e^{\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)} \quad (9)$$

Modelos mecanísticos

El esquema de reacción en serie-paralelo utilizado se muestra en la figura 1. Se han postulado diferentes modelos de tipo mecanístico que son: Mars-Van Krevelen y Langmuir-Hinshelwood, de los cuales ha sido elegido el segundo (en forma abreviada modelo L-H) por los valores más altos de MSC respecto a las variables dependientes, que se obtuvieron en calculos previos.

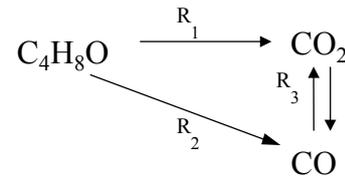
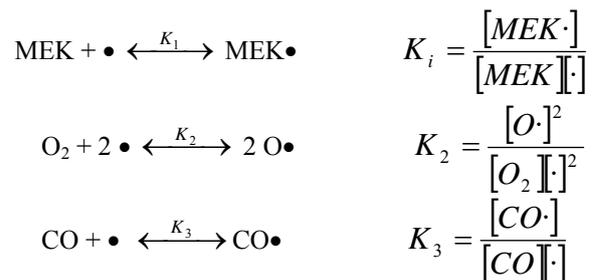


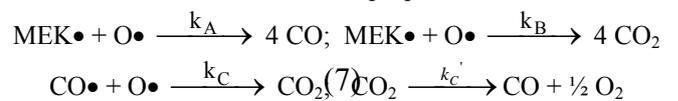
Figura 1. Esquema de reacción en serie-paralelo aplicado en los modelo mecanísticos.

El modelo L-H desarrollado considera un solo tipo de centros activos sobre los que se adsorbe tanto MEK, como el monóxido de carbono, y el oxígeno, éste último de forma disociativa. Las hipótesis del modelo suponen situación de equilibrio para la adsorción de las especies anteriores:



donde K₁, K₂ y K₃ son (6) constantes de equilibrio correspondientes a la adsorción de MEK, O₂ y CO respectivamente y (•) representa a un centro activo.

Las ecuaciones de velocidad propuestas del modelo son:



donde k_A, k_B, k_C y k'_C son constantes de velocidad que resultan del modelo.

Las expresiones finales para las velocidades de desaparición de MEK a CO₂ (R₁), de MEK a CO (R₂) y de

CO a CO₂ (R₃) que resultan de las ecuaciones de equilibrio y de velocidad anteriores se muestran a continuación:

$$R_1 = \frac{-dC_{MEK \rightarrow CO_2}}{dt} = \frac{k_1 \cdot C_{MEK}}{(1 + k' \cdot C_{MEK} + k'' \cdot C_{CO})^2} \quad (10)$$

$$R_2 = \frac{-dC_{MEK \rightarrow CO}}{dt} = \frac{k_2 \cdot C_{MEK}}{(1 + k' \cdot C_{MEK} + k'' \cdot C_{CO})^2} \quad (11)$$

$$R_3 = \frac{-dC_{CO \rightarrow CO_2}}{dt} = \frac{k_3 \cdot C_{CO}}{(1 + k' \cdot C_{MEK} + k'' \cdot C_{CO})^2} - k_3' \cdot C_{CO_2} \quad (12)$$

Con:

$$k_1 = \frac{k_B K_1 \sqrt{K_2 C_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_2 C_{O_2}})^2}; \quad k_2 = \frac{k_A K_1 \sqrt{K_2 C_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_2 C_{O_2}})^2}$$

$$k_3 = \frac{k_C K_3 \sqrt{K_2 C_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_2 C_{O_2}})^2}; \quad k_3' = k_C'$$

$$k' = \frac{K_1}{(1 + \sqrt{K_2 C_{O_2}})}; \quad k'' = \frac{K_3}{(1 + \sqrt{K_2 C_{O_2}})}$$

Las constantes k_1 , k_2 , k_3 , k_3' , k' y k'' , como se observa, están en función de las constantes de equilibrio y de velocidad definidas por el modelo por lo que se pueden considerar también constantes tipo Arrhenius de acuerdo a la expresión (7). Definiendo estas constantes con sus respectivas energías de activación (total 12) se define la cinética del proceso por las expresiones 10, 11 y 12.

Programa Scientist

El modelado de la combustión de MEK para la obtención de la cinética mediante ajustes matemáticos se ha realizado usando el programa *Micromath Scientist™ v.2.01 for Windows* de Micromath Scientific Software.

Para la obtención del modelo cinético, se han realizado experimentos en un reactor de lecho fijo operando en condiciones pseudo-diferenciales y en estado estacionario. Este reactor se ha simulado como una batería de 5 reactores de mezcla perfecta en serie, buscando para cada uno de ellos conversiones inferiores al 10 %, entrando en el rango teórico de aproximación a un lecho diferencial. Como se observa de la figura 2 se han considerado como variables dependientes además de la concentración final de MEK, las concentraciones finales de CO y CO₂.

Las ecuaciones para el cálculo de las concentraciones de MEK, CO y CO₂ a la salida de cada reactor diferencial (i) son derivadas del mecanismo de la reacción en serie-paralelo de la figura 1:

$$C_{MEK,i} = C_{MEK,i-1} - (R_1 + R_2) / (\text{velocidad espacial})_i \quad (13)$$

$$C_{CO,i} = C_{CO,i-1} + (4 \cdot R_2 - R_3) / (\text{velocidad espacial})_i \quad (14)$$

$$C_{CO_2,i} = C_{CO_2,i-1} + (4 \cdot R_1 + R_3) / (\text{velocidad espacial})_i \quad (15)$$

Considerando que:

$$\tau = \frac{1}{\text{VelocidadEspacial}} = \frac{1}{S} [\text{h}] \quad (16)$$

$$(\text{velocidad espacial})_i = (\text{velocidad espacial global}) \cdot n \quad (17)$$

$$C_{MEK \text{ inicial}}, C_{CO \text{ inicial}} = 0, C_{CO_2 \text{ inicial}} = 0$$

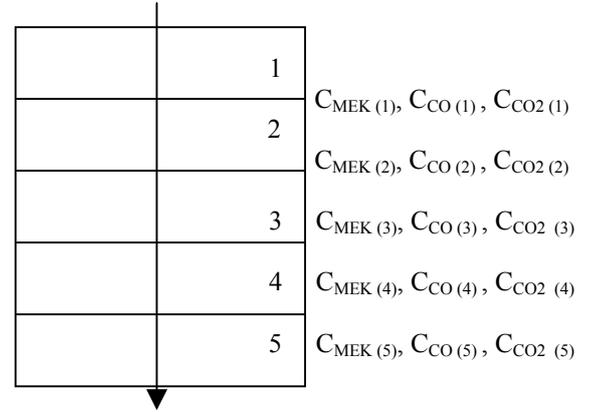


Figura 2. Esquema del reactor integral dividido en 5 reactores diferenciales aplicado en el programa *SCIENTIST* considerando las concentraciones de MEK, CO y CO₂ a la salida del reactor como variables dependientes. El índice (i) indica las concentraciones de MEK, CO y CO₂ a la salida de cada reactor diferencial.

Siendo n el número de reactores diferenciales en que se ha dividido el lecho fijo integral, en este caso 5.

Las ecuaciones aplicadas al modelo potencial se simplifican al considerar sólo la velocidad de desaparición de MEK, que se define por la expresión:

$$C_{MEK,i} = C_{MEK,i-1} - (r_{MEK})_i / (\text{velocidad espacial})_i \quad (18)$$

En la tabla 1 se muestran las constantes y variables estadísticas según el modelo potencial.

Tabla 1. Variables estadísticas según el modelo potencial.

| Catalizador | Mn _x O _y |
|---|--------------------------------|
| DC | 0,990 |
| Correlación | 0,996 |
| R ² | 0,998 |
| MSC | 4,510 |
| k (T _r ⁽³⁾) [ppmV ¹⁻ⁿ h ⁻¹] | 865,32 |
| E _a [kJ/mol] | 101,15 |
| n | 0,27 |

Como se observa de la tabla 1, el orden de reacción respecto a MEK es 0,27, menor que 1 y está en concordancia con lo observado experimentalmente de la disminución de la actividad del catalizador al aumentar la concentración inicial de MEK a la misma temperatura de reacción [10]. Además, el valor de MSC (>4,5) justifica la bondad del ajuste.

En la tabla 2 se muestran las variables estadísticas según el modelo L-H respecto a las variables dependientes así como la que resulta del ponderado del total de las variables (global).

Tabla 2. Variables estadísticas para el catalizador Mn_xO_y según el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

| Concentración | [MEK] | [CO] | [CO ₂] | Global |
|----------------|-------|-------|--------------------|--------|
| DC | 0,957 | 0,540 | 0,851 | 0,986 |
| Correlación | 0,996 | 0,945 | 0,942 | 0,998 |
| R ² | 0,993 | 0,873 | 0,981 | 0,992 |
| MSC | - | - | - | 4,25 |

En la tabla 3 se muestran los parámetros cinéticos del resultado final de ajuste según el modelo L-H parametrizados a la temperatura de 170 °C.

Tabla 3. Parámetros cinéticos según el modelo L-H.

| | | | |
|--------------------------|--------|-----------------------------|----------------------|
| k_1 [h ⁻¹] | 22,67 | k_3' [h ⁻¹] | 24,00 |
| E_1 [kJ/mol] | 55,63 | E_3' [kJ/mol] | -57,99 |
| k_2 [h ⁻¹] | 18,81 | k'' [ppmV ⁻¹] | $2,93 \cdot 10^{-3}$ |
| E_2 [kJ/mol] | 32,03 | E'' [kJ/mol] | -55,26 |
| k_3 [h ⁻¹] | 654,04 | K'' [ppmV ⁻¹] | $5,80 \cdot 10^{-4}$ |
| E_3 [kJ/mol] | 6,86 | E''' [kJ/mol] | 2,32 |

En la figura 3 se comparan los valores experimentales de la concentración de MEK, CO y CO₂ a la salida del reactor obtenidos en los ensayos cinéticos y los calculados según el modelo L-H.

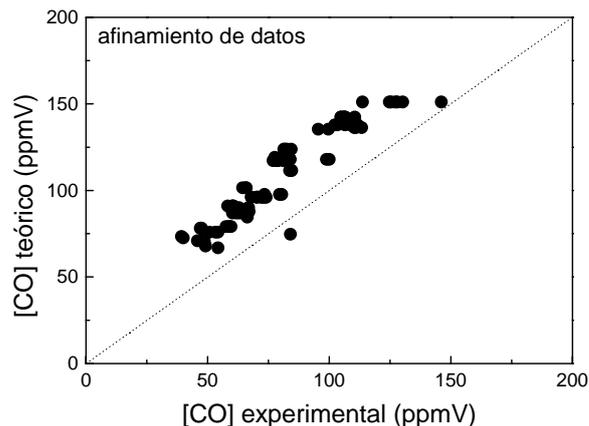
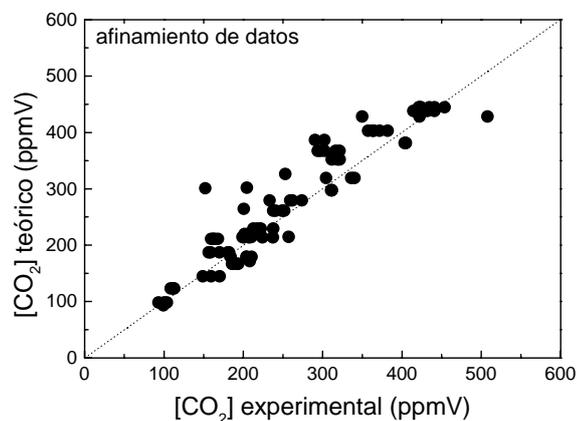
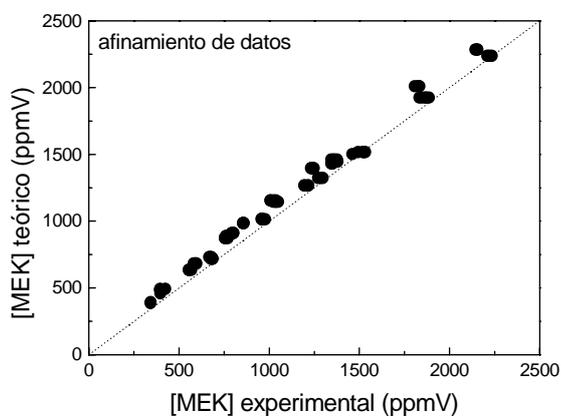


Figura 3. Comparación de datos teóricos que predice el modelo con los datos experimentales para las concentraciones MEK (arriba), CO₂ (centro) y CO (abajo).

Como se observa de la figura 3, las concentraciones de MEK y CO₂ se predicen bastante bien en el intervalo de condiciones estudiadas mientras que en el caso del CO hay mayor dispersión respecto a los datos calculados por el modelo. Los valores de [CO] en las experiencias fluctúan entre 0 y 200 ppmV y una pequeña desviación podría producir un error relativo considerable.

El valor de la energía de activación obtenidos en este trabajo para Mn_xO_y , 102 kJ/mol es comparable en magnitud con el obtenido por Gandía y col, 118 kJ/mol para Mn_2O_3 [14], acotando que en este trabajo Mn_xO_y representa un sistema híbrido de fases.

Las expresiones finales para las velocidades R_1 , R_2 y R_3 , considerando las constantes cinéticas calculadas (tabla 3) y reemplazando en las expresiones 10, 11 y 12 son:

$$R_1 = \frac{22,67 \cdot C_{MEK}}{(1 + 2,93 \cdot 10^{-3} \cdot C_{MEK} + 5,80 \cdot 10^{-4} \cdot C_{CO})^2}$$

$$R_2 = \frac{18,81 \cdot C_{MEK}}{(1 + 2,93 \cdot 10^{-3} \cdot C_{MEK} + 5,80 \cdot 10^{-4} \cdot C_{CO})^2}$$

$$R_3 = \frac{645,04 \cdot C_{CO}}{(1 + 2,93 \cdot 10^{-3} \cdot C_{MEK} + 5,80 \cdot 10^{-4} \cdot C_{CO})^2} - 24 \cdot C_{CO_2}$$

4. Simulación del reactor de lecho fijo

Las hipótesis asumidas en la simulación son las siguientes:

1. Reactor en flujo pistón, simulado como una batería de reactores diferenciales de mezcla perfecta.
2. Reactor isoterma: ausencia de gradientes radiales y axiales de temperatura (diámetro del reactor de lecho fijo de 10 mm y espesor de la membrana de 1,5 mm).

La isothermicidad del reactor integral que se asume en este trabajo se justifica considerando que el lecho catalítico del reactor ha sido de 6 mm de espesor y de 9 mm de diámetro y el catalizador ha sido diluido con polvo de cuarzo en la relación cuarzo: catalizador de 2:1 evitando de este modo la formación de puntos calientes. Tomando en cuenta

estas condiciones y que las temperaturas de reacción han sido medidas en el interior del lecho catalítico, la hipótesis de isothermicidad como primera aproximación podría aceptarse.

El programa usado para realizar la simulación de los reactores ha sido el *Microsoft FORTRAN PowerStation v.1.00 de Windows*, que usa Fortran 77 como lenguaje de programación y el compilador *FL32* [15]. El programa modela el lecho catalítico de la misma forma que en el caso del ajuste cinético, es decir, el lecho se divide en reactores diferenciales para asemejar el reactor integral. En este caso, y dadas las posibilidades de los lenguajes de programación actuales, el usuario define el número de reactores diferenciales. Para todas las simulaciones realizadas se ha escogido al azar el valor de 65 reactores diferenciales.

Calculadas las constantes cinéticas según el modelo de Langmuir-Hinshelwood se ha procedido a la simulación del reactor de lecho fijo resolviendo las ecuaciones diferenciales R_1 , R_2 y R_3 en función de las constantes cinéticas y usando como método de cálculo el de Runge-Kutta de cuarto orden [16]. Para la validación del programa como instrumento matemático de la simulación y comprobar que funciona correctamente se ha realizado la simulación de una cinética obtenida por otro autor; en particular, con la publicada por Van De Beld [17]. Los puntos experimentales se toman directamente de la bibliografía al igual que los parámetros cinéticos. La reacción simulada es la combustión de eteno y la gráfica comparativa entre los datos experimentales y los simulados con el programa FORTRAN ha confirmado su correcto funcionamiento (figura 4).

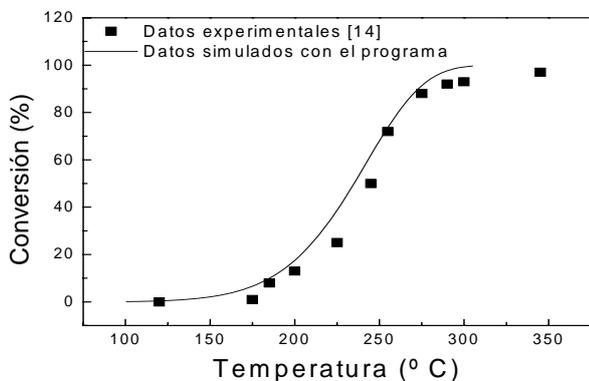


Figura 4. Comparación entre el simulado obtenido con nuestro programa (línea continua) y los puntos experimentales procedentes del trabajo de Van de Beld [17].

Los experimentos de la simulación se han seleccionado para estudiar el efecto de las variables de operación del reactor: concentración inicial de MEK, velocidad especial. Además para evaluar la capacidad de predicción del modelo cinético se han simulado las curvas del porcentaje de rendimiento a CO en función de la temperatura. Siendo el CO el único producto intermedio, su predicción hace posible analizar las bondades del modelo cinético aplicado. En las figuras 5, 6, 7 y 8, las curvas de simulación se indican con línea continua.

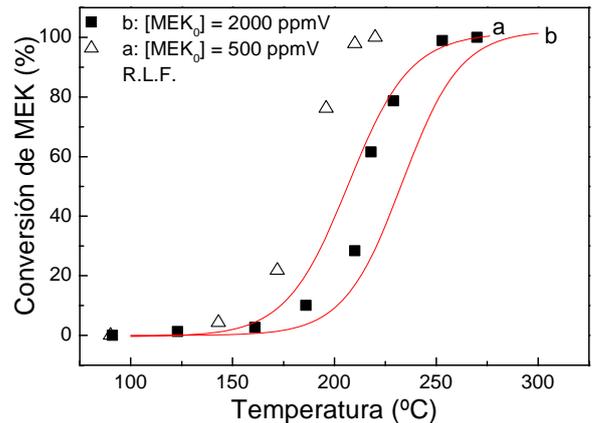


Figura 5. Curvas *light-off* simuladas para Mn_xO_y con diferentes concentraciones iniciales de MEK para $s = 80 h^{-1}$.

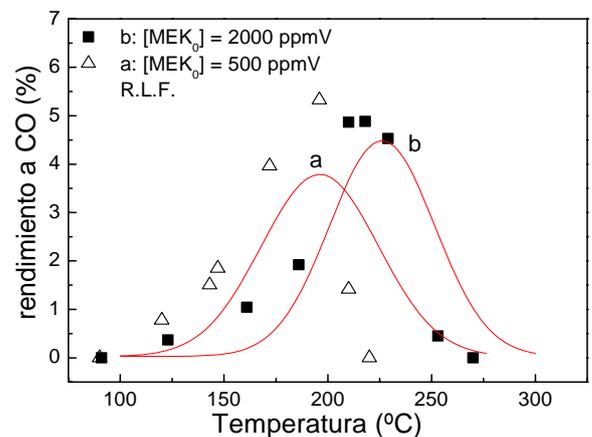


Figura 6. Curvas del rendimiento a CO (%) simuladas para Mn_xO_y con diferentes concentraciones iniciales de MEK para $s = 80 h^{-1}$.

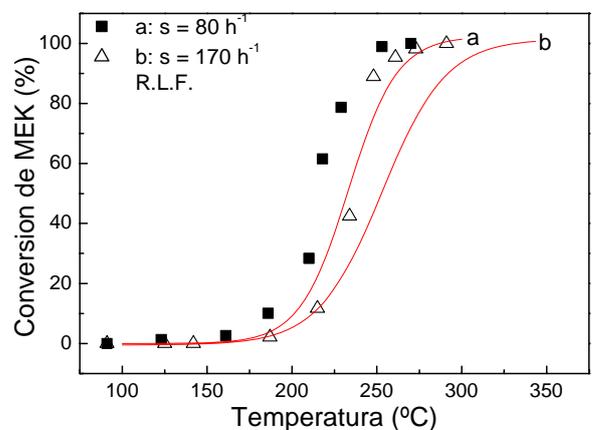


Figura 7. Curvas *light-off* simuladas para Mn_xO_y con diferentes velocidades espaciales para $[MEK_0] = 2000 ppmV$.

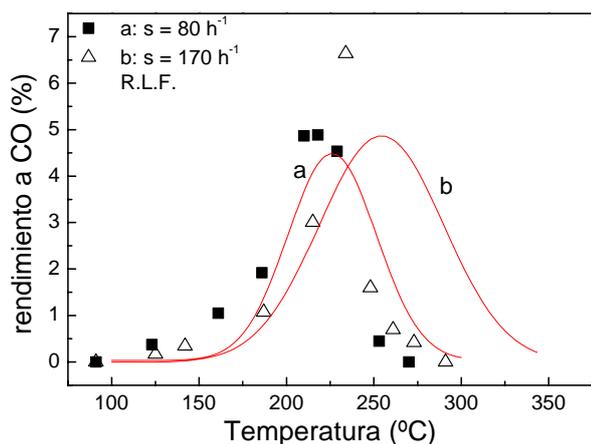


Figura 8. Curvas del rendimiento a CO (%) simuladas para Mn_xO_y con diferentes velocidades espaciales para $[MEK_0] = 2000 \text{ ppmV}$.

5. Discusión de resultados de la simulación

En condiciones de lecho fijo el modelo de reactor con la cinética obtenida, predice razonablemente bien las curvas conversión-temperatura y su evolución con las variables: concentración inicial de MEK y velocidad espacial (figuras 5 y 7), si bien en todos los casos los resultados experimentales mejoran los predichos en la simulación. Esta ligera discrepancia puede atribuirse a aspectos no considerados en el modelo de simulación del reactor usado (por ejemplo, la posible existencia de un punto caliente en el lecho dada la exotermicidad de la reacción) que derivan en una mayor conversión a una temperatura dada, más que a problemas en la cinética desarrollada.

Con relación al rendimiento a CO la predicción es bastante buena respecto a las tendencias para un aumento de concentración inicial (curvas a y b, figura 6) y de velocidad espacial (curvas a y b, figura 8). Las curvas de rendimiento a CO para un aumento de velocidad espacial (curvas a, b figura 8) se desplazan a elevados valores para un aumento de la velocidad espacial de acuerdo con lo observado experimentalmente. En ambos casos, el aumento de la cantidad de MEK conlleva a una combustión más incompleta y por lo tanto, a mayores concentraciones de CO.

6. Conclusiones

1.- Se ha establecido el modelo cinético de la combustión de MEK sobre el catalizador Mn_xO_y concluyendo que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de Langmuir-Hinshelwood con un solo tipo de centros activos y con adsorción de CO.

2.- Se ha simulado el reactor de lecho fijo para el catalizador Mn_xO_y en su operación normal en condiciones integrales sobre la base de la cinética de Langmuir-Hinshelwood de mejor ajuste suponiendo un funcionamiento isoterma y flujo pistón ideal del gas a través del lecho permitiendo cuantificar las concentraciones de MEK, CO y CO_2 a la salida del lecho catalítico del reactor integral.

3.- La capacidad de predicción de la simulación aplicada a Mn_xO_y usando la cinética aquí desarrollada es buena y las tendencias siempre están bien simuladas. Así, la cinética desarrollada puede ser eficazmente utilizada en la predicción de resultados en reactores integrales de lecho fijo y membrana, posibilitando la realización de estudios paramétricos que se necesiten en trabajos posteriores.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la ayuda económica del Gobierno de Aragón, España. Se agradece el valioso aporte de los Dres. María Pilar Pina y Javier Herguido al contenido de este trabajo.

- Khan F. J. and Ghoshal A. Kr. J of loss Pvention in the Pross. Ind. 13, 527-545 (2000).
- Pina M. P., Irusta S., Menéndez M., Santamaría J., Hughes R., Boag N. Combustion of volatile organic compounds of Pt-based catalytic Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4557 (1997).
- Pina M. P., Irusta S., Menéndez M., Santamaría J., Hughes R., Boag N. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4557 (1997).
- Zalamea S., Pina M. P., Villellas A., Menéndez M., Santamaría J, Combustion of volatile organic compound over mixed-regime catalytic membranes, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **67**, 1, 13-19 (1999).
- Mazzarino L. and Barresi A. A. *Cat. Today*, 335-348 (1993).
- Hughes K. J., Turanyi T., Claghe A., and Pilling M. J. (2000). Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. *International Journal of Chemical kinetics*, submitted for publication.
- Tseng T. K. and Chu H. The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe_2O_3 catalyst, *The Science of the Total Environment* 275, 83-93 (2001).
- Choudhary V.R., Deshmukh G. M., Kinetics of the complete combustion of dilute propane and methyl ethyl ketone over Cr-doped ZrO_2 catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 60, 1575-1581 (2005).
- Picasso G., Quintilla A., Pina M. P. and Herguido J. Kinetic Study of the Combustion of methyl-ethyl ketone over α -Hematite, *Eng. Chem. J.* 102-2, 107-117 (2004).
- Picasso G. Combustión de compuestos orgánicos volátiles en reactores de membrana catalítica mesoporosa basados en óxidos metálicos. Estudio cinético y simulación. Tesis para optar el grado de Doctor en Ciencias Químicas, Zaragoza (2005).
- Picasso G., Quintilla A., Pina M. P. and Herguido J. Kinetic Study of the Combustion of methyl-ethyl ketone over α -Hematite, *Eng. Chem. J.* 102-2, 107-117 (2004).
- Lopatkin, A.A. Tratamiento de resultados en cálculos termodinámicos. Editorial Mir, (1980).
- Gandía L. M., Gil A. and Korili S. A. Effects of various alkali-acid additives on the activity of a manganese oxide in the catalytic combustion of ketones, *Appl. Catal. B: Environ.* 33, 1-8 (2001).
- Fortran Programs for Chemical Process Design, Analysis and Simulation. Kayode Coker, Kayode A. Coker. Publisher: Gulf Professional Publishing Company.
- Burden R., Douglas F., "Análisis Numérico", p. 252-286, 6ta Edición, International Thomson Editores (1998).
- Van de Beld L, Bijl P. G., Reinders A., Van Der Werf B., Westerterp K. R. The catalytic oxidation of organic contaminants in a packed bed reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 49, N° 24a, p. 4361-4373 (1994)

