

# Estrategias para la Introducción de un Modelo Cinético en una Reacción de Combustión

Gino Picasso

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: gpicasso@unizar.es

Recibido el 15 de diciembre del 2005; aceptado el 22 de diciembre del 2005

En este trabajo se desarrolla un modelo cinético para la reacción de combustión de etilmetilcetona (MEK) sobre el catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir de la proposición de un posible mecanismo de reacción hasta la obtención del modelo cinético final. Con este estudio se pretende responder a algunas interrogantes que han surgido por la publicación de un trabajo anterior en lo referente a la selección más adecuada del modelo final y que consiste en la proposición de una estrategia que apunta a facilitar el cálculo matemático basándose en aproximaciones escalonadas. Se propone como estudio previo al modelado, un cálculo aproximado que se realiza empleando el programa EXCEL. Con ayuda de las constantes obtenidas en este preajuste se busca el modelo de mejor ajuste con el programa SCIENTIST. Los modelos mecanísticos investigados han sido: el modelo de Mars-Van Krevelen (MVK) y el de Langmuir-Hinshelwood (LH), asumiendo como hipótesis inicial un reactor pseudo-diferencial a flujo pistón. El modelo de mejor ajuste ha sido el correspondiente al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood y se ha detallado este último mediante un estudio de posibles variantes siendo el que considera la adsorción del CO sobre la superficie del catalizador, el mecanismo que mejor ha descrito los datos experimentales (modelo identificado como LH3). En la aplicación del modelo LH3, se ha considerado inicialmente la concentración del COV como variable dependiente para luego con las constantes cinéticas obtenidas en esta aproximación trabajar en una segunda etapa con todas las variables dependientes del modelo que además de la concentración de MEK fueron las concentraciones del CO y  $\text{CO}_2$ . Esta estrategia ha resultado ser óptima y ha permitido alcanzar el modelo final con mayor facilidad.

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

A kinetic model of combustion reaction of MEK (methyl ethyl ketone) over  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beginning from the proposition of possible mechanisms until achieving a final kinetic model is developed in this work. This contribution pretends to resolve some questions introduced in a previous work related with the more suitable model selection. The aim of this work consists in the proposal of strategies addressing to improve the mathematical tools based on gradual approaches. A first estimated approximation carried out in EXCEL is proposed as a previous study to the model selection. The obtained constants have been used as starting values in the searching of the best fitted model with SCIENTIST program. The mechanistic models tested in this work were: Mars-Van Krevelen (MVK) and Langmuir-Hinshelwood model (LH) assuming a plug flow reactor operating under quasi differential conditions as initial hypothesis. The best was the Langmuir-Hinshelwood model. Some variants of this mechanism were tested being the best the model which considers adsorption of CO over catalyst surface (identified as LH3). The calculations in the application of model LH3 were made assuming the VOC concentration as depending variable in the initial approach after which with the outlet constants as initial constants in a second etap the final model was obtained considering all the depending variables of the model which were besides MEK, the concentrations of CO and  $\text{CO}_2$ . The suggested strategy leads to obtain good results and its application allowed to goal the final model in a very simply way.

Keywords: kinetic modeling, MEK combustion, Fe oxide based catalyst.

## 1. Introducción

La introducción de un modelo cinético en la combustión de etilmetilcetona (MEK) sobre  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  ha sido estudiada en un trabajo previo [1]. Sin embargo, algunos conceptos relacionados con el hallazgo del modelo final a partir de los datos experimentales han creado ciertas interrogantes que espero esclarecer en este trabajo. Las condiciones de trabajo son similares incluyendo las condiciones experimentales (equipo de trabajo) y las hipótesis asumidas en el modelo. Se ha seleccionado como reacción para introducir el modelo cinético a la combustión de MEK sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -hematita), catalizador que presenta diversas aplicaciones a altas temperaturas ( $T > 700$  °C), por ejemplo en la combustión de metano [2].

El objetivo principal de este trabajo es la selección más adecuada del modelo final mediante la proposición de una estrategia que apunta a facilitar el cálculo matemático basándose en aproximaciones escalonadas. Este trabajo pretende facilitar los cálculos para encontrar el modelo final mediante un método riguroso y que podría servir de ejemplo

para diversas aplicaciones relacionadas con aproximaciones cinéticas.

## 2. Parte experimental

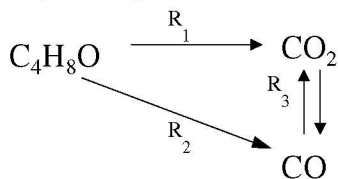
El catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ha sido preparado por el método de precipitación empleando  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 30% (Panreac) como agente precipitante. El método en detalle ha sido discutido en trabajos anteriores [3, 4]. Para el modelado cinético sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se ha seleccionado el catalizador tratado a 170 °C por 5 h y calcinado en aire a 600 °C por 6 h (con una rampa de calentamiento de 2°C por minuto) debido a que éste ha mostrado mejor estabilidad térmica respecto al resto de muestras analizadas, además que la fase cristalina ( $\alpha$ -hematita), responsable del proceso catalítico se forma con suficiente grado de cristalinidad en estas condiciones [3]. La superficie BET de la muestra ha sido de 5,5  $\text{m}^2/\text{g}$  de catalizador mientras que el tamaño medio de la cristalita es de 30 nm [4].

Las condiciones de reacción empleadas garantizan ausencia de resistencias difusionales a la transferencia de materia (externa e interna), el transcurso de la reacción en

régimen cinético (conversión de *MEK* inferior al 30%) y la minimización de 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  $\mu\text{m}$ ). En general, se ha realizado un total de 30 experimentos agrupados en 4 series donde las temperaturas de reacción, medida en  $^{\circ}\text{C}$  en la superficie del lecho catalítico, han sido las siguientes: 250, 265, 275 y 285. Dentro de cada serie se ha modificado la concentración de *MEK* en la corriente de alimentación (desde 500 a 2000 ppmV), la velocidad espacial másica (abreviado como *s*) se ha fijado en el rango de 80 hasta 500  $\text{h}^{-1}$ . El sistema experimental utilizado para la alimentación del compuesto orgánico, así como el método de análisis ha sido descrito en trabajos previos [3, 4]. Los experimentos realizados para el modelado cinético tienen errores en el balance de carbono de  $\pm 5\%$ .

### 3. Resultados y discusión

El esquema de la reacción es similar al aplicado en trabajo previo [1] y es el siguiente:



**Figura 1.** Esquema de la reacción en serie-paralelo de la combustión de *MEK* aplicada en este trabajo.

La velocidad de desaparición de *MEK* de acuerdo al esquema de la figura 1 se determina mediante la siguiente expresión:

$$-\frac{\partial \text{MEK}}{\partial t} = k_1 \text{MEK}^{n_1} + k_2 \text{MEK}^{n_2}$$

donde:  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes cinéticas de las reacciones de formación del  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  a partir de *MEK*;  $n_1$  y  $n_2$  son los respectivos órdenes de reacción.

La diferencial  $-\frac{\partial \text{MEK}}{\partial t}$  en la 1ra y 2da aproximación se determina midiendo las concentraciones iniciales y finales del *MEK* (considerando las bajas conversiones) de la siguiente forma:

$$\frac{\text{MEK}_o - \text{MEK}_j}{\tau} = \text{MEK}_o X_A s \quad (1)$$

donde:  $X_A$  es la conversión en tanto por 1,  $\tau$  es el tiempo espacial y  $s$  es la velocidad espacial.

Expresando todo en función de la conversión se tiene entonces:

$$X_A = \frac{k_1 \text{MEK}^{n_1}}{s \text{MEK}_o} + \frac{k_2 \text{MEK}^{n_2}}{s \text{MEK}_o} \quad (2)$$

En los ajustes,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  corresponden a la velocidad de transformación de *MEK* a  $\text{CO}_2$ , de *MEK* a  $\text{CO}$  y de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  respectivamente.

Los modelos mecanísticos aplicados en la combustión de *MEK* sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en este estudio han sido el de Mars-Van Krevelen (MVK) y Langmuir-Hinshelwood (LH).

#### Primera aproximación

Las ecuaciones aplicadas en la primera aproximación han sido las siguientes:

##### 1.- Modelo Mars-Van Krevelen (MVK)

La reacción de combustión del COV (compuesto orgánico volátil) ocurre del siguiente modo:

1)  $\text{COV} + \text{catalizador oxidado} \rightarrow \text{productos} + \text{catalizador reducido}$ ,  $k_i$

2)  $\alpha \text{O}_2 + \text{catalizador reducido} \rightarrow \text{catalizador oxidado}$  (regeneración),  $k_{oi}$

Reacción total:  $\text{COV} + \alpha \text{O}_2 \rightarrow \text{productos}$ ,  $k$

donde,  $k_i$ ,  $k_{oi}$  y  $k$  son las constantes de las reacciones.

El modelo Mars-Van Krevelen asume que la velocidad de oxidación del COV, ( $-r_i$ ) es proporcional al porcentaje de sitios oxidados del catalizador ( $\theta$ ) y de la concentración del COV ( $C_i$ ) mientras que la velocidad de oxidación del catalizador reducido ( $-r_{oi}$ ) es proporcional al porcentaje de sitios reducidos del catalizador ( $1-\theta$ ) y a la concentración de  $\text{O}_2$  ( $C_{oi}$ ), por lo tanto, las ecuaciones correspondientes a las velocidades de desaparición  $-r_i$  y  $-r_{oi}$  según el modelo MVK son:

$$-r_i = k_i C_i \theta$$

$$-r_{oi} = k_{oi} C_{oi} (1-\theta)$$

Si  $\alpha$  es la cantidad de moles de  $\text{O}_2$  que se necesitan para oxidar 1 mol de COV,  $-r_{oi}$  sería equivalente a  $-\alpha r_i$  en el estado estacionario. Entonces las ecuaciones anteriores se pueden expresar de la siguiente forma:

$$(1/-r_i) = (\alpha/k_{oi} C_{oi}) + (1/k_i C_i) \quad (3)$$

Debido a que  $C_{oi} \gg C_i$  en la mayoría de los casos,  $C_{oi}$  se puede considerar una constante entonces la última expresión se puede considerar una dependencia lineal entre  $(-1/r_i)$  y  $(1/C_i)$ .

##### 2.- Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH):

El mecanismo simplificado de L-H es el siguiente:

1)  $\text{COV} + \text{sito activo}(\bullet) = \text{COV}(\bullet)$ ,  $K_i$

2)  $\text{O}_2 + 2(\bullet) = 2 \text{O}(\bullet)$ ,  $K_{oi}$

Reacción total:  $\text{COV} + 2\text{O}(\bullet) \rightarrow \text{productos}(\bullet)$ ,  $k$

donde  $k$ ,  $K_i$  y  $K_{oi}$  se pueden considerar constante a la misma temperatura  $T$ .

Se asume que las propiedades de todos los sitios activos del catalizador son las mismas y que el oxígeno molecular se disocia en oxígeno atómico. En este caso la velocidad de desaparición del COV es:

$$r_i = k \theta_i \theta_{oi} = k K_i C_i \sqrt{K_{oi} C_{oi}} / (1 + K_i C_i + \sqrt{K_{oi} C_{oi}})^2$$

donde  $\theta_i$ ,  $\theta_{oi}$  representa la fracción de sitios adsorbidos para el COV y  $O_2$ .

Definiendo las constantes  $K'$  y  $K''$  y considerando que  $C_{oi}$  es constante tenemos:

$$K' = kK_i K_{oi} C_{oi} / (1 + K_{oi} C_{oi})^2$$

$$K'' = K_i / (1 + K_{oi} C_{oi})$$

Reemplazando  $K'$  y  $K''$  en la ecuación para  $r_i$  anterior se obtiene:

$$\sqrt{-\frac{C_i}{r_i}} = (1/\sqrt{K'}) + (K''/\sqrt{K'}) * C_i \quad (4)$$

Las ecuaciones (3) y (4) correspondientes a los modelos MVK y LH respectivamente, son las empleadas usando el programa EXCEL.

Se ha procedido como una primera aproximación un mecanismo de reacción que considera sólo la velocidad de desaparición de *MEK* de acuerdo a los modelos de Mars-Van Krevelen (MVK) y Langmuir-Hinshelwood (LH) similar a otros trabajos [5]. Para verificar el mecanismo MVK se grafica  $1/R_1$  vs  $1/MEK$  (ecuación (3)) y en el caso del mecanismo LH se grafica  $(MEK/R_1)^{0.5}$  vs  $MEK$  (ecuación (4)) donde *MEK* se calcula como concentración media de acuerdo a la ecuación (1). Las dependencias son lineales considerando a la temperatura como una constante en cada serie. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

**Tabla 1.** *Dispersiones medias cuadráticas de las dependencias lineales 1/R1 vs 1/MEK según MVK.*

T (°C)	R <sup>2</sup>
250	0,229
265	0,583
275	0,554
285	0,885

**Tabla 2.** *Dispersiones medias cuadráticas de las dependencias lineales (MEK/R1)<sup>0.5</sup> vs MEK según LH.*

T (°C)	R <sup>2</sup>
250	0,8824
265	0,785
275	0,751
285	0,4452

Como se observa de las Tablas 1 y 2, el modelo LH ajusta con valores altos de R<sup>2</sup> en todo el intervalo de temperaturas con excepción de 285 °C.

## Segunda aproximación

Siendo el modelo LH el que produce mejores coeficientes de regresión se eliminan algunos datos de los resultados para mejorar los ajustes y se calcula las constantes A y B de la siguiente ecuación:

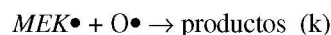
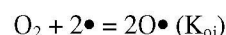
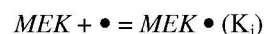
$$(MEK/R_1)^{0.5} = A + B \cdot MEK \quad (5)$$

donde:  $A = 1/\sqrt{K'}$  y  $B = K''/\sqrt{K'}$ ,

$$K' = \frac{k \cdot K_i K_{oi} C_{oi}}{(1 + K_{oi} C_{oi})^2} \quad \text{y} \quad K'' = \frac{K_i}{1 + K_{oi} C_{oi}}, \text{ son constantes}$$

para una temperatura determinada.

Se propone inicialmente un mecanismo LH simplificado similar a otros trabajos [5]:



No se considera ni la adsorción de CO ni la de CO<sub>2</sub>. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** *Dispersiones medias cuadráticas de las dependencias lineales según ecuación (5).*

T (°C)	R <sup>2</sup>	A	B
250	0,945	0,1207	1,907E-4
265	0,933	0,1493	9,894E-5
275	0,9313	0,1179	5,792E-5
285	0,912	0,0908	2,703E-5

Para calcular  $K'$  y  $K''$  se han considerado las temperaturas (en °C) 250, 265 y 275 por presentar mejores regresiones. Las constantes  $K'$  y  $K''$  se han parametrizado según la ecuación de Arrhenius considerando para el catalizador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> una temperatura de referencia igual a 200 °C [1]. En esta temperatura de trabajo, la conversión es bien definida para el catalizador y la fase activa esta bien formada de acuerdo al análisis XRD [4].

## Tercera aproximación

En la tercera aproximación se ha aplicado el programa SCIENTIST tomando en cuenta sólo la desaparición de *MEK*, procedimiento similar al aplicado para Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [1]. Las constantes iniciales del programa SCIENTIST son las calculadas en la aproximación 2. De este modo, el modelo de mejor ajuste se determina con mayor facilidad. Los resultados finales del modelo LH se muestran en la Tabla 3. Las constantes cinéticas  $k_{LH}$ ,  $k'_{LH}$  correspondientes al modelo LH [1] y parametrizadas a 200 °C se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Constantes cinéticas y estadísticas para la tercera aproximación con aplicación de SCIENTIST.

DC	0,976
Correlación <sup>(1)</sup>	0,988
R <sup>2</sup> (2)	0,996
MSC	3,654
k <sub>LH</sub> (T <sub>r</sub> ) [ppmVh <sup>-1</sup> ]	2,34
E <sub>a</sub> [kJ/mol]	102,47
k' <sub>LH</sub> (T <sub>r</sub> ) [ppmVh <sup>-1</sup> ]	1,33·10 <sup>-3</sup>
E' <sub>a</sub> [kJ/mol]	-25,66

El concepto de MSC (criterio de selección del modelo) definido por Akaike [6] es un criterio estadístico para determinar la bondad del ajuste. Los valores de MSC mayores de 3 se consideran aceptables como en este caso [6].

#### Cuarta aproximación

Ya que el mecanismo LH es el mejor en cuanto al ajuste de datos se han explorado algunas variantes de este modelo. Las suposiciones y ecuaciones así como las condiciones de aplicación del programa SCIENTIST se han descrito en trabajo previo [7]. En este caso también el modelo LH3 que considera la adsorción de CO ha sido el más aceptable como en el caso del Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [1]. Las constantes iniciales del programa SCIENTIST se han tomado a partir de la tercera aproximación. Se ha considerado únicamente como variable dependiente la concentración de MEK a la salida del reactor. Este criterio es el más aconsejable en esta etapa del trabajo para facilitar la convergencia de los datos cinéticos. Las constantes cinéticas parametrizadas a 200 °C se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Constantes cinéticas para la cuarta aproximación con aplicación de SCIENTIST.

k <sub>1</sub> [h <sup>-1</sup> ]	1,48
E <sub>1</sub> [kJ/mol]	114,41
k <sub>2</sub> [h <sup>-1</sup> ]	1,31
E <sub>2</sub> [kJ/mol]	77,24
k <sub>3</sub> [h <sup>-1</sup> ]	187,82
E <sub>3</sub> [kJ/mol]	31,98
k <sub>3</sub> ' [h <sup>-1</sup> ]	23,29
E <sub>3</sub> ' [kJ/mol]	0,45
k' [ppmV <sup>-1</sup> ]	4,71·10 <sup>-4</sup>
E' [kJ/mol]	1,75
k'' [ppmV <sup>-1</sup> ]	0,06
E'' [kJ/mol]	-90,90

Las constantes estadísticas para este ajuste se muestran en la Tabla 6. Los valores negativos de la energía en el caso de E'' (Tabla 5) no invalidan el ajuste pues se trata de

valores aparentes. Los valores reales de la energía resultan de la suma de varios valores aparentes cuyo resultado final es un valor positivo.

Como se observa de la tabla 6, el valor de MSC es más alto (4,58 vs 3,65), lo cual indica una mejora en el ajuste.

#### Quinta aproximación

Esta aproximación se ha realizado en las mismas condiciones que la anterior pero considerando en el ajuste como variables dependientes a las concentraciones de MEK, CO y CO<sub>2</sub> a la salida del reactor. Las constantes cinéticas y estadísticas se muestran en las Tablas 7 y 8, respectivamente.

**Tabla 6.** Constantes estadísticas para la cuarta aproximación con aplicación de SCIENTIST.

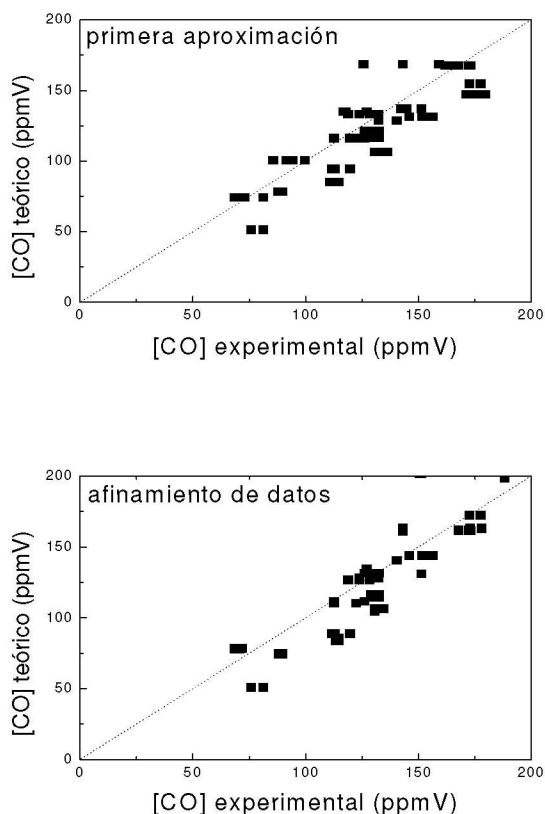
CD	0,9908
Correlación	0,9955
R <sup>2</sup>	0,9960
MSC	4,5796

**Tabla 7.** Constantes cinéticas para la quinta aproximación con aplicación de SCIENTIST.

k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )	1,11·10 <sup>-3</sup>
E <sub>1</sub> (kJ/mol)	299,67
k <sub>2</sub> (h <sup>-1</sup> )	26,34
E <sub>2</sub> (kJ/mol)	1,92
k <sub>3</sub> (h <sup>-1</sup> )	2249,78
E <sub>3</sub> (kJ/mol)	-40,98
k <sub>3</sub> ' (h <sup>-1</sup> )	1,09·10 <sup>-11</sup>
E <sub>3</sub> '(kJ/mol)	647,66
k' (ppmV <sup>-1</sup> )	1,37·10 <sup>-3</sup>
E' (kJ/mol)	-36,12
k'' (ppmV <sup>-1</sup> )	4,89·10 <sup>-4</sup>
E'' (kJ/mol)	36,16

**Tabla 8.** Constantes estadísticas para la quinta aproximación con aplicación de SCIENTIST.

Variable	[MEK]	[CO]	[CO <sub>2</sub> ]	LH-3
DC	0,993	0,585	0,934	0,987
Correlación	0,997	0,905	0,966	0,993
R <sup>2</sup>	0,999	0,971	0,992	0,996
MSC	-	-	-	4,31



**Figura 2.** Evolución desde la cuarta aproximación (arriba) hasta la quinta aproximación (abajo) para [CO] según el modelo LH3 en la combustión del MEK sobre  $Fe_2O_3$

$$R_1 = \frac{-dC_{MEK \rightarrow CO_2}}{dt} = \frac{k_1 \cdot C_{MEK}}{(1 + k' \cdot C_{MEK} + k'' \cdot C_{CO})^2} = \frac{0,0011 \cdot C_{MEK}}{(1 + 1,37 \cdot 10^{-3} \cdot C_{MEK} + 4,89 \cdot 10^{-4} \cdot C_{CO})^2}$$

$$R_2 = \frac{-dC_{MEK \rightarrow CO}}{dt} = \frac{k_2 \cdot C_{MEK}}{(1 + k' \cdot C_{MEK} + k'' \cdot C_{CO})^2} = \frac{26,34 \cdot C_{MEK}}{(1 + 1,37 \cdot 10^{-3} \cdot C_{MEK} + 4,89 \cdot 10^{-4} \cdot C_{CO})^2}$$

$$R_3 = \frac{-dC_{CO \rightarrow CO_2}}{dt} = \frac{k_3 \cdot C_{CO}}{(1 + k' \cdot C_{MEK} + k'' \cdot C_{CO})^2} - k_3' \cdot C_{CO_2} = \frac{2249,78 \cdot C_{CO}}{(1 + 1,37 \cdot 10^{-3} \cdot C_{MEK} + 4,89 \cdot 10^{-4} \cdot C_{CO})^2} - 1,09 \cdot 10^{-11} \cdot C_{CO_2}$$

Las ecuaciones finales anteriores reflejan la naturaleza intrínseca del catalizador  $Fe_2O_3$  en la combustión de MEK. El mecanismo del modelo de mejor ajuste para el  $Fe_2O_3$  coincide con el correspondiente a  $Mn_xO_y$  para la misma reacción, sin embargo las constantes cinéticas son completamente diferentes [1].

Es necesario acotar que las ecuaciones cinéticas del modelo LH3 que describen el comportamiento cinético de la combustión de MEK sobre  $Fe_2O_3$  no considera fenómenos de desactivación que se presentan en aplicaciones a altas temperaturas ( $T > 400$  °C) debido a fenómenos de sinterización o formación de coque (residuo carbonoso). [8-10]. En estos casos, un estudio aparte es necesario para

Como se observa de la tabla 8, el factor de correlación para [MEK] es alto, siguiendo en magnitud el correspondiente a  $[CO_2]$  y por último a [CO] indicando en este último, una mayor dispersión de los datos experimentales respecto a los calculados por el modelo. Hay que considerar que los valores de [CO] en las experiencias fluctúan entre 0 y 200 ppmV y una pequeña desviación podría producir un error relativo considerable. El menor valor de MSC en la quinta aproximación (tabla 8) con respecto a la cuarta aproximación (tabla 6) se explica por que en el primer caso el programa *SCIENTIST* calcula un ponderado considerando la correlación de datos de 3 variables simultáneamente mientras que en el ajuste en la cuarta aproximación se calcula tomando como referencia la concentración del MEK cuya correlación es alta (0,99). Una magnitud indicativa de la mejora en el ajuste es la concentración de CO cuya evolución se observa comparando los datos teóricos con los experimentales (figura 2).

Se puede observar para el caso de la concentración de CO, las magnitudes inicialmente dispersas adquieren valores más cercanos alrededor de la línea teórica (figura 2), justificando la quinta aproximación. Un comportamiento similar se obtiene con las otras concentraciones de MEK y  $CO_2$ , por lo que la estrategia propuesta basada en aproximaciones sucesivas ha permitido obtener el modelo final con relativa facilidad.

Las ecuaciones finales para  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , considerando los resultados de la tabla 7, son las siguientes:

describir la cinética de la desactivación del catalizador [11-12]. En este trabajo, este fenómeno no se presentó pues las temperaturas de trabajo han estado por debajo de 300 °C.

El método expuesto representa una pequeña contribución para abordar con éxito un problema cinético en una reacción de combustión pero es extensible a otro tipo de reacciones (hidrogenación por ejemplo). El mecanismo cinético puede modificarse dependiendo del tipo de reacción y naturaleza del catalizador pero las estrategias de introducción del modelo cinético son las mismas. El método aquí aplicado no es el único, sin embargo la evolución de los datos y su mejor ajuste en cada etapa sucesiva lo hace atractivo y el más aconsejable.

#### 4. Conclusiones

El mecanismo LH3 que considera la adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador es el mejor en describir cinéticamente la combustión de *MEK* sobre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se ha evidenciado una evolución favorable del ajuste de datos experimentales desde la etapa inicial hasta la final justificando la estrategia propuesta.

El método aquí propuesto en la combustión de *MEK* sobre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> constituye un ejemplo de introducción de un modelo cinético en base a aproximaciones cinéticas escalonadas.

- 
1. Picasso G., Estudio cinético de la combustión de etilmetilcetona sobre Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, *REVCUNI* **9** (1), p. 53-59 (2005).
  2. Barbosa L., Herguido J., Santamaría J., Methane combustion over unsupported iron oxide catalysts, *Catal. Today* **64**, p. 43-50 (2001).
  3. Picasso G., Quintilla A., Pina M.P., Herguido J., Total combustion of methyl-ethyl-ketone over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalytic membrane reactors, *Appl. Catal. B: Environ.* **46**, p. 133-143 (2003).
  4. Picasso G., Quintilla A., Pina M. P. and Herguido J. Kinetic Study of the Combustion of methyl-ethyl ketone over  $\alpha$ -Hematite, *Eng. Chem. J.* 102-2, 107-117 (2004).
  5. Tseng T. K. and Chu H. The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *The Science of the Total Environment* **275**, 83-93 (2001).
  6. Akaike H., An information Criterion (AIC), *Math. Sci.* **14**, p. 5-9 (1976).
  7. 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).
  8. Spivey J.J., Butt J.B. Literature review: deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds, *Catal. Today* v. 11, i. 4, p. 465-500 (1992).
  9. Rombi E., Monaci R., Solinas V. Kinetics of catalyst deactivation. An example: methylnaphthalene transformation, *Catal. Today*, v. 52, i. 2-3, p. 321-330 (1999).
  10. Forzatti P., Lietti L. Catalysts deactivation, *Catal. Today* v. 52 i. 2-3, p. 165-181 (1999).
  11. González-Burillo M., Barbosa L., Herguido J., Santamaría J., The influence of the permeation regime on the activity of catalytic membranes for methane combustion, *J. Catal.* **218**, 457-459 (2003).
  12. Yuhong Z., Guoxing X., Shishan S., Weishen Y., Deactivation studies over NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for partial oxidation of methane to syngas, *Catal. Today* v. 63, p. 517-522 (2000).