



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS CON TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS USANDO MÉTODOS NO ISOTERMOS DE AJUSTE A MODELOS Y LIBRE DE MODELOS

Alumno *Mur Sanz de Galdeano, Ramón*
Fecha *Junio 2014*

Directores

Dr. José María Arandes Esteban
Dr. Pedro Castaño Sánchez

Curso Académico

2013/14

ÍNDICE

OBJETIVOS	III
1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.- ESTUDIOS CINÉTICOS SUPONIENDO MODELOS DE REACCIÓN.....	3
1.2.- ESTUDIOS CINÉTICOS USANDO MÉTODOS ISOCONVERSIONALES SIN MODELO	4
1.3.- LA TERMOGRAVIMENTRIA PARA EL ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS.....	5
2.- EXPERIMENTAL.....	6
2.1.- PROPIEDADES DEL CATALIZADOR	6
2.2.- CATALIZADOR DESACTIVADO.....	6
2.3.- EQUIPO TERMOGRAVIMÉTRICO	7
2.4.- TRATAMIENTO MATEMÁTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	7
3.- MÉTODOS DE CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS	13
3.1.- MÉTODOS SUPONIENDO UN MODELO DE REACCIÓN.....	13
3.2.- MÉTODOS DE ISOCONVERSIÓN.....	14
3.2.1.- Métodos diferenciales.....	14
3.2.1.1.- Método de Friedman (FRM).....	14
3.2.1.2.- Método diferencial no lineal (NL-DIF).....	14
3.2.2.- Métodos integrales.....	15
3.2.2.1.- Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....	16
3.2.2.2.- Método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW).....	16
3.2.2.3.- Método de Li-Tang (LTM).....	16
3.2.2.4.- Método de Ortega (ORM).	17
3.2.2.5.- Método de Ortega modificado (MOM).	18
3.2.2.6.- Método integral no lineal (NL-INT).....	18
3.2.2.7.- Método integral no lineal modificado (MNL-INT).....	19
3.3.- MÉTODO TERMOGRAVIMETRÍA MODULADA	19
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1.- MODELO DE COMBUSTIÓN DE PRIMER ORDEN.....	22
4.1.1.- Un único tipo de coque.....	22
4.1.2.- Dos tipos de coque.....	27

4.2.- MÉTODOS DE ISOCONVERSIÓN.....	35
4.3.- TERMOGRAVIMETRÍA MODULADA	42
5.- CONCLUSIONES.....	44
6.- NOMENCLATURA.....	46
7.- BIBLIOGRAFÍA.....	47
ANEXO I.....	49

OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es la caracterización cinética del proceso de combustión del coque mediante técnicas termogravimétricas y el posterior tratamiento matemático de los datos obtenidos para la obtención de los parámetros cinéticos correspondientes de dicho proceso. Los datos a tratar corresponden a la curva TG obtenida por la termobalanza que corresponde a la variación de la masa de muestra con el tiempo y la temperatura mientras se va quemando. Se pueden clasificar en tres clases los métodos de cálculo:

- En primer lugar se va a suponer que el proceso sigue un modelo cinético de primer orden y se van a calcular los parámetros cinéticos siguiendo este modelo. El objetivo de este proyecto es el cálculo de los parámetros sin suponer el modelo cinético pero también se va a hacer de esta manera para comparar los resultados.
- En segundo lugar se van a usar métodos lineales de isoconversión (crecimiento lineal de la temperatura) para calcular los parámetros cinéticos sin pasar por la suposición del modelo de reacción. Estos métodos son más precisos ya que eliminan la dependencia de los parámetros cinéticos del modelo de reacción.
- En tercer lugar se van a usar métodos de cálculo para un programa de calentamiento creciente y sinusoidal (termogravimetría modulada). Por la misma razón que los métodos de calentamiento lineal, estos métodos también son más precisos.

De esta manera podrán compararse los datos obtenidos posteriormente para determinar cuál es el método de cálculo que da los resultados más precisos para este proceso.

En este trabajo fin de grado se va a estudiar la cinética de la combustión de coque de un catalizador utilizado en la pirolisis catalítica de polietileno de alta densidad en un spouted bed seguido de un reactor de lecho fijo catalítico, tratando de analizar la influencia que tienen diversos métodos experimentales y de cálculo en los resultados obtenidos.

1.- INTRODUCCIÓN

La termogravimetría es una herramienta muy utilizada tanto para estudiar el comportamiento de los materiales como para determinar todo tipo de cinéticas que implican la variación de la masa de una muestra a lo largo del tiempo. Hoy en día, las investigaciones cinéticas son una de las aplicaciones más importantes del análisis térmico (fundamentalmente calorimetría diferencial de barrido, DSC, y termogravimetría, TGA). La ventaja de estas técnicas frente a otras es la facilidad de la preparación de la muestra. Además, se pueden cambiar fácilmente las condiciones de activación. Una de las principales ventajas de la DSC es el hecho de que se puede determinar simultáneamente parámetros termodinámicos (entalpía de reacción) y cinéticos (parámetros de activación y modelo cinético). En contraste a la TGA, el método DSC siempre es aplicable ya que casi todas las reacciones producen o consumen calor.

En el estudio de las cinéticas de estado sólido mediante análisis térmico, la calidad de los datos experimentales ha ido mejorando con el desarrollo de la instrumentación adecuada, aunque la utilización de pequeñas cantidades de muestras (unos pocos miligramos) puede plantear dudas sobre la homogeneidad de la muestra.

Galwey y Brown (1999), así como otros muchos investigadores como Vyazovkin y Wight, (1997), Brown y cols. (2000), etc., reconocen que las reacciones de estado sólido suelen ser demasiado complejas como para describirlas en términos de un par de parámetros de Arrhenius (energía de activación y factor preexponencial) y del conjunto tradicional de modelos cinéticos. Eso ha inspirado nuevos métodos de cálculo que tienen en cuenta cinéticas con múltiples etapas.

Casi todos los sistemas de reacción de estado sólido son heterogéneos por naturaleza. La heterogeneidad puede ser de composición o estructural. Un caso típico son los polímeros, donde la existencia de distribuciones de peso molecular, densidad de intercrossamiento, presencia de plastificantes, estabilizadores, etc., hacen que el sistema sea heterogéneo química y físicamente. El progreso de la reacción se puede monitorizar viendo cómo cambia la conversión con el tiempo o la temperatura, donde la conversión fraccional, α , se define como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

donde m_0 , y m_f son la masa inicial y la masa final de la muestra.

Un análisis cinético de una reacción en estado sólido conlleva al menos las tres siguientes etapas:

- (i) **Recogida de datos experimentales.**- En esta etapa puede que haya que tomar muchas decisiones, como ¿cuál debe ser la morfología de la muestra? ¿cómo se obtiene una muestra representativa? ¿los experimentos serán isotermos o con rampas de temperatura? , etc. Las respuestas a algunas de estas preguntas puede que haya que contestarlas tras el análisis de los resultados de la siguiente etapa.
- (ii) **Etapa de cálculo.**- Normalmente los datos suelen estar disponibles en una de estas tres formas:
 - a) Conjuntos de conversión-tiempo (o velocidad de reacción-tiempo) a diferentes temperaturas.

- b) Conjuntos de conversión-temperatura (o velocidad de reacción-temperatura o derivada de la conversión respecto de la temperatura-temperatura) a diferentes velocidades de calentamiento.
- c) Conjuntos de temperatura-tiempo obtenidos a diferentes velocidades de reacción constantes.

La búsqueda de una descripción matemática de los datos se suele hacer en términos de lo que se conoce como el “tripleto cinético” (los parámetros de Arrhenius energía de activación y factor preexponencial, y el modelo de reacción, llamado también la función de conversión) que se relacionan con los datos de la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

Si los datos no son isoterms, obtenidos con una velocidad de calentamiento constante $\beta = dT/dt$, $d\alpha/dt$ en la Ecuación (1) se reemplaza por $\beta d\alpha/dT$. La Ecuación (1) puede extenderse para representar procesos más complejos, lo que implica que pueden necesitarse más parámetros ajustables para dar una descripción realista de la cinética.

- (iii) **Interpretación de los resultados.**- Suele ser la etapa más difícil. Se suele querer relacionar los resultados de los cálculos con una secuencia de etapas físico-químicas que tienen lugar en el proceso, es decir, el mecanismo de la reacción. Formular esa relación solo es posible con la ayuda de información complementaria.

Hoy en día casi todas las medidas termogravimétricas se realizan de forma no isoterma, por lo que puede decirse que la termogravimetría (TG) es la medida del cambio de masa de un conjunto de muestras bajo diferentes programas de temperatura. La termogravimetría clásica utiliza relaciones temperatura-tiempo lineales.

Hay muchas publicaciones (Brown y cols, 2000; Maciejewski, 2000; Burnham, 2000; Roduit, 2000; Viazovkin, 2000) que reflejan de forma objetiva la experiencia teórica acumulada durante los últimos 50 años. Esos autores han llegado a la conclusión de que no se puede realizar un estudio cinético con solo una curva cinética (usar una sola velocidad de calentamiento). Por ello, todos los estudios cinéticos se deben llevar a cabo usando varios ensayos, cada uno a una velocidad de calentamiento diferente. De todas formas, como dicen Mamleev y Bourbigot (2005), esa conclusión, válida para estudios de termogravimetría (TG), no lo es para termogravimetría modulada (MTG), por lo que hay una técnica donde con un solo ensayo a una velocidad de calentamiento dada se puede obtener el “tripleto cinético” mencionado antes.

Los estudios cinéticos de los procesos llevados a cabo mediante técnicas termogravimétricas clásicas pueden realizarse según dos metodologías claramente diferenciadas aunque relacionadas entre sí:

1.1.- ESTUDIOS CINÉTICOS SUPONIENDO MODELOS DE REACCIÓN

El análisis termogravimétrico se realiza de forma no isoterma con una rampa de temperatura lineal con el tiempo para reducir así el número de experimentos necesarios para el estudio cinético. Además de conseguir una disminución del número de experimentos, muchos procesos transcurren a temperatura de reacción elevada y es muy problemático alcanzar esas temperaturas para operar de forma isoterma sin que el calentamiento influya en el proceso. Por eso es habitual realizar ensayos de temperatura programada partiendo de temperatura ambiente. Según eso, la temperatura cambia con el tiempo siguiendo una expresión como:

$$T = T_0 + \beta t \quad (3)$$

En muchos procesos, la estructura del sólido puede cambiar con la temperatura así como los diferentes mecanismos de reacción por lo que pueden suponerse múltiples etapas que van controlando el cambio de masa de la muestra. Por este motivo, la velocidad de transformación del sólido puede describirse como la suma de las velocidades de las etapas del proceso:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^m \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (4)$$

donde $i=1, \dots, m$ es el número de la etapa implicada en el proceso global.

En general, cada $d\alpha_i/dt$ se puede representar de la siguiente forma:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i f_i(\alpha_i) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (5)$$

Las funciones $f_i(\alpha_i)$ representan el modelo cinético. En la Tabla 1 (Sestak, 1984) se muestran diferentes fórmulas correspondientes a modelos cinéticos clásicos.

En muchos de los estudios cinéticos lo que realmente se buscan son los parámetros A y E , por lo que se puede usar cualquier función empírica $f(\alpha)$ que dé un resultado satisfactorio en el ajuste de los datos experimentales.

En el caso de la combustión de coque, suponiendo que hay diferentes tipos de coque, la masa de coque en un instante dado vendría dada por la expresión:

$$C_c(t) = \sum_{i=1}^m w_i (1 - \alpha_i) \quad (6)$$

donde w_i es la masa de cada fracción de coque al comienzo del proceso de combustión. Si se utiliza un modelo de orden n respecto del contenido de coque, la variación de la conversión con el tiempo vendrá dada por:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) (1 - \alpha_i)^{n_i} P_{O_2} \quad (7)$$

1.2.- ESTUDIOS CINÉTICOS USANDO MÉTODOS ISOCONVERSIONALES SIN MODELO

A pesar de la posibilidad de calcular los parámetros cinéticos de un proceso suponiendo un modelo concreto, la selección del modelo que describe el proceso afecta mucho a los valores obtenidos de los parámetros cinéticos (factor preexponencial y energía de activación). Con objeto de excluir la necesidad de suponer un modelo cinético del proceso, se desarrollaron los métodos de isoconversión sin modelo para calcular la energía de activación en procesos térmicos no isoterms. Además, los métodos de isoconversión se caracterizan por el hecho de que tienen en cuenta la variación de la energía de activación en función del grado de conversión, α , lo que es muy importante para procesos complejos donde la energía de activación puede variar mucho con el grado de conversión.

Tabla 1.- Modelos cinéticos típicos usados en cinéticas de descomposición.

Nº	$f(\alpha)$	$q(\alpha)=df(\alpha)/d\alpha$	Notas
Nucleación			
1	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$-4\{[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}-(3/4)[- \ln(1-\alpha)]^{-1/4}\}$	$n=1/4$
2	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$-3\{[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}-(2/3)[- \ln(1-\alpha)]^{-1/3}\}$	$n=1/3$
3	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$-2\{[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}-(1/2)[- \ln(1-\alpha)]^{-1/2}\}$	$n=1/2$
4	$(3/2)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$-(3/2)\{[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}-(1/3)[- \ln(1-\alpha)]^{-2/3}\}$	$n=2/3$
Reacción con límite en las fases			
5	1	0	$n=1$ (plato)
6	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$-(1-\alpha)^{-1/2}$	$n=2$ (cilindro)
7	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$-2(1-\alpha)^{-1/3}$	$n=3$ (esfera)
Difusión			
8	$1/\alpha$	$-1/\alpha^2$	$n=1$ (plato)
9	$-4/\ln(1-\alpha)$	$-4/\{[\ln(1-\alpha)]^2(1-\alpha)\}$	$n=2$ (cilindro)
10	$3(1-\alpha)^{1/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$-(1-\alpha)^{-2/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-2}$	$n=3$ (esfera)
11	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$-0.5[2-(1-\alpha)^{1/3}]/[(1-\alpha)^{1/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})^2]$	Tipo Jander
Potencial			
12	$4\alpha^{3/4}$	$3\alpha^{-1/4}$	$n=1/4$
13	$3\alpha^{2/3}$	$2\alpha^{-1/3}$	$n=1/3$
14	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{-1/2}$	$n=1/2$
15	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$-(1/3)\alpha^{-3/2}$	$n=3/2$
Reacción química			
16	$1-\alpha$	-1	$n=1^\circ$ orden
17	$(1-\alpha)^2$	$-2(1-\alpha)$	$n=2^\circ$ orden
18	$(1-\alpha)^3$	$-3(1-\alpha)^2$	$n=3^\circ$ orden

Esos estudios cinéticos se realizaban hasta hace poco con ensayos a temperatura programada siguiendo una rampa de temperatura. En los últimos años, los equipos termogravimétricos vienen dotados de medios para realizar rampas de temperatura haciendo que la temperatura sufra oscilaciones. A eso se le denomina termogravimetría modulada (MTG). De esa forma, la relación entre la temperatura y el tiempo se puede expresar como:

$$T_m = T_0 + \beta t + H \operatorname{sen}(2\pi\omega t) \quad (8)$$

donde el subíndice m indica los datos modulados, H es la amplitud de la modulación y ω es la frecuencia de la misma.

Los ensayos de termogravimetría modulada permiten realizar estudios cinéticos sin necesidad de hacer múltiples ensayos a diferentes velocidades de calentamiento.

1.3.- LA TERMOGRAVIMENTRIA PARA EL ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS

Los catalizadores ácidos se utilizan en diversos procesos de refinería convencional y para la producción de combustibles y productos químicos de forma sostenible. Las zeolitas son uno de los principales representantes de los catalizadores ácidos que se utilizan a nivel industrial y a escala de desarrollo en el craqueo catalítico fluidizado, hidrocraqueo, isomerización, transformación de metanol en olefinas o en el craqueo de plásticos, por mencionar algunas aplicaciones (Speight, 2011). En todos estos procesos, el catalizador sufre una severa deposición de coque que desactiva el catalizador y causa problemas operacionales como la disminución del rendimiento global de la unidad, bloqueo de la accesibilidad al catalizador y a veces al reactor, etc (Guisnet y cols, 2009). Para proponer estrategias de minimización de la deposición de coque y mejorar la estabilidad de estos procesos, es imprescindible conocer las propiedades y naturaleza de dicho coque. Por otro lado, la combustión de coque en unidades adicionales aporta el calor necesario para cerrar el balance energético de procesos tan intensivos como el craqueo catalítico fluidizado (Guisnet y Ramôa-Ribeiro, 2011). Con todo ello, resulta imprescindible conocer los mecanismos de deposición de coque y de regeneración del catalizador de zeolita.

La termogravimetría en rampas de temperatura programada de oxidación (TPO) es probablemente la técnica mas empleada para medir cuantitativamente y cualitativamente la cantidad de coque de catalizadores ácidos (Querini y Fung, 1997). Las medidas cualitativas de composición y localización del coque en base a experimentos de termogravimetría son relativamente limitadas. Sin embargo, se pueden obtener datos representativos de la cinética de combustión de coque, para simular las etapas de regeneración y de esta forma poder predecir y ayudar en los balances energéticos de las unidades.

En un trabajo previo se estudió la desactivación de un catalizador de zeolita HZSM-5 en la transformación secuencial de pirólisis y craqueo de residuos plásticos (Ibáñez y cols, 2014). En la pirólisis se alimentó polietileno de alta densidad a un reactor spouted bed y los vapores generados atravesaron un lecho de craqueo catalítico compuesto por zeolita HZSM-5. En este trabajo se ha aplicado la termogravimetría y en particular los métodos descritos anteriormente para poder determinar la cinética de combustión del coque depositado en este proceso.

2.- EXPERIMENTAL

2.1.- PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

Se ha utilizado una zeolita HZSM-5 con una relación sílice-alúmina molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$. El catalizador fue suministrado en forma amónica y calcinado a 575°C para obtener su forma ácida. Consiste en un 25% en peso de la zeolita y otros componentes de la matriz inerte: 30% bentonita (*Exaloid*) y 45% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Martinswerk*).

Los sólidos fueron mezclados y aglomerados con agua hasta conseguir una mezcla homogénea, extruidos, secados (24 h a temperatura ambiente y 24 h a 110°C), tamizados (1-2 mm) y calcinados (575°C durante 2 h).

Las propiedades superficiales del catalizador se caracterizaron por isoterms de adsorción-desorción de N_2 en un *ASAP2010* de *Micromeritics*. El proceso consiste en una desgasificación de la muestra a 150°C durante 8 h para eliminar toda posible impureza, seguido del análisis a -196°C .

La acidez del catalizador se midió mediante adsorción y desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 en un calorímetro *Setaram TG-DSC 111* con una bomba de inyección *Harvard Apparatus* y un espectrómetro de masas *Thermostar (Balzers Instruments)*. El procedimiento experimental consiste en: Barrido de la muestra con un caudal de He de 160 ml/min a 550°C durante 30 min con el fin de eliminar las posibles impurezas que pueda tener la muestra, estabilización de la temperatura a 150°C con un caudal de He de 20 ml/min, saturación del catalizador a 150°C mediante la inyección continua de NH_3 a 50 $\mu\text{l}/\text{min}$, barrido con un caudal de He de 20 ml/min a 150°C para eliminar el NH_3 fisisorbido y rampa a temperatura programada $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 550°C .

En la Tabla 2 se muestran los valores de la superficie específica BET (A_{BET}), el volumen de mesoporos, el diámetro medio de poros, la acidez y la fuerza ácida.

Tabla 2.- Propiedades físicas del catalizador basado en la zeolita HZSM-5.

Relación	A_{BET}	V_{mes}	d_{pm}	Acidez	Fuerza ácida
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	(m^2/g)	(cm^3/g)	(Å)	$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$
80	166	0.11	39	100	125

2.2.- CATALIZADOR DESACTIVADO

El catalizador desactivado proviene de una instalación de pirolisis catalítica de polietileno. Este polietileno de alta densidad (HDPE) fue suministrado por Dow Chemical (Tarragona). La instalación es una unidad a escala de laboratorio que persigue la valorización de poliolefinas para la producción de olefinas como reciclado cuaternario y consiste en cinco partes: (1) alimentación y acondicionamiento de gases de entrada (N_2) necesarios para la pirólisis, (2) alimentación de sólidos, (3) sistema de pirolisis, (4) sistema de craqueo catalítico y (5) separación, acondicionamiento y análisis de los productos. El sistema (3) es un spouted bed de geometría cónica, a 500°C , presión atmosférica y relleno de partículas inertes de

arena. El sistema (4) es un reactor de lecho fijo donde se introduce el catalizador de zeolita HZSM-5 (ver sección 2.1), a 500 °C y presión atmosférica.

2.3.- EQUIPO TERMOGRAVIMÉTRICO

La termobalanza utilizada, es una *TGA Q5000IR* que consta de los siguientes componentes.

- (i) La balanza, que proporciona medidas precisas de la masa de la muestra.
- (ii) La cámara de tara, donde se taran las muestras y la cámara de muestras, donde se almacenan las muestras durante la combustión.
- (iii) Un sistema de calentamiento (horno infrarrojo), que controla la temperatura de la muestra (Figura 2 (b)). Se sitúa sobre el montaje inferior del horno de la Figura 2(a).
- (iv) El controlador del caudal másico (MFC) (No se ve en la Figura 2(a), detrás de la TGA).
- (v) La pantalla táctil, que permite dar instrucciones y permite un control en tiempo real.
- (vi) El automuestreador, que almacena las muestras que no están siendo quemadas.
- (vii) Un intercambiador de calor, que disipa el calor del horno.

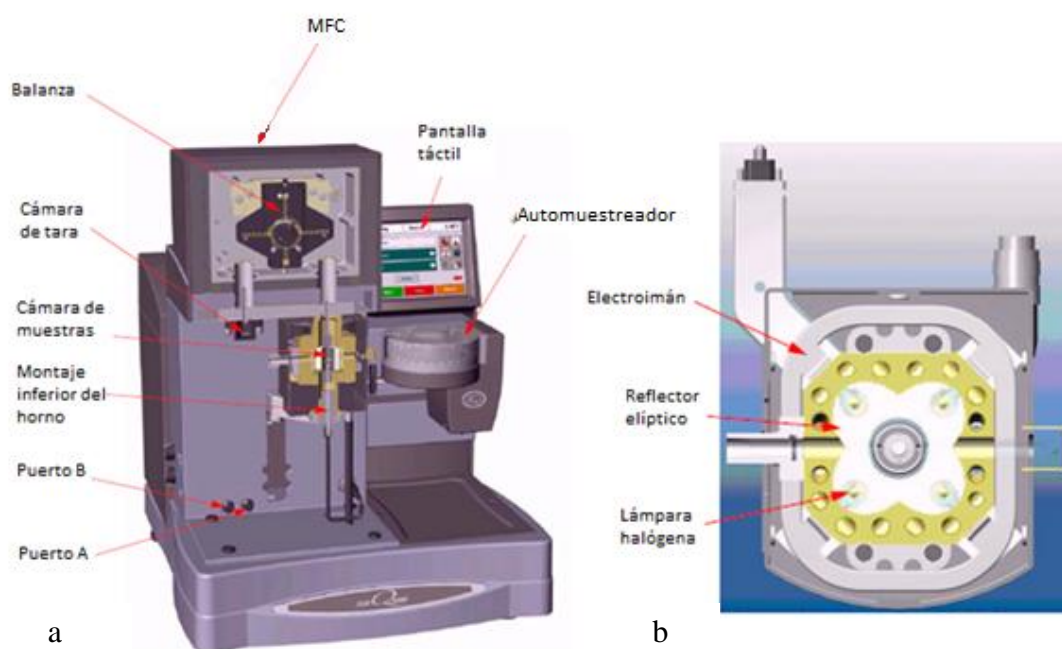


Figura 1.- Esquema general de la termobalanza (a) y del horno infrarrojo (b).

2.4.- TRATAMIENTO MATEMÁTICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Para la obtención de los parámetros cinéticos a partir de los datos experimentales obtenidos en la termobalanza mediante los métodos matemáticos descritos en el apartado 3, se ha

diseñado un programa en *Matlab* para la ejecución de dichos métodos. El diagrama de flujo general de dicho programa se describe en la Figura 2.

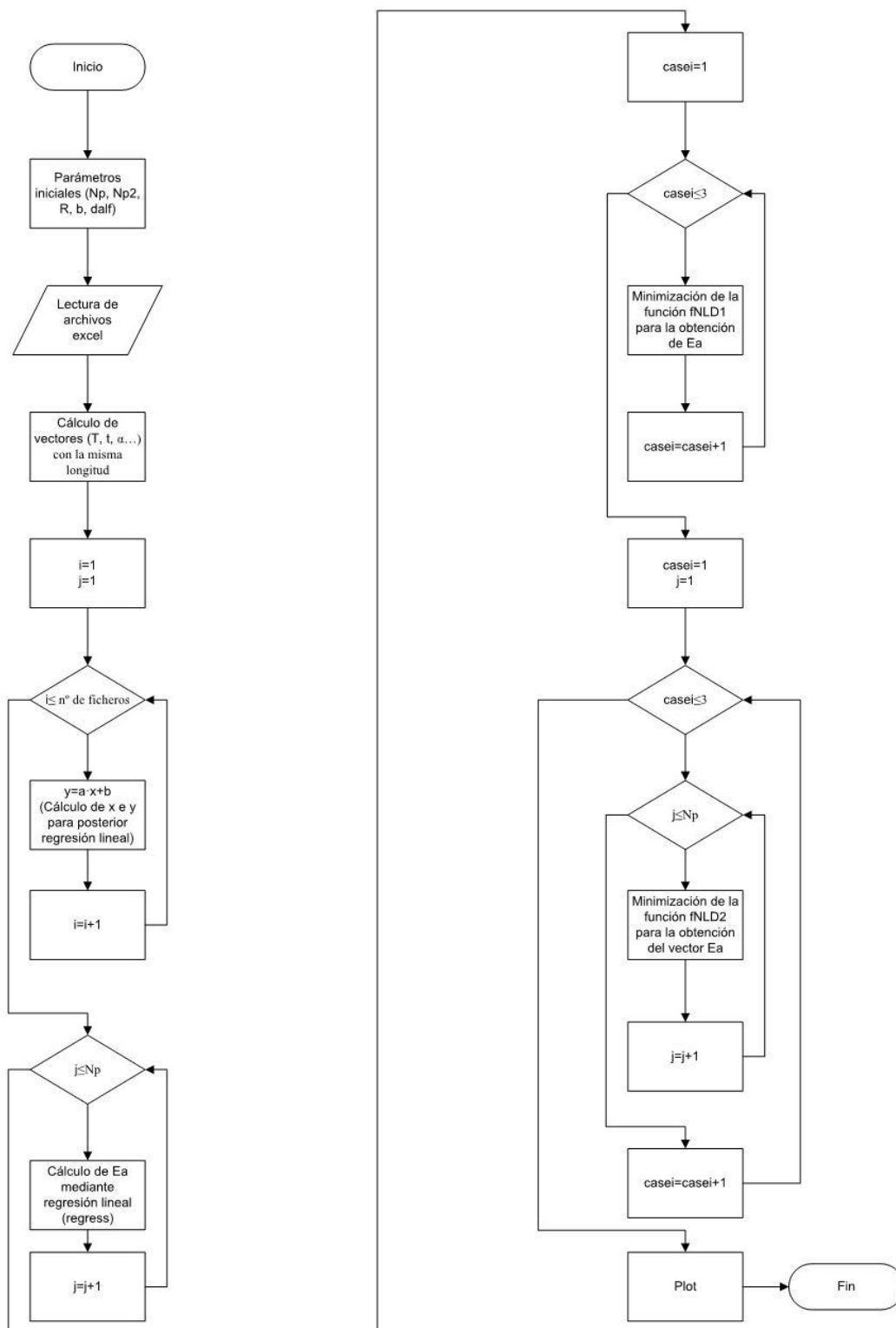


Figura 2.- Diagrama de flujo general del programa.

Los parámetros iniciales que se introducen en el programa son:

- (i) Np : es el número de puntos que van a tener los vectores de Ea .
- (ii) $Np2$: Es el número de puntos que se van a sacar para todos los datos obtenidos de la termobalanza (temperatura, tiempo y masa).
- (iii) R : es la constante de los gases ideales.
- (iv) b : parámetro que se usa en el Método de Ortega Modificado, tal y como se explica en el apartado Introducción.
- (v) $dalf$: parámetro que se usa en los métodos lineales de optimización.

Después de definir una serie de parámetros iniciales, el programa pide los archivos Excel que contienen los datos de los experimentos (una hoja de cálculo para cada rampa de temperatura: 3, 5, 10, 15, ...).

El programa genera después una serie de vectores de longitud $Np2$ para cada una de las variables (temperatura, tiempo y masa). Los vectores de cada variable tienen que ser iguales para que el cálculo de los parámetros cinéticos sea posible.

Posteriormente el programa calcula los vectores necesarios para las regresiones lineales de los métodos lineales mediante un ciclo *for*. Estos vectores se calculan de manera diferente dependiendo del método en cuestión. Para el método Friedman por ejemplo, el vector y corresponde a $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,j}$ y el vector x corresponde a $-1/RT_{\alpha,j}$ (ver apartado 3. Métodos de cálculo de los parámetros cinéticos).

El programa realiza usando un ciclo *for* la regresión lineal correspondiente con los datos x e y obtenidos previamente para cada uno de los métodos, calculando Np puntos de E . Se obtienen de esta manera los vectores de E para los métodos lineales.

El programa calcula después vectores de E mediante la minimización de dos funciones error $fNLD1$ y $fNLD2$. Estas funciones corresponden a métodos no lineales de optimización diferentes. La forma de programarlas puede observarse en la Figura 3 y la Figura 4.

Esta función permitirá calcular los vectores de E para cada uno de los métodos no lineales.

Para empezar, se asignan una serie de parámetros iniciales similares a los que se asignan en el programa principal (ver Figura 2). Se introducen también los vectores de E obtenidos mediante los métodos lineales, ya que al tratarse de un problema de optimización, son necesarios unos valores iniciales para el comienzo del cálculo iterativo. Se introduce también un parámetro llamado *casei* cuyo valor es lo que va a permitir distinguir al programa el método no lineal que debe usar en cada momento.

La función genera dos matrices de ceros llamadas *num* y *den*. Los métodos no lineales minimizan una función resultado del cociente de dos parámetros (ver apartado métodos de cálculo de los parámetros cinéticos). Estos parámetros se llaman *num* y *den* en el programa. El método de cálculo de *den* es el mismo que el de *num*, por tanto definiendo un método de cálculo para *num* en el programa, el cálculo de *den* puede realizarse posteriormente de manera sencilla.

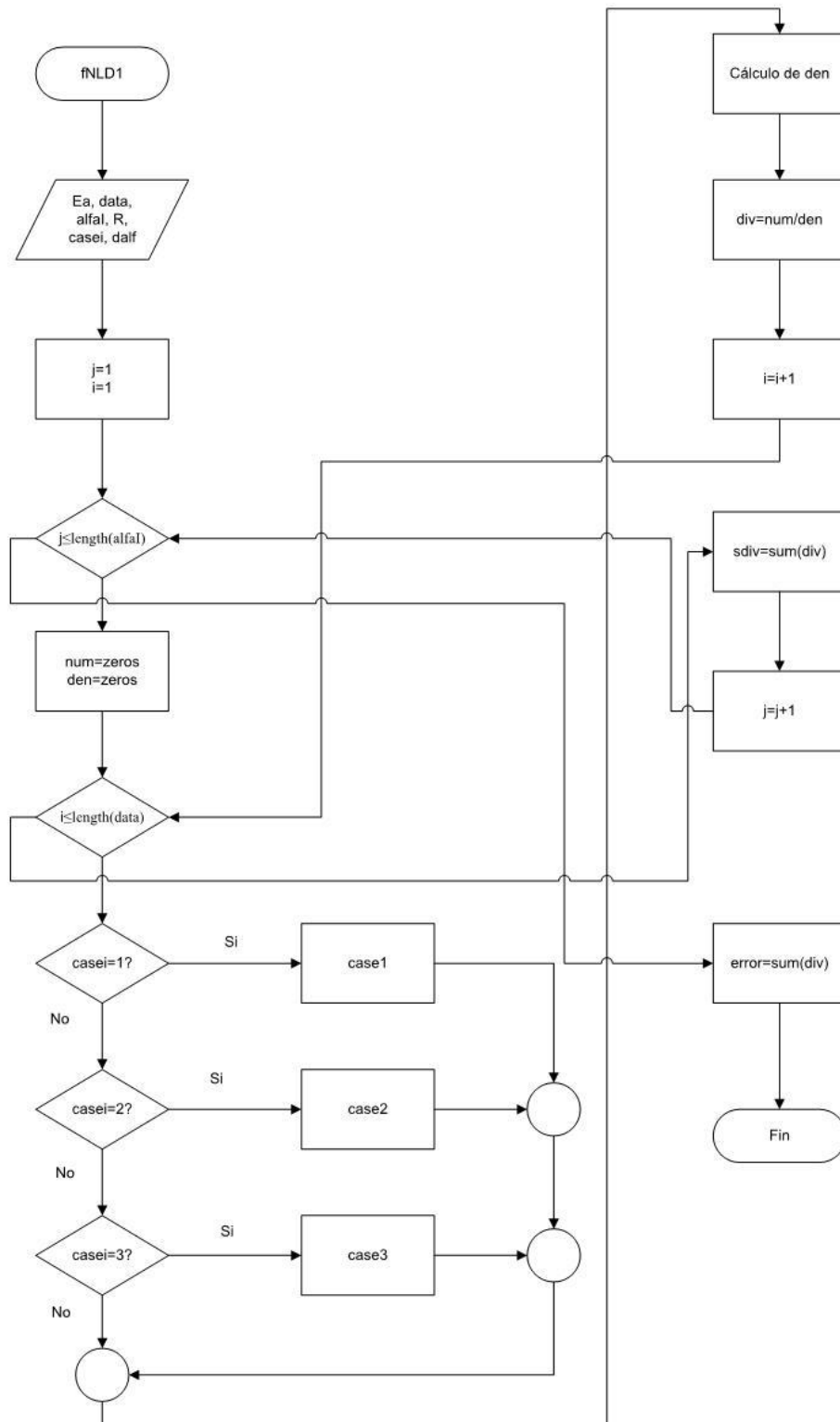


Figura 3.- Diagrama de flujo general de la función *fNLD1*.

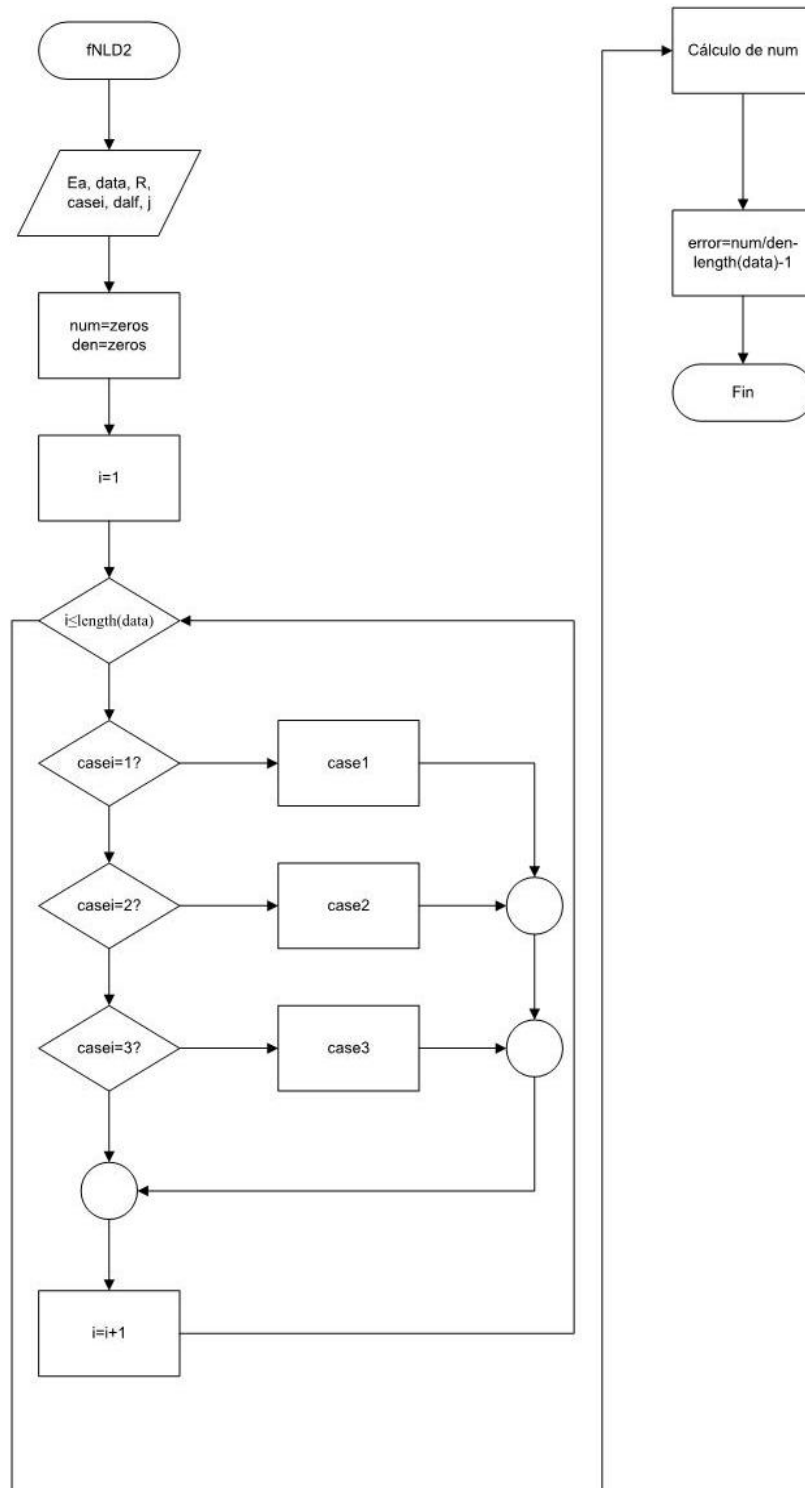


Figura 4.- Diagrama de flujo general de la función *fNLD2*.

Dependiendo del valor de *casei* (1, 2 y 3), el programa utilizará un método de cálculo diferente para el cálculo de *num*:

- (i) Cuando *casei* sea igual a 1, se usará el Método No Lineal Diferencial y *num* se calculará como: $(d\alpha / dt)_{\alpha,j} \cdot \exp(E_{\alpha} / R \cdot T_{\alpha,j})$.
- (ii) Cuando *casei* sea igual a 2, se usará el método No Lineal Integral y *num* se calculará como: $\int_0^{t_{\alpha}} \exp(-E_{\alpha} / R \cdot T_j) \cdot dt$.
- (iii) Cuando *casei* sea igual a 3, se usará el método No Lineal Integral Modificado y *num* se calculará como: $\int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_{\alpha}} \exp(-E_{\alpha} / R \cdot T_j) \cdot dt$.

Una vez calculada la matriz *num*, se calcula la matriz *den* mediante el sumatorio de los valores de *num*.

El cociente entre estas dos matrices y el posterior sumatorio de sus valores será la función objetivo a minimizar por el programa que dará los valores correspondientes de *E*.

La otra función usada por el programa para los métodos no lineales ha sido *fNLD2*, similar a *fNLD1*, con la diferencia de que en este caso se obtienen una serie de parámetros estadísticos.

El método de cálculo es similar al de la función *fNLD1* solo que aquí se han establecido los tres casos diferentes en función del valor de *casei* para el cálculo de la matriz *den* y se ha calculado la matriz *num* a partir de la *den* de la misma manera que en la función *fNLD1*.

El programa que se acaba de describir va a permitir por tanto el cálculo de los vectores de *E* mediante todos los métodos descritos en el apartado Métodos de cálculo de los parámetros cinéticos.

3.- MÉTODOS DE CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

Se van a exponer a continuación los métodos de cálculo que se van a usar en este trabajo. Para simplificar el desarrollo de los mismos se va a suponer que el proceso solo consta de una etapa de reacción, de forma que en las expresiones anteriores $i = 1$.

3.1.- MÉTODOS SUPONIENDO UN MODELO DE REACCIÓN

En el caso de la combustión de coque sobre catalizadores ácidos, está ampliamente aceptado que la cinética de combustión de coque sigue un modelo de primer orden para cada tipo de coque depositado, de forma que:

$$\frac{dC_c}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot C_c \cdot P_{O_2} \quad (9)$$

Como en la termobalanza el oxígeno está en exceso, el término P_{O_2} se puede suponer constante e igual a 25 KPa. En este caso se ha calculado el factor preexponencial y la energía de activación. También se han realizado ajustes cinéticos suponiendo que el orden de reacción respecto al coque no es la unidad, de forma que además del factor preexponencial y la energía de activación se obtiene como resultado el orden respecto del coque.

Los cálculos cinéticos se han realizado siguiendo tres métodos diferentes:

- En el primer caso, se ha minimizado la función objetivo correspondiente al sumatorio del cuadrado de la diferencia entre la curva DTG (derivada de la curva TG) experimental y la curva DTG calculada con la Ecuación (9):

$$F.O. = \min \sum_{i=1}^n \left(\frac{dC_c}{dt}_{exp,i} - \frac{dC_c}{dt}_{calc,i} \right)^2 \quad (10)$$

- En el segundo caso, se ha minimizado la función objetivo correspondiente al sumatorio del cuadrado de la diferencia entre la curva TG experimental y la curva TG calculada integrando la ecuación diferencial correspondiente a la Ecuación (9):

$$F.O. = \min \sum_{i=1}^n \left(C_{c_{exp,i}} - C_{c_{calc,i}} \right)^2 \quad (11)$$

- El inconveniente de estos dos métodos anteriores, es que las dos variables calculadas durante la minimización están muy correlacionadas. En el tercer método se ha usado una reparametrización para eliminar la correlación entre la energía de activación y el factor preexponencial en el cálculo. Para ello se ha definido una constante cinética a una temperatura específica (823 K):

$$k^* = A \exp\left(-\frac{E}{RT^*}\right) \quad (12)$$

Dividiendo la Ecuación (12) entre la ecuación de Arrhenius, se tiene:

$$\frac{k^*}{k} = \frac{A \exp\left(-\frac{E}{RT^*}\right)}{A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} = \exp\left(-\frac{E}{RT^*} + \frac{E}{RT}\right) \rightarrow k = k^* \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \quad (13)$$

En este método se ha minimizado el sumatorio del cuadrado de la diferencia entre la curva DTG experimental y la calculada (Ecuación (10)). De esta forma se obtienen valores de la energía de activación y la constante cinética k^* a la temperatura de referencia T^* .

3.2.- MÉTODOS DE ISOCONVERSIÓN

Tal y como se ha dicho en la introducción, estos métodos se basan en un programa de calentamiento lineal para el cálculo de los parámetros cinéticos (Ecuación (3)). Los métodos se dividen en dos grupos: diferenciales o integrales, dependiendo de si emplean valores de la derivada de la variación de la masa de la muestra, (curva DTG) o valores de la variación de la masa (curva TG). A continuación se explican cada uno de los métodos.

3.2.1.- Métodos diferenciales

La cinética global de un proceso de combustión de coque se puede escribir como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) P_{O_2} \quad (14)$$

Se supone que en todos los casos se han realizado j ensayos de combustión de coque cada uno de ellos a una velocidad de calentamiento diferente, β_j .

3.2.1.1.- Método de Friedman (FRM).

Tomando logaritmos a ambos lados de la Ecuación (14) se obtiene (Friedman, 1964) la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,j} = \ln\left[A_{\alpha} \cdot f(\alpha) \cdot P_{O_2}\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,j}} \quad (15)$$

El subíndice α indica que los datos de la Ecuación (15) se calculan a un valor de conversión constante. El método de Friedman tiene en cuenta la dependencia de E respecto de α . Por tanto, representando el miembro de la izquierda de la Ecuación (15) frente a $1/T_{\alpha,j}$, para una serie de ensayos a diferentes velocidades de calentamiento β_j , puede obtenerse la variación de E frente a α .

3.2.1.2.- Método diferencial no lineal (NL-DIF).

En todos los métodos de isoconversión, se supone que el modelo de reacción, $f(\alpha)$, es independiente de β , de forma que $f(\alpha)$ puede suponerse constante para experimentos hechos con diferentes velocidades de calentamiento. De la Ecuación (14) se puede entonces deducir la siguiente expresión:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,1} \cdot \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}\right) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,2} \cdot \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}\right) = \dots = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,n} \cdot \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}\right) \quad (16)$$

De esa ec.(16) se deduce finalmente la expresión:

$$\sum_j^n \sum_{k \neq j}^n \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,j} \cdot \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,k} \cdot \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,k}}\right)} = n \cdot (n-1) \quad (17)$$

El método de isoconversión diferencial no lineal (NL-DIF) (Budrugeac, 2002) consiste en la minimización del miembro de la izquierda de la Ecuación (17) para cada valor de conversión, lo que da como resultado el valor óptimo de E_α para un valor constante α . Al igual que ocurría con el método de Friedman, este método tiene en cuenta la dependencia de la energía de activación respecto de la conversión.

3.2.2.- Métodos integrales

Mientras que los métodos diferenciales anteriores consideran la dependencia de la energía de activación respecto de la conversión, algunos de los métodos integrales suponen un valor constante de la energía de activación a la hora de obtener la forma integrada de la ecuación de velocidad, llevando a valores imprecisos de la energía de activación, sobre todo en procesos donde hay una gran variación de la energía de activación con la conversión (Sbirrazzuoli y cols., 2009). Ortega (2008) evaluó el error ocasionado por esta suposición de la energía de activación constante en los métodos integrales de Kissinger-Akahira-Sunose y Ozawa-Flynn-Wall. Ese error fue corregido desarrollando otros métodos como el método de Ortega (2008) y el método integral no lineal modificado de Vyazovkin (2001), en los que sí se tiene en cuenta la dependencia de la energía de activación de la conversión.

Los métodos integrales tienen como ventaja que toleran mucho mejor el ruido de los valores experimentales, por lo que se utilizan más que los métodos diferenciales.

Si la variación de temperatura es lineal con el tiempo, entonces la Ecuación (14) se puede escribir como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) P_{O_2} \quad (18)$$

$$y \quad g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} P_{O_2} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (19)$$

La Ecuación (19) no tiene solución analítica y suele expresarse como (Doyle, 1961):

$$g(\alpha) = \frac{A \cdot E}{R \cdot \beta} \cdot P_{O_2} \cdot \left[\frac{\exp(-x)}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x} \cdot dx \right] = \frac{A \cdot E}{R \cdot \beta} \cdot P_{O_2} \cdot p(x) \quad (20)$$

Donde $x=E/RT$ es la energía de activación reducida a la temperatura T . Por simplicidad, la integral de temperatura, $p(x)$, suele reemplazarse por aproximaciones algebraicas provocando imprecisiones en los resultados cinéticos (Li y Tang, 1999; Starink, 2003). Esas

imprecisiones se amplifican en el caso de procesos complejos (Sbirrauoli y cols. 2009). Es importante observar que la Ecuación (20) supone un valor de la energía de activación constante. Por tanto, los resultados cinéticos obtenidos de métodos que se basan en la Ecuación (20) serán diferentes de los obtenidos con los métodos diferenciales.

3.2.2.1.- Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

Si en la Ecuación (20) se aproxima $p(x) \cong e^{-x} / x^2$, válida para $20 \leq x \leq 50$, y se toman logaritmos a ambos lados de ecuación, se obtiene la siguiente expresión, correspondiente al método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS):

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_{\alpha,j}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha \cdot P_{O_2}}{R \cdot E_\alpha}\right) - \ln(g(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{R \cdot T_{\alpha,j}} \quad (21)$$

Representando el miembro de la izquierda frente a $1/T_{\alpha,j}$, para una serie de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento, se calcula la energía de activación para cada valor de la conversión α .

3.2.2.2.- Método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW).

Este método (Ozawa, 1965; Flynn y Wall, 1966) usa la aproximación de Doyle, válida para $20 \leq x \leq 60$ (Doyle, 1962).

$$\ln(p(x)) \cong -5,3305 - 1,052 \cdot x \quad (22)$$

para la integral de la temperatura, $p(x)$, en la Ecuación (20). Tomando logaritmos a ambos lados de la Ecuación (20) y sustituyendo esta aproximación, se llega a la siguiente expresión:

$$\ln(\beta_j) = \ln\left(\frac{A_\alpha \cdot E_\alpha \cdot P_{O_2}}{R}\right) - \ln(g(\alpha)) - 5,3305 - 1,052 \frac{E_\alpha}{R \cdot T_{\alpha,j}} \quad (23)$$

Representando el miembro de la izquierda de la Ecuación (23) frente a $1/T_{\alpha,j}$, para una serie de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento, se calcula la energía de activación para cada valor de la conversión α .

3.2.2.3.- Método de Li-Tang (LTM).

Este método (Li y Tang, 1997,1999), presenta dos grandes ventajas. En primer lugar, en la Ecuación (19) se hizo una aproximación en la integral en la que se tomaba el cero absoluto (o a veces un valor T_0) como límite inferior de temperatura, de forma que la velocidad de reacción fuese despreciable al comienzo del experimento. El método de Li-Tang no necesita realizar esa aproximación. Tampoco usa la aproximación de reemplazar la integral de temperatura $p(x)$ con una expresión algebraica. La Ecuación (14) puede reescribirse como:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln(Af(\alpha)P_{O_2}) \quad (24)$$

$$\int_0^\alpha \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \cdot d\alpha = -\frac{E}{R} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{T} + G(\alpha) \quad (25)$$

donde $G(\alpha) = \alpha \cdot \ln(AP_{O_2}) + \int_0^\alpha \ln f(\alpha) \cdot d\alpha$ es un valor constante para un grado de conversión α dado, independientemente del valor de la velocidad de calentamiento β_j .

La Ecuación (25) muestra que el método de Li-Tang supone un valor constante de E en la forma integrada de la ecuación de velocidad. Representando el miembro de la izquierda de esa Ecuación (25) frente a $\int_0^\alpha 1/T \cdot d\alpha$ para diferentes velocidades de calentamiento a un valor de conversión constante, se calcula la energía de activación para cada valor de la conversión.

3.2.2.4.- Método de Ortega (ORM).

Este método (Ortega, 2008) integra la ecuación de velocidad en pequeños intervalos de α , suponiendo un valor constante de la energía de activación en cada segmento ($\Delta\alpha$). Por eso, tiene en cuenta la variación de la energía de activación con la conversión.

En cada pequeño segmento $\Delta\alpha$, la integral de temperatura puede simplificarse mediante el teorema del valor medio de la siguiente manera:

$$J[E_\alpha, T_\alpha] = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{R \cdot T_\alpha}\right) \cdot dt \approx \exp\left(-\frac{E_\alpha}{R \cdot T_\alpha}\right) \cdot \Delta t \quad (26)$$

Para pequeños segmentos en el intervalo de $\alpha - \Delta\alpha$ a α , la energía de activación y el factor pre-exponencial se pueden suponer constantes. Así, la Ecuación (19) puede expresarse como:

$$g(\alpha - \Delta\alpha, \alpha) = A_\alpha \cdot P_{O_2} \cdot \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{R \cdot T_\alpha}\right) \cdot dt \quad (27)$$

Combinando las Ecuaciones (26) y (27), tomando logaritmos a ambos lados de la expresión y teniendo en cuenta que $\beta = \Delta T / \Delta t$, se llega a la siguiente expresión.

$$\ln[g(\alpha - \Delta\alpha, \alpha)] \approx \ln\left(\frac{A_\alpha \cdot P_{O_2} \cdot \Delta T}{\beta}\right) - \frac{E_\alpha}{R \cdot T_\alpha} \quad (28)$$

Para un conjunto de experimentos realizados a diferentes velocidades lineales de calentamiento β_j y a una conversión α dada, y suponiendo que el modelo de reacción $f(\alpha)$ y por tanto $g(\alpha)$ son independientes de la velocidad de calentamiento, la Ecuación (28) se puede escribir como:

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{\Delta T_{\alpha,j}}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha \cdot P_{O_2}}{g(\alpha - \Delta\alpha, \alpha)}\right) - \frac{E_\alpha}{R \cdot T_{\alpha,j}} \quad (29)$$

Por tanto, representando el miembro de la izquierda de la Ecuación (29) frente a $1/T_{\alpha,j}$, para una serie de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento β_j a un valor de conversión α constante, puede obtenerse la energía de activación para cada valor de conversión.

3.2.2.5.- Método de Ortega modificado (MOM).

Este método ayuda a eliminar los errores sistemáticos y reducir la influencia del ruido experimental provocado por el método original (Ortega, 2008). A diferencia del método original de Ortega, que solo usa la temperatura T_α para evaluar el segmento integral de $\alpha-\Delta\alpha$ a α , este método emplea varios valores de temperatura. Además, el segmento de integración en este método cambia para ser entre $\alpha-\Delta\alpha/2$ y $\alpha+\Delta\alpha/2$. Entonces, las Ecuaciones (27-29) se transforman en:

$$g\left(\alpha - \frac{\Delta\alpha}{2}, \alpha + \frac{\Delta\alpha}{2}\right) \approx \frac{A_\alpha \cdot P_{O_2} \cdot \Delta T}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_\alpha}{R \cdot T_\varepsilon}\right) \quad (30)$$

donde $\Delta T = T_{\alpha+\Delta\alpha/2} - T_{\alpha-\Delta\alpha/2}$ y $T_{\alpha-\Delta\alpha/2} \leq T_\varepsilon \leq T_{\alpha+\Delta\alpha/2}$.

El siguiente paso consiste en escoger el número b de temperaturas ($T_{\varepsilon,h}$) que se encuentran en el intervalo $T_{\alpha-\Delta\alpha/2} \leq T_{\varepsilon,h} \leq T_{\alpha+\Delta\alpha/2}$ con un paso entre ellas de $q = \Delta\alpha / (b-1)$. Un valor de $b = 5$ da buenos resultados según Han y cols. (2013). De esta manera, T_ε se obtiene mediante la media de estas temperaturas, $T_\varepsilon = \frac{1}{b} \sum_{h=1}^b T_{\varepsilon,h}$

Reordenando, se obtiene la expresión:

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{\Delta T_{\alpha,j}}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha \cdot P_{O_2}}{g\left(\alpha - \frac{\Delta\alpha}{2}, \alpha + \frac{\Delta\alpha}{2}\right)}\right) - \frac{E_\alpha}{R \cdot T_{\alpha,j}} \quad (31)$$

Representando el término de la izquierda de la Ecuación (31) frente a $1/T_{\alpha,j}$, para un conjunto de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento β_j , puede obtenerse la energía de activación para cada valor de conversión α .

3.2.2.6.- Método integral no lineal (NL-INT).

Este método, desarrollado por Vyazovkin y Dollimore (1996) se basa en la integración numérica directa de la Ecuación (19). Está libre por tanto de aproximaciones de la integral de temperatura, $p(x)$, usada en los métodos KAS y OFW. No obstante, su integración supone una energía de activación constante desde la temperatura del cero absoluto hasta la temperatura correspondiente a un grado de conversión dado por lo que la dependencia de la energía de activación del valor de la conversión no se tiene en cuenta.

Como en todos los métodos de isoconversión, se supone que el modelo de reacción, $f(\alpha)$, es independiente de β , de forma que para una serie de experimentos realizados bajo diferentes velocidades de calentamiento β_j , partiendo de la Ecuación (19) se puede deducir la siguiente expresión:

$$J[E_\alpha, T_{\alpha,1}] = J[E_\alpha, T_{\alpha,2}] = \dots = J[E_\alpha, T_{\alpha,n}] \quad (32)$$

donde

$$J[E_\alpha, T_{\alpha,j}] = \int_0^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_j}\right) \cdot dt \quad (33)$$

Deduciéndose de esta manera la ecuación:

$$\sum_j^n \sum_{k \neq j}^n \frac{J[E_\alpha, T_{\alpha,j}]}{J[E_\alpha, T_{\alpha,k}]} = n \cdot (n-1) \quad (34)$$

El método integral no lineal (NL-INT) consiste en minimizar el miembro de la izquierda de la Ecuación (34) para un valor dado de conversión, lo que da el correspondiente valor de la energía de activación E_α .

3.2.2.7.- Método integral no lineal modificado (MNL-INT).

Debido a que se sabe que no se está considerando la variación de la energía de activación con la conversión en la forma integrada de la ecuación de velocidad del método NL-INT, (Ecuación (19)), Vyazovkin (2001) desarrolló posteriormente un método NL-INT modificado en el que la integración numérica se lleva a cabo en pequeños intervalos $\Delta\alpha$, suponiendo un valor constante de la energía de activación en cada intervalo. Por tanto, está libre de las aproximaciones hechas en métodos como el KAS o el OFW y tiene en cuenta la variación de la energía de activación con α en la forma integrada de la ecuación de velocidad. De hecho, es uno de los métodos de isoconversión más exactos, con buena tolerancia al ruido, a pesar de su mayor complejidad en comparación con otros métodos (Han y cols. 2013).

El procedimiento de cálculo es muy similar al de NL-INT. Solo se modifican los límites de integración, llegando así a la siguiente expresión.

$$J[E_\alpha, T_{\alpha,j}] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_j}\right) \cdot dt \quad (35)$$

Introduciendo la Ecuación (35) en la (34), las energías de activación se sacan mediante la minimización del miembro de la izquierda de la Ecuación (34) para cada valor de la conversión.

3.3.- MÉTODO TERMOGRAVIMETRÍA MODULADA

El análisis termogravimétrico modulado sinusoidal (MTG), emplea un método de cálculo de la energía de activación diferente a los explicados anteriormente. No hace falta realizar experimentos a diferentes velocidades de calefacción y bastaría con un solo experimento con una velocidad de calentamiento dada.

El análisis MTG, consiste en la medición de la pérdida de masa ocurrida durante una reacción llevada a cabo con una modulación sinusoidal de una relación temperatura-tiempo dada. En este tipo de termogravimetría, la rampa de temperatura sigue la Ecuación (8).

Suponiendo que la ecuación de Arrhenius es válida para el proceso, las ecuaciones de velocidad para los experimentos modulados ($H > 0$) y sin modulación ($H = 0$) son:

$$-\left(\frac{dm}{dt}\right)_m = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \cdot f(\alpha_m) \cdot P_{O_2} \quad (36)$$

$$-\left(\frac{dm}{dt}\right)_u = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_u}\right) \cdot f(\alpha_u) \cdot P_{O_2} \quad (37)$$

Donde los subíndices m y u se refieren a datos modulados y sin modulación.

La diferencia entre las Ecuaciones (36) y (37) es por tanto la siguiente:

$$F = -\left[\left(\frac{dm}{dt}\right)_m - \left(\frac{dm}{dt}\right)_u\right] = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \cdot f(\alpha_m) \cdot P_{O_2} - A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_u}\right) \cdot f(\alpha_u) \cdot P_{O_2} \quad (38)$$

Si la amplitud H es suficientemente pequeña y la frecuencia ω suficientemente alta, puede suponerse que los cambios de masa para los dos tipos de ensayo son los mismos y por tanto que $m_m \approx m_u$ y $\alpha_m \approx \alpha_u$ para un tiempo dado. Por eso, la ec.(38) se puede simplificar:

$$F \approx A \cdot f(\alpha_u) \cdot P_{O_2} \cdot \left[\exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) - \exp\left(-\frac{E}{RT_u}\right)\right] \quad (39)$$

La Ecuación (39) es igual a 0 cuando la pérdida de masa es igual en la rampa modulada y en la no modulada. Esto ocurre en aquellos puntos en los que la temperatura de la rampa modulada y la de la no modulada son iguales. En otras palabras, $-(dm/dt)_m = -(dm/dt)_u$ cuando $T_m = T_u$. El procedimiento de cálculo consiste en primero derivar la curva de T-t experimental modulada (Ecuación (8)), obteniéndose la siguiente expresión:

$$\frac{dT_m}{dt} = \beta + 2 \cdot \pi \cdot \omega \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \omega \cdot t) \quad (40)$$

Los puntos de inflexión ($T_m = T_u$) se obtienen calculando los máximos y mínimos de la Ecuación (40). A partir de los puntos experimentales de $-(dm/dt)_m$ y T_m , se obtienen los valores predichos para $-(dm/dt)_u$ en el punto de inflexión T_m . Posteriormente se puede obtener toda la curva $-(dm/dt)_u$ por interpolación cuadrática.

Mediante las Ecuaciones (36) y (37), y suponiendo que $\alpha_m \approx \alpha_u$, puede deducirse el cociente de pérdida de masa correspondiente a las rampas modulada y sin modular.

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_m / \left(\frac{dm}{dt}\right)_u = \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) / \exp\left(-\frac{E}{RT_u}\right) \quad (41)$$

El procedimiento para calcular la energía de activación consiste en relacionar las curvas de las derivadas de la pérdida de masa para las temperaturas modulada y sin modular en los puntos en los que la temperatura modulada es máxima y mínima. Los máximos y mínimos se

calculan igualando a cero la Ecuación (40). Aplicando la Ecuación (41) en los puntos donde T_m es máxima y mínima se obtienen las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{v_{mín}}{v_1}\right) = \exp\left[-E_{mín} / R \cdot \left[1/T_{mín} - 1/(T_{mín} + H)\right]\right] \quad (42)$$

$$\left(\frac{v_{máx}}{v_2}\right) = \exp\left[-E_{máx} / R \cdot \left[1/T_{máx} - 1/(T_{máx} - H)\right]\right] \quad (43)$$

Despejando la energía de activación, se tiene:

$$E_{mín} = \left[R \cdot (T_{mín} + H) \cdot T_{mín} / H \right] \ln(v_1 / v_{mín}) \quad (44)$$

$$E_{máx} = \left[R \cdot (T_{máx} - H) \cdot T_{máx} / H \right] \ln(v_{máx} / v_2) \quad (45)$$

El valor de la energía de activación en cada punto se obtiene como la media de los valores obtenidos mediante las Ecuaciones (44) y (45), $E = (E_{mín} + E_{máx}) / 2$.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se explica a continuación el procedimiento seguido y los resultados obtenidos.

4.1.- MODELO DE COMBUSTIÓN DE PRIMER ORDEN

Como ya se ha comentado, se han realizado dos tipos diferentes de ensayos, dependiendo de si el calentamiento se ha llevado a cabo de forma lineal (TG) o de forma modulada (MTG).

Algunos métodos de cálculo se basan en suponer un determinado modelo cinético. Se ha usado el método de los mínimos cuadrados para la obtención de los parámetros cinéticos mediante la minimización de una función objetivo. Se han utilizado dos ecuaciones diferentes (Ecuaciones (10) y (11)) suponiendo un modelo cinético de primer orden respecto de la concentración de coque. Posteriormente, se ha repetido el proceso pero calculando el orden de reacción respecto del coque. De esta manera se comprobará como influye este factor en el resultado.

4.1.1.- Un único tipo de coque

Estas dos funciones objetivo se han minimizado a su vez de dos maneras diferentes. Para empezar se ha supuesto que el coque es una sustancia uniforme y que por tanto se ha quemado en una sola etapa de reacción. Es decir, se ha supuesto que las curvas DTG solo tienen un pico. Se ha comprobado experimentalmente que esto no es así, observándose la presencia de dos picos. Para representar matemáticamente la heterogeneidad del coque, se ha supuesto que hay dos tipos de coque, cada uno de ellos con sus correspondientes parámetros cinéticos.

Cada uno de los ensayos, a diferentes velocidades de calentamiento, se ha procesado según 4 métodos diferentes:

- 1) En el primer método, la función objetivo es la correspondiente a la Ecuación (10).
- 2) En el segundo método, la función objetivo es la Ecuación (10), pero reparametrizando la ecuación de Arrhenius como se explica en el apartado 3 de la memoria.
- 3) En el tercer método, la función objetivo corresponde a la Ecuación.(11).
- 4) En el cuarto método, la función objetivo es la Ecuación (11), pero reparametrizando la ecuación de Arrhenius como se explica en el apartado 3 de la memoria.

En la Figura 5 se muestran las curvas DTG y TG experimentales y calculadas según la minimización con cada uno de los cuatro métodos para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, suponiendo un único tipo de coque y que el orden de reacción respecto del coque es la unidad.

Puede observarse que las curvas DTG calculadas no se ajustan bien a las experimentales debido a que se ha supuesto un único tipo de coque. En la Tabla 3 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para cada ensayo, a diferente velocidad de calentamiento, y métodos así como los valores de las funciones objetivo al finalizar el cálculo. Además se han normalizado los valores de las funciones objetivo dividiendo la raíz cuadrada de cada uno de esos valores entre el producto de la media aritmética de los datos experimentales y el número de datos

experimentales ($error = \sqrt{F.O} / (N \cdot \bar{X}_{exp})$) de manera que el valor resultante expresa el error cometido en el cálculo con respecto a los datos experimentales. De esta manera ya se pueden comparar entre si los valores de las funciones objetivo.

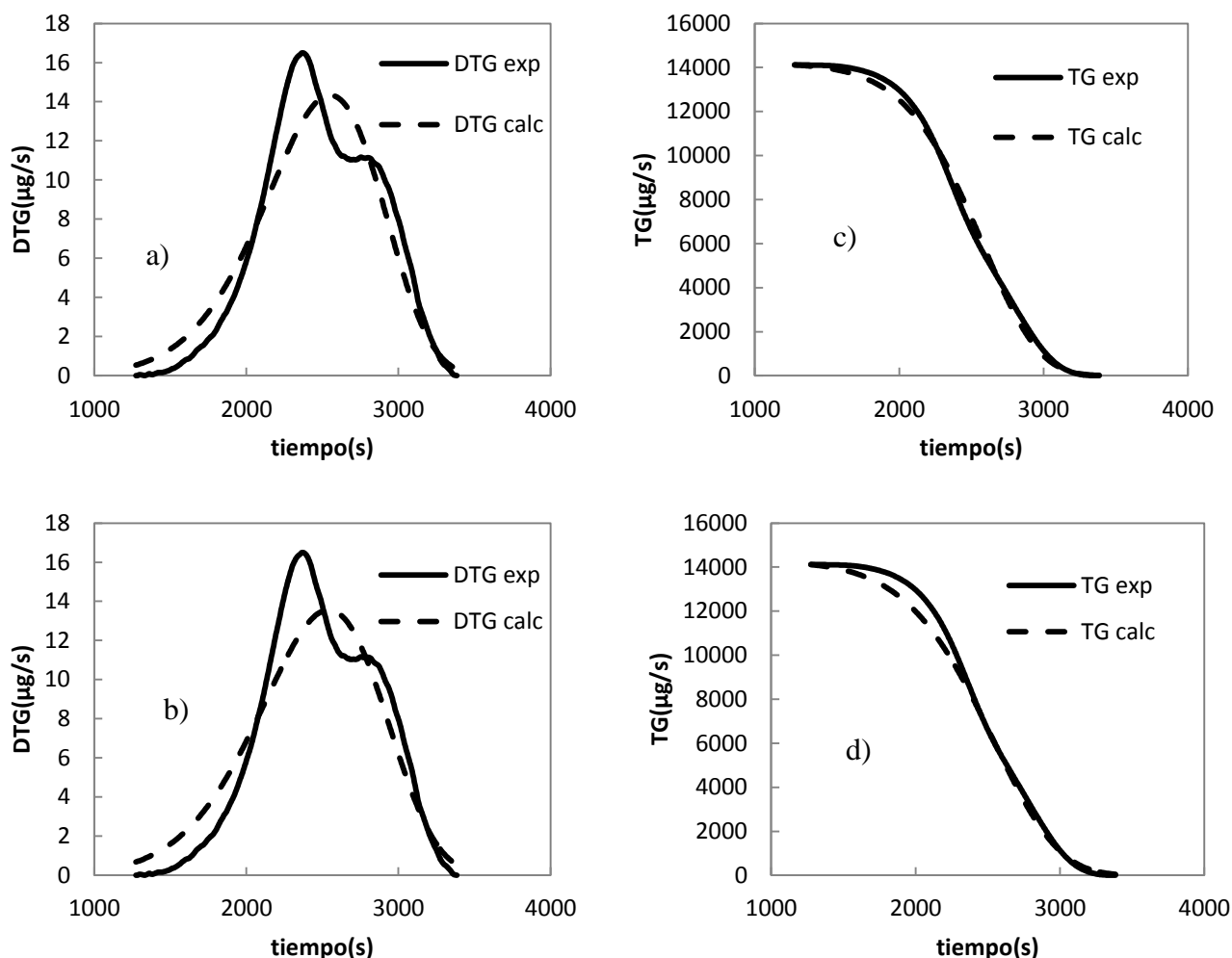


Figura 5.- Curvas DTG y TG experimentales y calculadas para una velocidad de calentamiento de 10°C/min. a) Método 1. b) Método 2. c) Método 3 y d) Método 4. Un único tipo de coque. Orden de reacción 1 respecto del coque.

Los parámetros cinéticos obtenidos son bastante similares. Si se comparan los métodos 1) y 2) entre sí o el 3) y 4), se observa que conducen a los mismos valores tanto del factor preexponencial como de la energía de activación. Sí se observa que los métodos 2 y 4 dan parámetros con menor intervalo para el mismo valor del porcentaje de confianza, lo que significa que los resultados obtenidos con estos métodos que usan la reparametrización son más fiables desde un punto de vista de significación estadística

Comparando las dos funciones objetivo, los resultados muestran que minimizando la suma de diferencia entre los valores de contenido de coque al cuadrado se obtienen valores superiores para la energía de activación y el factor preexponencial, aunque la constante cinética es prácticamente la misma a una temperatura de referencia de 823 K.

Tabla 3.- Parámetros obtenidos para todas las velocidades de calentamiento y métodos (un único tipo de coque y orden de reacción 1 respecto del coque).

Método	Vel. Cal. (°C/min)	A (Pa ⁻¹ s ⁻¹)	LC 95 (%)	E (kJ/mol)	LC 95 (%)
1)	3	2.50E-03	±5.30E-04	70.07	±1.25
1)	5	3.04E-03	±6.67E-04	71.06	±1.33
1)	10	8.49E-03	±2.80E-03	75.6	±2.07
1)	15	1.20E-02	±5.00E-03	77.03	±2.66
2)	3	2.50E-03	±5.30E-04	70.07	±1.06
2)	5	3.04E-03	±6.67E-04	71.06	±1.25
2)	10	8.49E-03	±2.80E-03	75.6	±2.05
2)	15	1.21E-02	±5.00E-03	77.03	±2.65
3)	3	4.41E-03	±5.81E-04	73.97	±0.77
3)	5	7.76E-03	±1.05E-03	77.11	±0.82
3)	10	2.59E-02	±5.32E-03	82.96	±1.28
3)	15	3.59E-02	±8.92E-03	84.25	±1.58
4)	3	4.41E-03	±2.22E-04	73.97	±0.27
4)	5	7.76E-03	±5.05E-04	77.11	±0.37
4)	10	2.59E-02	±3.65E-03	82.96	±0.85
4)	15	3.60E-02	±7.01E-03	84.25	±1.20

Método	Vel. Cal. (°C/min)	n	F.O	R ²	Error (%)
1)	3	1	622.98	0.9599	0.71
1)	5	1	533.18	0.9679	0.80
1)	10	1	1.15E+03	0.9631	1.20
1)	15	1	1.44E+03	0.9641	1.45
2)	3	1	623.25	0.9599	0.71
2)	5	1	551.98	0.9679	0.81
2)	10	1	1.24E+03	0.9631	1.25
2)	15	1	1.60E+03	0.9641	1.52
3)	3	1	1.78	0.9988	0.13
3)	5	1	0.63	0.9992	0.13
3)	10	1	0.35	0.9991	0.17
3)	15	1	0.19	0.9992	0.21
4)	3	1	1.78	0.9988	0.13
4)	5	1	0.63	0.9992	0.13
4)	10	1	0.35	0.9991	0.17
4)	15	1	0.19	0.9992	0.21

El resultado más interesante viene de la comparación entre los parámetros obtenidos con un mismo método usando diferentes velocidades de calentamiento. Puede observarse como a medida que aumenta la velocidad de calefacción se obtienen valores más elevados de la energía de activación y del factor preexponencial. Además, eso da lugar a valores más elevados de la constante cinética a una misma temperatura de referencia como 823 K.

Este efecto pone de relieve el error que puede cometerse si se usa un modelo cinético preestablecido y los datos experimentales corresponden solo a una velocidad de calefacción.

En la Figura 6 se muestran las curvas DTG y TG experimentales y calculadas de la misma forma que antes, pero dejando el orden de reacción libre como parámetro de optimización.

Al igual que antes, puede observarse que las curvas DTG calculadas no se ajustan bien a las experimentales debido a que se ha supuesto un único tipo de coque, aunque el ajuste mejora ligeramente respecto del caso anterior cuando el orden de reacción respecto del coque se mantenía constante en un valor igual a 1.

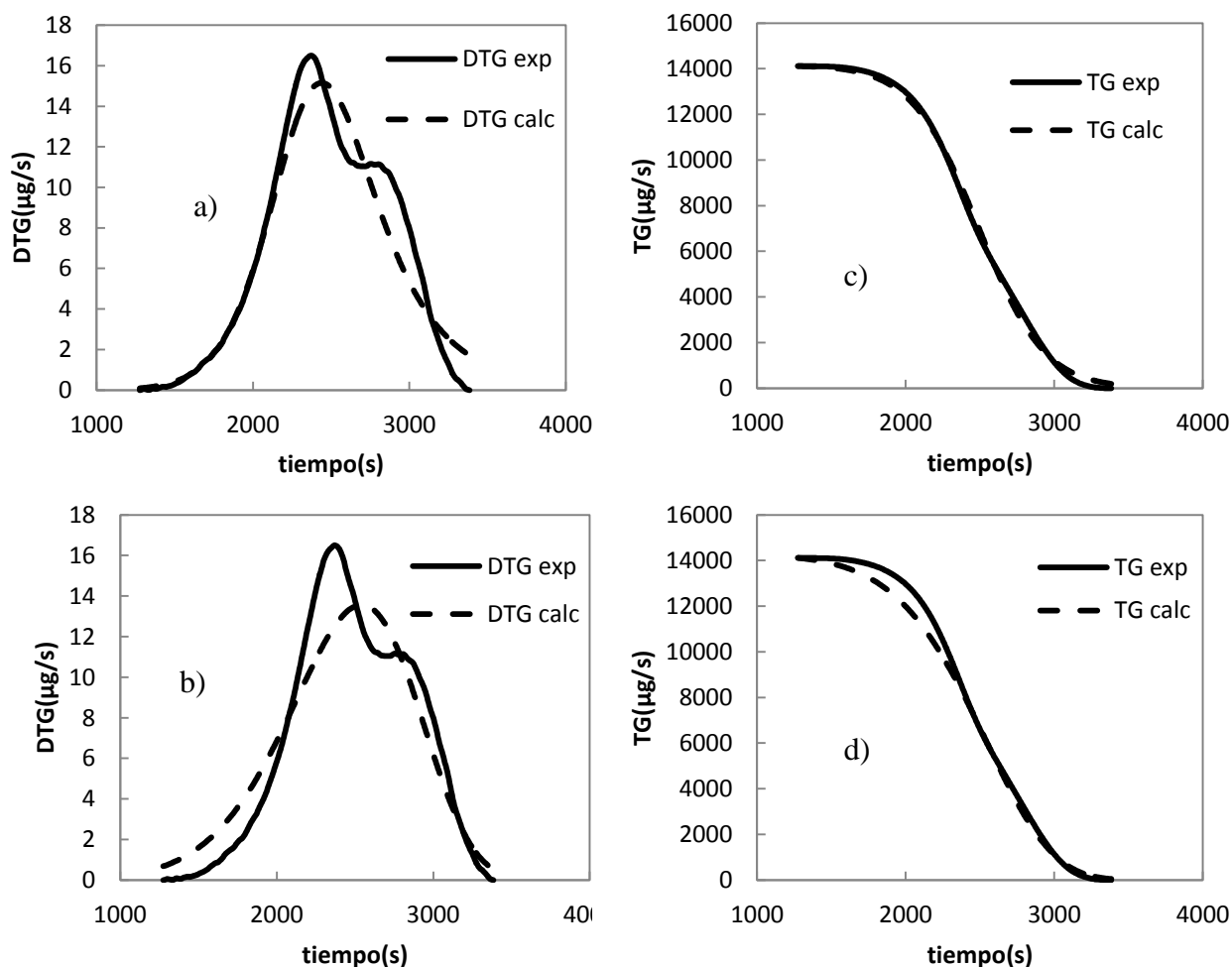


Figura 6.- Curvas DTG y TG experimentales y calculadas para una velocidad de calentamiento de 10°C/min. a) Método 1. b) Método 2. c) Método 3 y d) Método 4. Un único tipo de coque. Orden de reacción ajustable.

Tabla 4.- Parámetros obtenidos para todas las velocidades de calentamiento y métodos (un único tipo de coque y orden de reacción ajustable respecto del coque).

Método	Vel. Cal. (°C/min)	A (Pa ⁻¹ s ⁻¹)	LC 95 (%)	E (kJ/mol)	LC 95 (%)
1)	3	1.40E-04	±5.23E-05	136.02	±3.62
1)	5	2.89E-04	±1.38E-04	111.71	±4.52
1)	10	5.82E-04	±4.50E-04	124.62	±7.63
1)	15	1.26E-03	±1.20E-03	116.86	±9.70
2)	3	1.74E-04		133.16	
2)	5	2.89E-04		111.71	
2)	10	5.82E-04		124.62	
2)	15	1.26E-03		116.86	
3)	3	2.09E-03	±1.26E-04	105.83	±1.52
3)	5	3.54E-03	±4.71E-04	97.57	±1.77
3)	10	1.10E-02	±2.22E-03	106.01	±2.77
3)	15	1.83E-02	±4.76E-03	104.15	±3.67
4)	3	2.09E-03		105.83	
4)	5	3.54E-03		97.57	
4)	10	1.10E-02		106.01	
4)	15	1.83E-02		104.68	

Método	Vel. Cal. (°C/min)	n	LC 95(%)	F.O	R ²	Error (%)
1)	3	2.5	±0.09	207.5	0.9866	0.41
1)	5	1.98	±0.12	356.11	0.9785	0.65
1)	10	2.14	±0.19	767.4	0.9755	0.98
1)	15	1.93	±0.24	1.14E+03	0.9716	1.29
2)	3	2.42		208.02	0.9866	0.41
2)	5	1.98		357.44	0.9785	0.65
2)	10	2.14		767.4	0.9755	0.98
2)	15	1.93		1.14E+03	0.9716	1.29
3)	3	1.67	±0.03	0.58	0.9996	0.073
3)	5	1.46	±0.04	0.33	0.9996	0.091
3)	10	1.5	±0.05	0.18	0.9995	0.12
3)	15	1.42	±0.07	0.12	0.9995	0.17
4)	3	1.67		0.58	0.9996	0.073
4)	5	1.46		0.33	0.9996	0.091
4)	10	1.5		0.18	0.9995	0.12
4)	15	1.44		0.12	0.9995	0.17

En la Tabla 4 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para cada una de los ensayos realizados a diferentes velocidades de calentamiento y métodos así como los valores de las funciones objetivo y el error cometido en el cálculo, calculado de la forma que se ha explicado previamente.

Al igual que antes, cuando el orden de reacción se fijaba en 1, los parámetros cinéticos obtenidos son bastante similares y las conclusiones las mismas. Comparando entre sí los métodos 1) y 2) ó el 3) y 4), se observa que dan los mismos valores tanto del factor preexponencial como de la energía de activación. Los métodos 2 y 4 dan parámetros con menor intervalo para el mismo valor del porcentaje de confianza, lo que significa que los resultados obtenidos con estos métodos que usan la reparametrización son más fiables desde un punto de vista de significación estadística.

Igual que antes, se observa que minimizando la suma de diferencia entre los valores de contenido de coque al cuadrado se obtienen valores superiores para la energía de activación y el factor preexponencial, aunque la constante cinética es prácticamente la misma a una temperatura de referencia de 823 K.

También igual que antes, se observa como a medida que aumenta la velocidad de calefacción se obtienen valores más elevados de la energía de activación y del factor preexponencial. Además, eso da lugar a valores más elevados de la constante cinética a una misma temperatura de referencia como 823 K.

Si se comparan los valores de energía de activación de la Tabla 3 con los de la Tabla 4, puede observarse que cuando se introduce el orden de reacción como parámetro ajustable de optimización, la energía de activación aumenta considerablemente y el error disminuye ligeramente. Esos cambios son esperables, ya que al tener otro parámetro más de optimización, el ajuste tiende a mejorar. También se observa, de la misma manera que en la Tabla 3, que el error es bastante más pequeño con los métodos 3) y 4).

En todos los casos, el orden de reacción es mayor que 1, tomando como media valores próximos a 2. Al no fijar este parámetro, se consigue un mejor ajuste, disminuyendo la función objetivo a la mitad en la mayoría de casos.

4.1.2.- Dos tipos de coque

Para representar la heterogeneidad del coque se ha supuesto que éste se compone de dos tipos diferentes de coque que se descomponen en dos etapas representadas por dos curvas DTG diferentes. Se muestran en la Figura 7 las curvas DTG y TG experimentales y calculadas según la minimización con cada uno de los cuatro métodos para la velocidad de calentamiento de 10 °C/min, suponiendo que el orden de reacción respecto del coque es 1 para los dos tipos de coque.

Puede observarse como el ajuste es muchísimo mejor que antes cuando sólo se consideraba un único tipo de coque (Figura 5) ya que en todos los casos las curvas experimentales y calculadas están prácticamente superpuestas.

En la Tabla 5 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para cada una de las velocidades de calentamiento y métodos así como los valores de las funciones objetivo al finalizar el cálculo y el error cometido en el cálculo, calculado de la forma que se ha explicado previamente. f es la fracción del valor de las curvas calculadas correspondiente al primer tipo de coque.

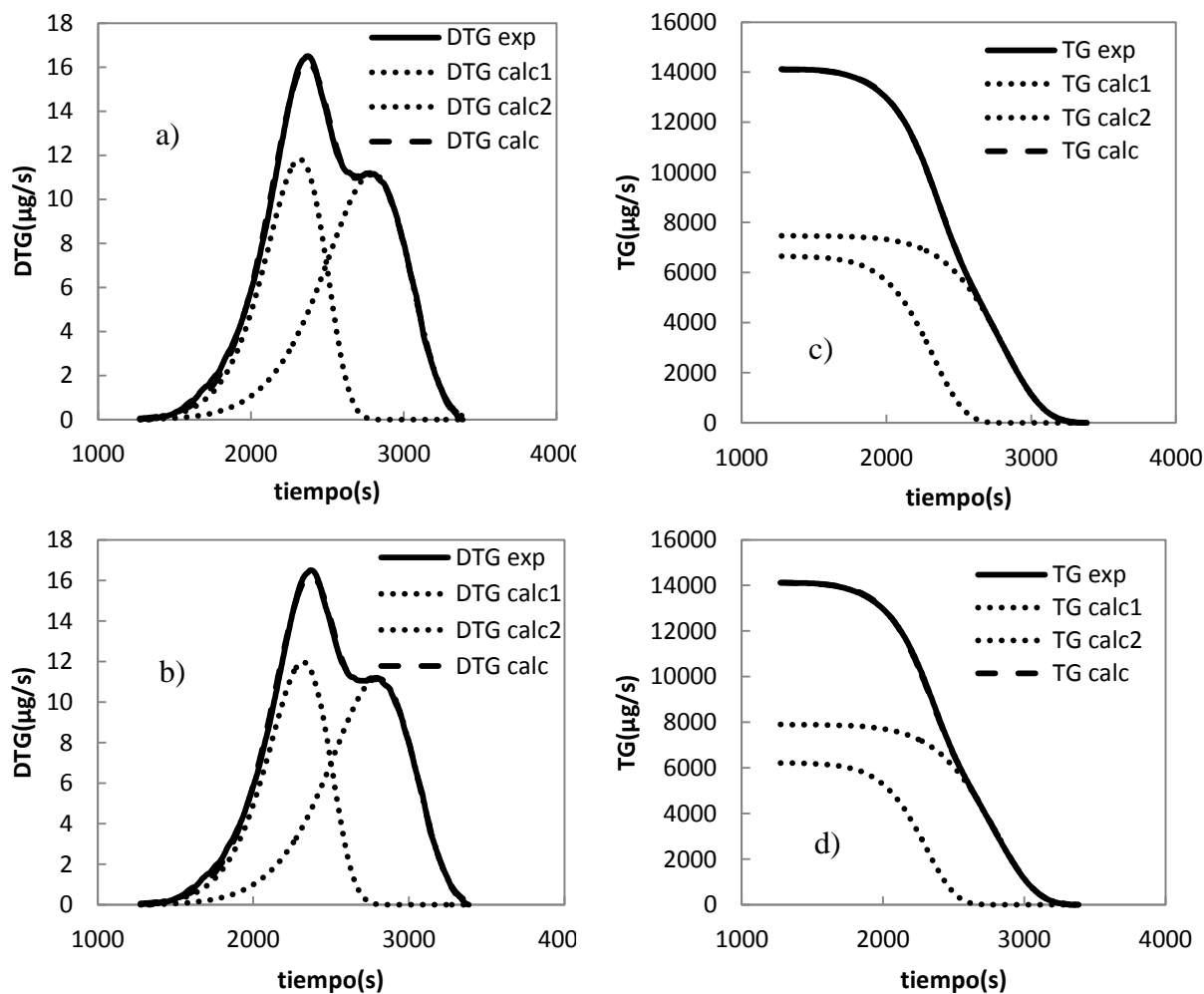


Figura 7.- Curvas DTG y TG experimentales y calculadas para las rampas de 10 °C/min. a) Método 1. b) Método 2. c) Método 3 y d) Método 4. Dos tipos de coque, orden de reacción respecto del coque igual a 1.

En la Tabla 5 se observa como la función objetivo ha mejorado en dos órdenes de magnitud, obteniéndose unos coeficientes de determinación R^2 de prácticamente 1.0

Se observa igualmente que el error tiene una cierta tendencia a crecer a medida que aumenta la velocidad de calentamiento. Comparando los métodos que usan reparametrización con los que no la usan, puede decirse que los parámetros cinéticos obtenidos son prácticamente idénticos con ambos métodos. Aunque el error sea el mismo, de la misma manera que antes los valores del límite de confianza son menores cuando se usa la reparametrización. Estos datos son por tanto mejores desde un punto de vista de significación estadística.

En este caso, suponiendo dos tipos diferentes de coque también se obtienen las mismas conclusiones en cuanto a la diferencia de resultados obtenidos con cada ensayo a diferentes velocidades de calentamiento. En la Tabla 5 se observa como las dos energías de activación correspondientes a cada tipo de coque aumentan al aumentar la velocidad de calentamiento y lo mismo sucede con el factor preexponencial de las dos constantes cinéticas correspondientes. Ello vuelve a poner de manifiesto el error que se comete al trabajar a velocidades de calentamiento elevadas.

Tabla 5.- Parámetros obtenidos para todas las velocidades de calentamiento y métodos (dos tipos de coque y orden de reacción igual a 1 respecto del coque).

Método	Vel. Cal. (°C/min)	A_1 (Pa ⁻¹ s ⁻¹)	LC 95 (%)	A_2 (Pa ⁻¹ s ⁻¹)	LC 95 (%)	E_{a1} (kJ/mol)	LC 95 (%)	E_{a2} (kJ/mol)	LC 95 (%)
1	3	0.1382	±0.0368	95.63	±16.26	98.94	±1.76	126.67	±0.96
1	5	1.0985	±0.1832	115.14	±13.14	112.12	±1.13	127.8	±0.65
1	10	4.3623	±1.0180	734.18	±121.52	120.35	±1.62	139.19	±0.98
1	15	12.368	±2.9549	1.29E+03	±228.39	127.12	±1.69	142.74	±1.07
2	3	0.1713	±0.0167	85.39	±3.6793	100.36	±0.63	126.04	±0.24
2	5	1.0985	±0.1083	115.14	±5.9420	112.12	±0.65	127.8	±0.30
2	10	4.3623	±0.7478	734.18	±71.96	120.35	±1.13	139.19	±0.58
2	15	12.368	±1.7759	1.29E+03	±144.47	127.12	±0.94	142.74	±0.68
3	3	1.6204	±0.3856	16.9248	±1.2327	115.35	±1.60	117	±0.38
3	5	2.6107	±0.3748	44.0837	±2.8844	118.02	±0.99	122.3	±0.35
3	10	13.8636	±3.0277	229.08	±21.96	128.42	±1.54	132.26	±0.54
3	15	40.9348	±8.8818	467.8321	±47.2891	135.53	±1.56	136.56	±0.58
4	3	1.9505	±0.1580	16.2437	±0.2665	116.59	±0.54	116.79	±0.10
4	5	2.6107	±0.2102	44.0837	±0.6760	118.02	±0.54	122.3	±0.09
4	10	13.8636	±1.3120	229.08	±5.1801	128.42	±0.64	132.26	±0.13
4	15	40.9348	±2.6353	467.832	±13.24	135.53	±0.43	136.56	±0.17

Tabla 5.- Parámetros obtenidos para todas las velocidades de calentamiento y métodos (dos tipos de coque y orden de reacción igual a 1 respecto del coque). Continuación.

Método	Vel. Cal. (°C/min)	f	LC 95 (%)	n	F.O	R ²	Error (%)
1	3	0.5233	±0.0092	1	11.76	0.9992	0.098
1	5	0.5674	±0.0053	1	5.34	0.9997	0.080
1	10	0.5672	±0.0069	1	11.17	0.9996	0.791
1	15	0.5784	±0.0067	1	10.99	0.9997	0.126
2	3	0.5162	±0.0034	1	11.75	0.9992	0.097
2	5	0.5674	±0.0028	1	5.34	0.9997	0.080
2	10	0.5672	±0.0038	1	11.17	0.9996	0.118
2	15	0.5784	±0.0031	1	10.99	0.9997	0.126
3	3	0.4414	±0.0063	1	0.0112	0.999992	0.01
3	5	0.5351	±0.0044	1	0.002	0.999997	0.007
3	10	0.5291	±0.0060	1	0.0012	0.999997	7.12E-4
3	15	0.5434	±0.0056	1	4.88E-04	0.999998	0.01
4	3	0.4367	±0.0023	1	0.0112	0.999992	0.01
4	5	0.5351	±0.0020	1	0.002	0.999997	0.007
4	10	0.5291	±0.0013	1	0.0012	0.999997	0.01
4	15	0.5434	±6.56E-4	1	4.88E-04	0.999998	0.01

Comparando los valores de las energías de activación obtenidas en este caso con los valores obtenidos suponiendo un solo tipo de coque se observa como son superiores las correspondientes a dos tipos de coque diferente. Lo mismo sucede con los valores del factor preexponencial.

En la Figura 8 se muestran las curvas DTG y TG experimentales y calculadas según la minimización con cada uno de los cuatro métodos para la rampa de 10 °C/min y dos tipos de coque pero dejando el orden de reacción libre como parámetro de optimización.

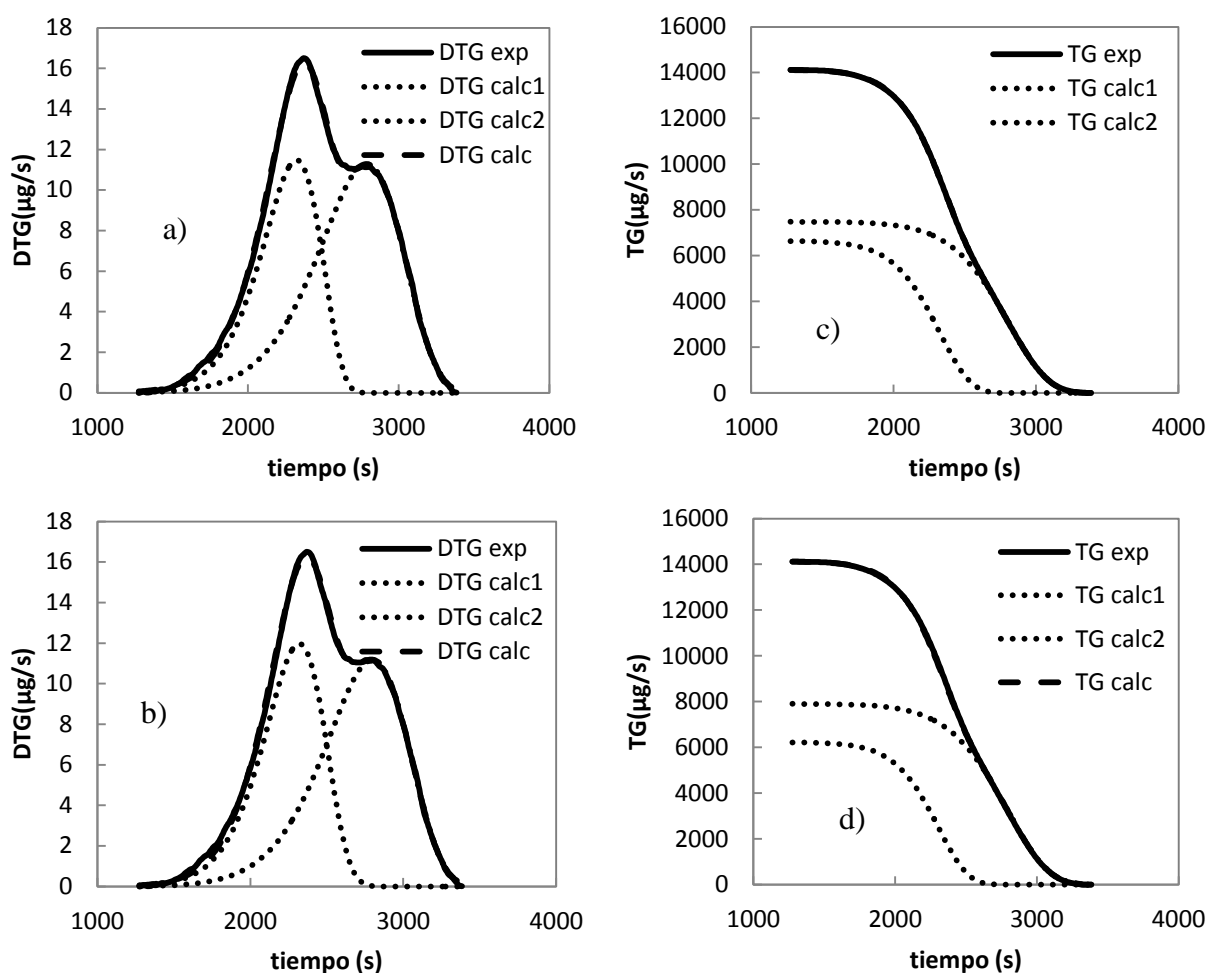


Figura 8.- Curvas DTG y TG experimentales y calculadas para la velocidad de calentamiento de 10°C/min. a) Método 1. b) Método 2. c) Método 3 y d) Método 4. Dos tipos de coque, orden de reacción respecto del coque ajustable.

Se muestran en la Tabla 6 los parámetros cinéticos obtenidos para cada una de las rampas y métodos así como los valores de las funciones objetivo y el error cometido en el cálculo, calculado de la forma que se ha explicado previamente.

En este caso, si se deja el orden de la combustión de los dos tipos de coque como variable de minimización se observa que la función objetivo disminuye a la mitad en casi todos los casos, obteniéndose un mejor ajuste, con coeficientes de determinación R^2 muy próximos a 1.0 en casi todos los casos

En este caso de dos coques cada uno con un orden de reacción variable, los parámetros cinéticos (factores preexponenciales y energías de activación) obtenidos reparametrizando las constantes cinéticas no son iguales a los obtenidos sin reparametrizar, aunque las diferencias son inferiores al 10 %. También se observa como los intervalos de validez de los parámetros para el mismo límite de confianza son mejores cuando se reparametrizan las constantes cinéticas.

Comparando las dos funciones objetivo, los resultados coinciden con los anteriores y muestran que minimizando la suma de diferencia entre los valores de contenido de coque al cuadrado se obtienen valores superiores para las energías de activación y los factores preexponenciales, aunque las constantes cinéticas son prácticamente iguales a una temperatura de referencia de 823 K.

También se sigue manteniendo el hecho de que a medida que aumenta la velocidad de calefacción se obtienen valores más elevados de las energías de activación y de los factores preexponenciales.

En todos los casos, el orden de reacción respecto del contenido de coque para cualquiera de los dos tipos de coque está comprendido entre 0.85 y 1.1, muy próximo a la unidad.

Tabla 6.- Parámetros obtenidos para todas las velocidades de calentamiento y métodos (dos tipos de coque y orden de reacción ajustable respecto del coque).

Método	Vel. Cal. (°C/min)	A ₁ (Pa ⁻¹ s ⁻¹)	LC 95 (%)	A ₂ (Pa ⁻¹ s ⁻¹)	LC 95 (%)	Ea ₁ (kJ/mol)	LC 95 (%)	Ea ₂ (kJ/mol)	LC 95 (%)
1	3	0.6875	±0.5892	33.3361	±5.8325	113.02	±8.36	115.75	±1.00
1	5	0.1086	±0.0155	439.98	±79.1876	89.76	±1.44	131.34	±1.33
1	10	0.7601	±0.2225	1.81E+03	±475.33	102.4	±3.00	141.34	±1.91
1	15	4.8002	±2.3477	1.64E+03	±440.89	116	±4.96	143	±1.80
2	3	0.0095	±370.191	1.65E+03	±8.98E-4	71.46	±0.63	142.5	±1.46
2	5	0.0686	±129.322	924.33	±0.0052	85.19	±0.51	136.56	±0.90
2	10	0.213	±1.670E+3	8.06E+03	±0.0221	89.67	±0.69	151.52	±1.36
2	15	0.579	±2.391E+3	1.23E+04	±0.0599	94.74	±0.68	155.73	±1.27
3	3	0.2983	±0.1387	37.6037	±5.5949	103.68	±4.28	112.71	±0.88
3	5	4.2608	±6.1918	17.9807	±8.2416	119.75	±12.68	122.45	±1.08
3	10	4.4937	±7.2380	97.9836	±73.6908	113.66	±14.53	135.92	±3.86
3	15	55.2936	±146.959	17.0533	±25.2517	128.1	±23.04	146.99	±3.93
4	3	0.0062	±0.0003	1.13E+03	±291.96	58.24	±0.36	165.57	±1.73
4	5	0.68	±0.0545	96.2386	±4.6751	108.54	±0.54	119.7	±0.32
4	10	0.7378	±0.0744	1.27E+03	±144.989	102.6	±0.68	136.32	±0.76
4	15	0.9501	±0.0777	5.12E+03	±703.168	99.67	±0.56	148.6	±0.92

Tabla 6.- Parámetros obtenidos para todas las velocidades de calentamiento y métodos (dos tipos de coque y orden de reacción ajustado respecto del coque). Continuación.

Método	Vel. Cal. (°C/min)	f	LC 95 (%)	n ₁	LC 95 (%)	n ₂	LC 95 (%)	F.O	R ²	Error (%)
1	3	0.4856	±0.021	1.067	±0.052	0.903	±0.014	11.41	0.9993	0.1
1	5	0.6531	±0.0057	0.88	±0.010	0.912	±0.092	2.51	0.9998	0.05
1	10	0.6247	±0.0099	0.899	±0.019	0.935	±0.014	6.66	0.9998	0.09
1	15	0.603	±0.014	0.923	±0.028	0.978	±0.019	8.12	0.9998	0.11
2	3	0.6357	±0.0052	0.82	±6.02E-4	0.983	±0.0042	5.93	0.9996	0.07
2	5	0.6725	±0.0033	0.853	±3.03E-4	0.928	±0.0027	2.35	0.9999	0.05
2	10	0.6713	±0.0044	0.831	±4.25E-4	0.955	±0.0029	4.96	0.9998	0.08
2	15	0.674	±0.0041	0.814	±5.40E-4	0.982	±0.0026	4.08	0.9999	0.08
3	3	0.514	±0.013	0.998	±0.023	0.828	±0.008	0.0053	0.999996	0.007
3	5	0.4964	±0.041	0.965	±0.051	1.1	±0.039	0.004	0.999995	0.01
3	10	0.5174	±0.049	0.869	±0.061	1.163	±0.049	0.0031	0.999992	0.02
3	15	0.4305	±0.076	0.812	±0.090	1.554	±0.155	0.0027	0.999987	0.001
4	3	0.573	±0.0044	0.612	±4.81E-4	1.476	±0.0060	0.0091	0.999996	0.009
4	5	0.5927	±0.0027	0.997	±1.72E-4	0.859	±0.0012	0.001	0.999995	0.005
4	10	0.6273	±0.0039	0.908	±3.78E-4	0.879	±0.0019	4.90E-04	0.999999	0.006
4	15	0.6555	±0.0034	0.84	±4.73E-4	0.951	±0.0020	1.37E-04	0.999999	0.006

4.2.- MÉTODOS DE ISOCONVERSIÓN

Se han llevado a cabo cuatro ensayos de combustión con 4 velocidades de calentamiento diferentes (3, 5, 10 y 15 °C/min). En la Figura 9 se muestran las curvas normalizadas obtenidas para cada rampa de temperatura como α (definido por la Ecuación (1)) vs. tiempo.

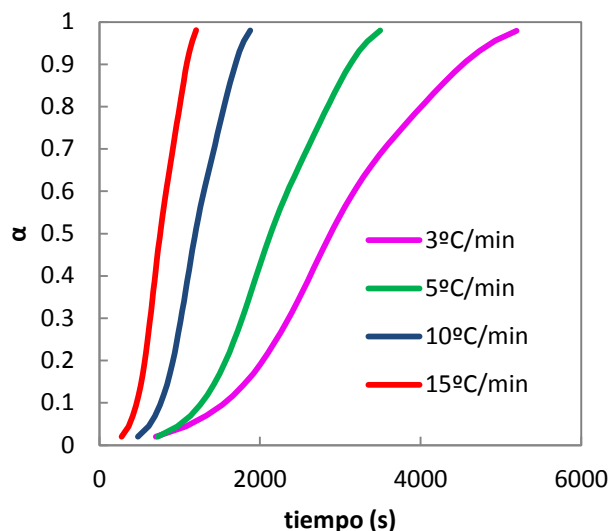


Figura 9.- Curvas TG obtenidas en para rampas de 3, 5, 10 y 15 °C/min.

En la Figura 10 se ha representado la derivada de α vs. tiempo, lo que representa la DTG normalizada de los diferentes ensayos.

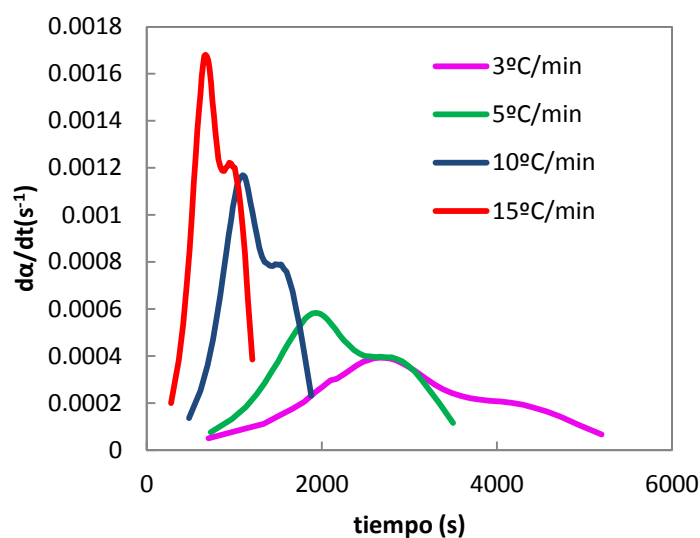


Figura 10.- Curvas DTG obtenidas en para rampas de 3, 5, 10 y 15°C/min.

Como ya se ha mencionado anteriormente y se observa en la Figura 10, las curvas DTG muestran siempre dos picos. Esto se debe a la diversidad en la composición química del coque, de manera que puede decirse que hay dos coques de diversa naturaleza que se queman en dos etapas diferentes.

A continuación se explica el procedimiento seguido para el cálculo de los parámetros cinéticos a partir de esos datos experimentales.

Los métodos lineales probados, tal y como se explicó en el apartado 3 de la memoria, son los siguientes:

- (i) Friedman (FRM).
- (ii) Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).
- (iii) Ozawa-Flynn-Wall (OFW).
- (iv) Li-Tang (LTM).
- (v) Ortega (ORM).
- (vi) Modified Ortega (MOM).

Todos estos métodos se reducen a la realización de una regresión lineal para el cálculo de los parámetros cinéticos tal y como se ha explicado anteriormente. Tomando por ejemplo el Método de Friedman, se ha usado la Ecuación (15) para representar $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,j}$ frente a $-1/RT_{\alpha,j}$ representando una recta para cada valor de α con cuatro puntos. Cada punto de la recta corresponde a cada una de las rampas de temperatura (subíndice j).

Según la Ecuación (15), la pendiente de cada una de estas rectas corresponde por tanto a la energía de activación para cada valor de α . En la Figura 11 se ha representado $\ln(d\alpha/dt)$ según el método de Friedman vs. el inverso de la temperatura para cinco valores de α , obteniéndose cinco valores de energía de activación, cada uno correspondiente a ese valor concreto de α . En el procedimiento de cálculo se obtienen N_p valores de α (40 valores) pero la Figura 11 es representativa del proceso. Se muestra en el Anexo I, el proceso de obtención de las energías de activación mediante el resto de métodos lineales de isoconversión.

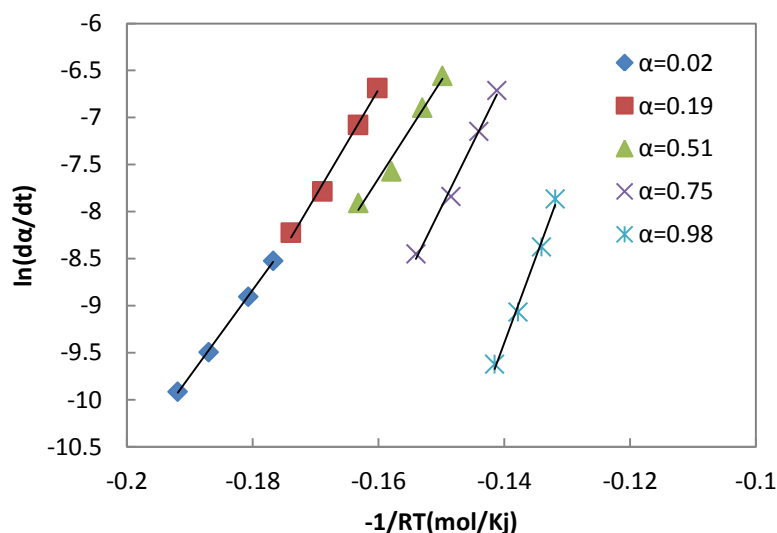


Figura 11.- Representación de $\ln(d\alpha/dt)$ según el método de Friedman vs. el inverso de la temperatura para diferentes valores constantes de α .

Los métodos no lineales de isoconversión consisten en la minimización de una determinada función objetivo para la obtención de los parámetros cinéticos tal y como se ha explicado en el apartado 3 de la memoria. Se construyó un programa en Matlab que llamaba a las

funciones representadas mediante los diagramas de flujo de las Figuras 5 y 6. Mediante la función de la Figura 5 se obtuvieron los parámetros cinéticos mientras que con la función de la Figura 6 se obtuvieron también unos parámetros estadísticos de regresión que permitirán la comparación de los métodos entre sí posteriormente. Los métodos no lineales de isoconversión que se usan en estas funciones y que se han explicado en el apartado 3 de la memoria son los siguientes.

- (i) No Lineal-Diferencial (NL-DIF).
- (ii) No Lineal-Integral (NL-INT).
- (iii) No Lineal-Integral Modificado (MNL-INT).

En la Figura 12 se muestran las curvas de energía de activación obtenidas mediante los métodos de isoconversión.

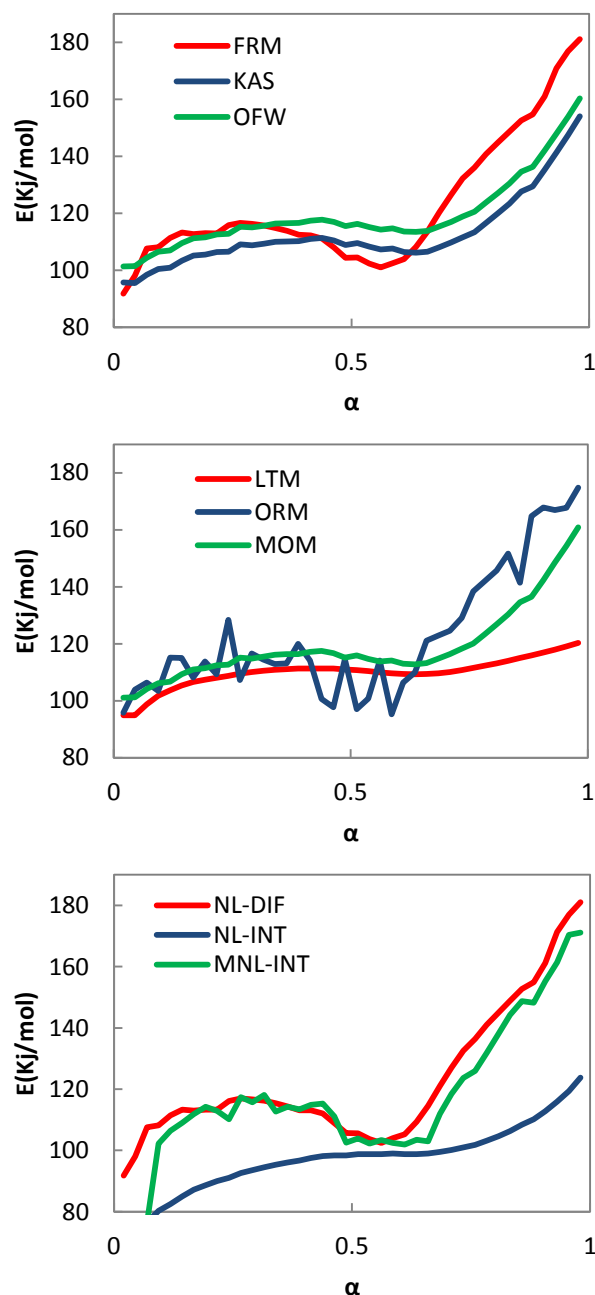


Figura 12.- Curvas de energía de activación obtenidas mediante los métodos de isoconversión.

Los resultados obtenidos mediante los diferentes métodos son bastante similares. Sin embargo no puede compararse su fiabilidad entre sí mediante los parámetros cinéticos obtenidos. Lo único que puede decirse es que en todos los métodos, para valores de α inferiores a 0.6 la energía de activación permanece prácticamente constante mientras que para valores de α superiores a 0.6, la energía de activación aumenta con α . Se muestran en la Figura 13 las curvas del valor del coeficiente de determinación obtenidas mediante los métodos de isoconversión.

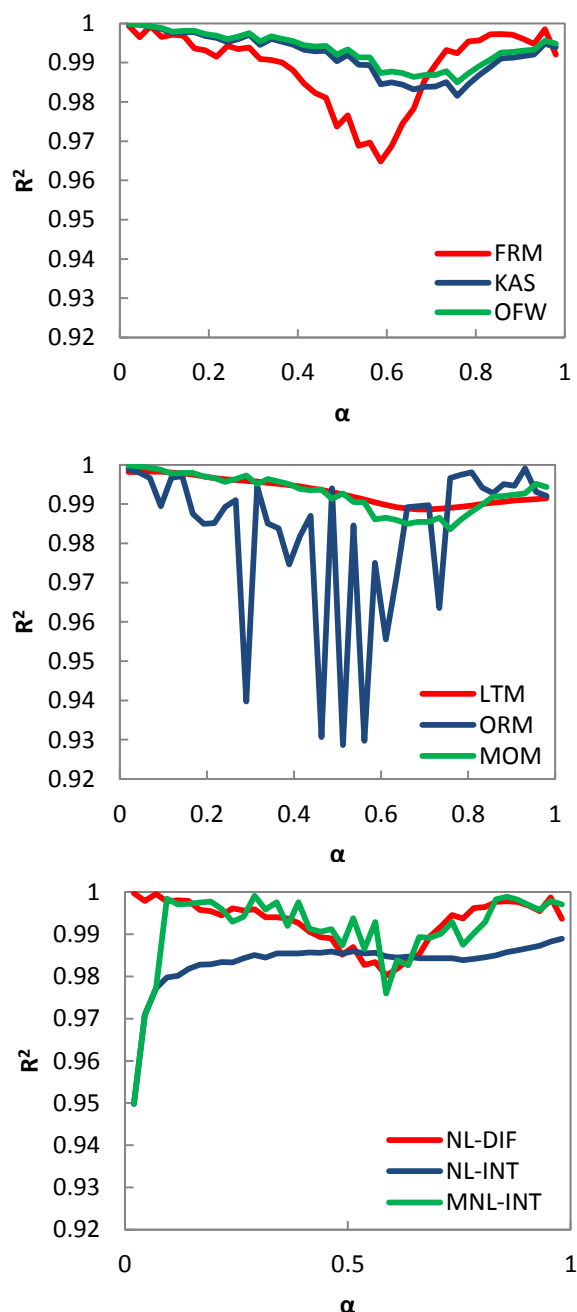


Figura 13.- Curvas del coeficiente de determinación para los métodos de isoconversión.

De esta manera, los métodos cuyos coeficientes de determinación sean lo más cercanos a la unidad, son los que dan un ajuste más preciso y por tanto los más fiables desde el punto de vista estadístico. Según lo observado en la Figura 13, estos métodos son el LT y el MOM. De todas maneras tampoco son muy fiables los datos del método ORM ya que como puede observarse en las Figuras 12 y 13, el valor de R^2 presenta bastante ruido.

Aunque los valores del coeficiente de determinación son bastante altos para todos los métodos, se observa que en todos ellos hay un punto en el que el valor de dicho coeficiente baja. Este punto se encuentra en torno a $\alpha = 0.6$, de la misma manera que en la Figura 12.

Tal y como se ha dicho previamente, el coque es una sustancia heterogénea, los dos picos en cada curva DTG de la Figura 10, lo confirman. Debido a esto, el coque no se quema en una sola etapa, sino en varias. Puede decirse por tanto que según lo observado en la Figura 12, hasta $\alpha = 0.6$, el coque quemado tiene una estructura y composición muy similar ya que la energía de activación permanece constante, sin embargo a partir de este valor de α , la composición del coque quemado empieza a cambiar, prueba de ello es que el valor de la energía de activación aumenta con el valor de α .

De la misma manera, el punto en el que el valor del coeficiente de determinación es menor para todos los métodos en la Figura 13 se encuentra en torno a $\alpha = 0.6$. De todas formas los valores del coeficiente de determinación no bajan en ningún caso de 0.9 y por tanto puede decirse que los ajustes son bastantes buenos para todos los métodos.

Se muestran en la Tabla 7 los valores de energía de activación, límites de confianza y coeficiente de determinación para una serie de valores de α representativos y para todos los métodos de isoconversión para su posterior comparación entre ellos.

Observando los valores de intervalo de confianza para los diferentes métodos de la Tabla 7, puede decirse que no se aprecian grandes diferencias entre ellos, ya que todos tienen valores próximos a 1.0 en algunos valores de α , pero otros más bajos para otros valores de α . Puede decirse que unos valores compensan a otros y que de media se logra un buen ajuste.

Tabla 7.- Valores de energía de activación, intervalo de confianza y coeficiente de determinación para todos los métodos de isoconversión.

α	FRM			KAS			OFW			LTM			ORM		
	E (kJ/mol)	LC 95 (%)	R ²	E (kJ/mol)	LC 95 (%)	R ²	E (kJ/mol)	LC 95 (%)	R ²	E (kJ/mol)	LC 95 (%)	R ²	E (kJ/mol)	LC 95 (%)	R ²
0.02	91.74	±6.81	1.00	95.73	±4.47	1.00	101.31	±4.23	1.00	94.88	±12.23	1.00	95.74	±9.63	1.00
0.12	111.28	±18.23	1.00	100.83	±15.40	1.00	106.95	±15.02	1.00	103.66	±14.22	1.00	115.14	±20.22	1.00
0.22	112.84	±31.79	0.99	106.39	±19.82	1.00	112.59	±19.21	1.00	108.07	±19.26	1.00	109.32	±40.89	0.99
0.32	115.72	±33.66	0.99	109.33	±24.70	0.99	115.62	±23.86	1.00	110.53	±22.10	1.00	114.48	±25.99	0.99
0.41	112.19	±42.56	0.98	110.94	±27.81	0.99	117.38	±26.80	0.99	111.32	±25.26	0.99	114.06	±47.12	0.98
0.51	104.42	±49.18	0.98	109.52	±29.94	0.99	116.25	±28.83	0.99	110.70	±29.42	0.99	97.08	±81.88	0.93
0.61	103.89	±56.76	0.97	106.41	±40.03	0.98	113.55	±38.48	0.99	109.41	±33.83	0.99	106.38	±69.80	0.96
0.71	126.51	±39.81	0.99	109.68	±42.73	0.98	116.97	±41.05	0.99	110.12	±35.91	0.99	124.61	±38.70	0.99
0.81	144.82	±29.14	1.00	119.92	±42.19	0.99	127.04	±40.53	0.99	113.15	±35	0.99	145.64	±19.56	1.00
0.91	160.94	±30.92	1.00	135.22	±37.70	0.99	141.98	±36.23	0.99	116.88	±34.13	0.99	167.82	±37.53	0.99
0.98	181.12	±49.23	0.99	154.00	±36.66	0.99	160.29	±35.23	0.99	120.24	±33.97	0.99	174.75	±47.61	0.99

Tabla 7.- Valores de energía de activación, intervalo de confianza y coeficiente de determinación para todos los métodos de isoconversión. Continuación.

α	MOM			NL-DIF			NL-INT			MNL-INT		
	E (kJ/mol)	LC 95 (%)	R ²	E (kJ/mol)	LC 95 (%)	R ²	E (kJ/mol)	LC 95 (%)	R ²	E (kJ/mol)	LC 95 (%)	R ²
0.02	101.06	±4.37	1.00	91.76	±4.16	1.00	61.16	±46.13	0.95	61.16	±46.13	0.95
0.12	106.72	±15.47	1.00	111.42	±11.35	1.00	82.48	±31.87	0.98	106.39	±12.98	1.00
0.22	112.43	±19.98	1.00	113.32	±20.29	0.99	90.03	±30.70	0.98	112.90	±15.89	1.00
0.32	115.48	±24.74	1.00	116.27	±21.58	0.99	94.51	±30.60	0.98	118.16	±16.78	1.00
0.41	117.19	±27.97	0.99	113.09	±27.72	0.99	97.54	±30.04	0.99	114.94	±24.34	0.99
0.51	115.87	±30.24	0.99	105.61	±32.48	0.99	98.82	±30.04	0.99	103.87	±20.81	0.99
0.61	112.95	±40.22	0.99	105.23	±38.24	0.98	98.82	±31.34	0.98	101.90	±31.69	0.98
0.71	116.37	±43.01	0.99	127.07	±25.85	0.99	100.21	±31.45	0.98	118.46	±25.29	0.99
0.81	126.79	±42.42	0.99	145.04	±18.40	1.00	104.64	±32.26	0.98	138.14	±23.23	0.99
0.91	142.32	±37.86	0.99	161.23	±19.50	1.00	112.83	±32.55	0.99	155.25	±17.36	1.00
0.98	160.88	±36.96	0.99	181.04	±31.07	0.99	123.78	±33.63	0.99	171.10	±18.98	1.00

4.3.- TERMOGRAVIMETRÍA MODULADA

La diferencia de este método con respecto a los dos anteriores (modelo de combustión de primer orden y métodos de isoconversión), es que la velocidad de calentamiento en este caso sigue una rampa modulada de temperatura (Ecuación (8)). En la Figura 14 se muestra la curva de conversión α obtenida en una termogravimetría modulada con 3 °C/min de velocidad de calentamiento, 5 °C de amplitud y 200 Hz de frecuencia:

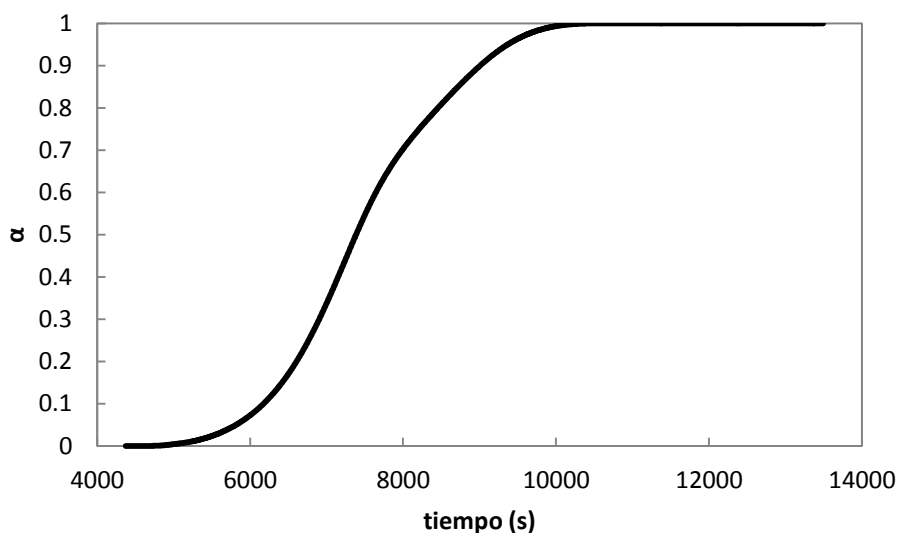


Figura 14.- Conversión α correspondiente a un ensayo de termogravimetría modulada con 3 °C/min de velocidad de calentamiento, 5 °C de amplitud y 200 Hz de frecuencia.

No se aprecia ninguna diferencia cualitativa entre esta curva y las curvas correspondientes a las velocidades lineales de calentamiento. En la Figura 15 se muestra las derivadas de los datos correspondientes a la Figura 14, datos sin modular y con la modulación.

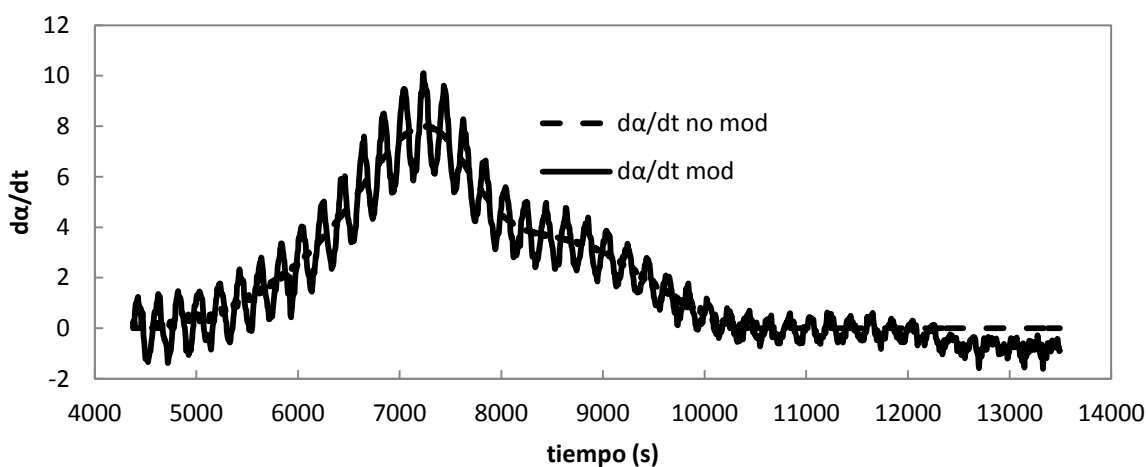


Figura 15.- Curvas $d\alpha/dt$ correspondientes a un ensayo con velocidad de calentamiento 3 °C/min, sin modular y modulada con 5 °C de amplitud y 200 Hz.

Como se explicó en el apartado 3, para este método son necesarias tanto la $d\alpha/dt$ modulada como la no modulada. Estas curvas corresponden a las calculadas mediante las Ecuaciones (36) y (37). Puede observarse que la curva $d\alpha/dt$ modulada presenta algunos valores negativos al principio y al final. Posteriormente se explicará el motivo de estos valores.

Los resultados mostrados son los que devuelve la termobalanza, no se ha utilizado un programa diseñado en Matlab como para los métodos de isoconversión, pero el método que usa la termobalanza para el cálculo de los parámetros es el explicado en el apartado 3.

Se muestra en la Figura 16, las curvas de energía de activación obtenidas a partir de la termogravimetría de la Figura 15 y de otra termogravimetría modulada con la misma amplitud y frecuencia pero con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en lugar de 3 °C/min como la de la Figura 15.

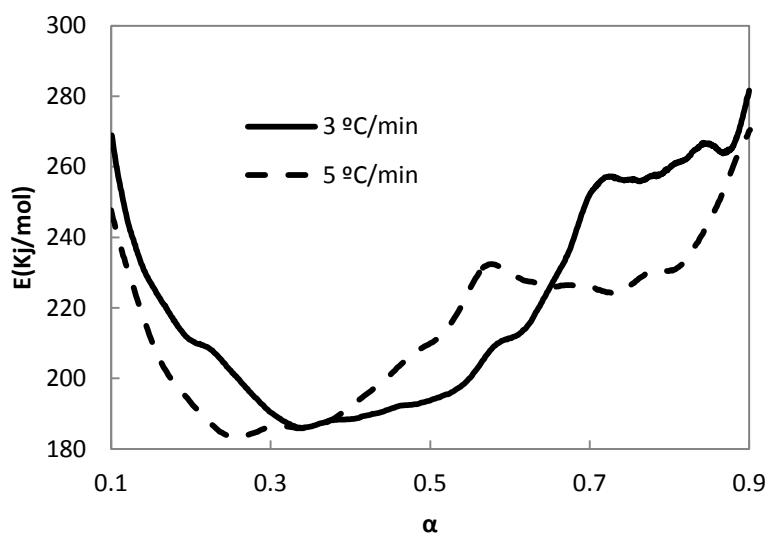


Figura 16.- Curvas de energía de activación para las termogravimetrías moduladas con velocidades de calentamiento de 3 y 5 °C/min.

En este método, los valores de energía de activación correspondientes a α muy altos o muy pequeños, tienen un error bastante grande. Por este motivo se han descartado los valores de energía de activación correspondientes a α menor de 0.1 y mayor de 0.9. Puede decirse que los valores de energía de activación para las dos termogravimetrías (3 y 5 °C/min) son muy similares. Los valores de energía de activación en la termogravimetría modulada oscilan entre 180 y 300 kJ/mol aproximadamente. Estos valores son bastante mayores que los obtenidos mediante los métodos de isoconversión y el modelo de combustión de primer orden.

El motivo de esto es el proceso de adsorción/desorción de agua que tiene lugar en la zeolita como consecuencia de las oscilaciones en la temperatura. Esto provoca que parte de la energía de activación calculada se deba a este proceso de adsorción/desorción de agua en el catalizador. Este es el motivo también de que existan valores negativos en la Figura 15, debido a la presencia de agua, hay determinados momentos en los que se produce una ganancia de masa en lugar de la pérdida que debería estar teniendo lugar como consecuencia de la combustión. Debido a esto, la derivada de α es por tanto negativa en estos puntos en lugar de positiva.

5.- CONCLUSIONES.

- Con respecto al modelo cinético de primer orden, puede concluirse que los mejores resultados son los obtenidos al suponer dos tipos de coque. Esto se debe a que como ya se ha dicho previamente, el coque es una sustancia heterogénea y al suponer que se compone de dos tipos de coque diferentes, los resultados obtenidos son mejores.
- También puede concluirse que los parámetros obtenidos con y sin reparametrización son prácticamente iguales ya que se ha observado que el error cometido es el mismo. Hay que decir también que los resultados obtenidos mediante reparametrización son ligeramente más fiables ya que los límites de confianza correspondientes son menores.
- El error en los ajustes tiende a aumentar ligeramente con la velocidad de calentamiento y los valores de energía de activación también tienden a aumentar al calcularlos reparametrizando las constantes cinéticas.
- El error en el ajuste obtenido con los métodos 3) y 4) es bastante más pequeño que el obtenido con los métodos 1) y 2) y que por tanto se obtienen resultados más precisos minimizando la Ecuación (11) en lugar de la Ecuación (10). Esto puede deberse a que con la Ecuación (11) se optimiza la curva TG (experimental), mientras que con la Ecuación (10) se optimiza la DTG, calculada a partir de la TG. El cálculo a partir de la curva TG experimental es por tanto más preciso.
- Con respecto a los métodos de isoconversión, ya se ha explicado que la mejor manera de comparar su precisión es mediante el coeficiente de determinación. Se ha concluido que según la Figura 13, los métodos cuyo coeficiente de determinación se acerca más a la unidad son el LTM y el MOM. En un principio es lógico que los métodos lineales sean estadísticamente más precisos que los no lineales ya que al tratarse estos últimos de métodos de optimización de ecuaciones complejas, suelen estar sujetos a errores mayores. Puede verse gráficamente en el Anexo I los procesos de obtención de los parámetros cinéticos para cada uno de los métodos lineales, para su comparación entre sí.
- Para $\alpha > 0.6$, la energía de activación empieza a crecer considerablemente en la Figura 12 y para este mismo valor, el coeficiente de determinación baja en la Figura 13. El coque se compone de una gran cantidad de hidrocarburos diferentes. Puede concluirse que para $\alpha < 0.6$, el coque quemado presenta una composición parecida, sin embargo para $\alpha > 0.6$, su composición va cambiando, y es por este motivo por el que la energía de activación comienza a aumentar. El valor del coeficiente de determinación baja en alrededor de $\alpha = 0.6$ porque es el punto en el que los dos tipos de coque se encuentran más próximos y por tanto se logra un ajuste estadístico peor.
- Con respecto a la termogravimetría modulada, los valores de energía de activación obtenidos son mayores que los obtenidos mediante los otros métodos ensayados. Esto se debe al proceso de adsorción/desorción de agua en el catalizador que aumenta el valor de la energía de activación en cada punto.

- Actualmente se están investigando diferentes soluciones para este fenómeno. Una de ellas consiste en calcular el valor de la energía de activación en los puntos finales de la curva $d\alpha/dt$. En estos puntos, el coque se ha quemado prácticamente por lo que la energía de activación calculada corresponde a la del proceso de adsorción/desorción del agua. Restando este valor a todos los puntos de la curva de energía de activación, pueden obtenerse por tanto resultados más fiables. El problema de este método es que supone que la energía de activación del proceso de adsorción/desorción es constante con la temperatura, lo que no es cierto. Otra solución consiste en generar una función de la energía de activación dependiente de la temperatura partiendo de los valores finales de la curva $d\alpha/dt$ y restar estos valores a los valores originales de energía de activación en cada punto. Teniendo en cuenta la dependencia de la energía de activación con la temperatura, los resultados obtenidos serían más fiables.

6.- NOMENCLATURA.

A	factor preexponencial.
A_{BET}	Superficie específica del catalizador.
C_c	Masa de coque en un instante dado.
d_{pm}	Diámetro medio de poros del catalizador.
E	Energía de activación.
H	Amplitud.
IC	Intervalo de confianza.
k^* :	Constante cinética reparametrizada.
m	Masa.
n	Orden de reacción.
P_{O_2}	Presión parcial del oxígeno.
R	Constante universal de los gases ideales.
R^2	Coefficiente de determinación.
T	Temperatura.
T^*	Temperatura correspondiente a la constante cinética reparametrizada.
t	Tiempo.
V_{mes}	Volumen de mesoporos del catalizador.
w	Masa de cada fracción de coque al principio de la combustión.
α	Conversión fraccional.
β	Velocidad de calentamiento.
ω	Frecuencia.

7.- BIBLIOGRAFÍA.

- Brown, M.E., Maciejewski, M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J., Burnham, A., Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H.L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H.O., Li, C.R., Tang, T.B., Roduit, B., Malek, J., Mitsuhashi, T., *Thermochimica Acta*, 2000, **355**, 125-143.
- Budrugaec, P., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002, **68**, 131-139.
- Burnham, A.K., *Thermochimica Acta*, 2000, **355**, 165-170.
- Doyle, C.D., *Journal of Applied Polymer Science*, 1961, **5**, 285-292.
- Doyle, C.D., *Journal of Applied Polymer Science*, 1962, **6**, 639-642.
- Flynn, J.H., Wall, L.A., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1966, **70A**, 487-523.
- Friedman, H.L., *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1964, **6**, 183-195.
- Galwey, A.K., Brown, M.E., *Thermal Decomposition of Ionic Solids*, 1999, Elsevier, Amsterdam.
- Guisnet, M.; Costa, L.; Ramôa Ribeiro, F., Prevention of zeolite deactivation by coking. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2009, **305** (1-2), 69-83.
- Guisnet, M.; Ramôa-Ribeiro, F., *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*. Imperial College Press: London, 2011; Vol. 9.
- Han, Y., Li, T., Saito, K., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, **112**, 683-687.
- Ibáñez, M.; Artetxe, M.; Lopez, G.; Elordi, G.; Bilbao, J.; Olazar, M.; Castaño, P., *Appl. Catal. B: Environ.* 2014, **148-149** (0), 436-445.
- Li, C.-R., Tang, T., *Journal of Thermal Analysis*, 1997, **49**, 1243-1248.
- Li, C.-R., Tang, T.B., *Thermochimica Acta*, 1999, **325**, 43-46.
- Maciejewski, M., *Thermochimica Acta*, 2000, **355**, 145-154.
- Mamleev, V., Bourbigot, S., *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, 747-766.
- Ortega, A., *Thermochimica Acta*, 2008, **474**, 81-86.
- Ozawa, T., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, **38**, 1881-1886.
- Roduit, B., *Thermochimica Acta*, 2000, **355**, 171-180.
- Sbirrazzuoli, N., Vincent, L., Mija, A., Guigo, N., *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2009, **96**, 219-226.
- Sestak, J., *Themophysical Properties of Solids*, 1984, Elsevier, Amsterdam.

Speight, J. G., Refinery of the Future. In *The Refinery of the Future*, William Andrew Publishing: Boston, 2011; pp 315-340.

Starink, M.J., *Thermochimica Acta*, 2003, **404**, 163-176.

Querini, C. A.; Fung, S. C., *Catal. Today* 1997, **37** (3), 277-283.

Vyazovkin, S., *Journal of Computational Chemistry*, 2001, **22**, 178-183.

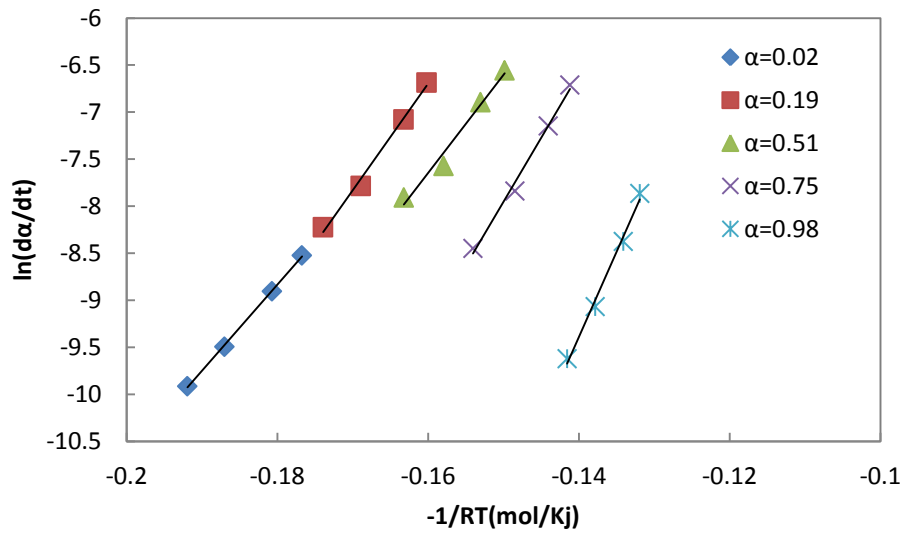
Vyazovkin, S., *Thermochimica Acta*, 2000, **355**, 155-163.

Vyazovkin, S., Dollimore, D., *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1996, **36**, 42-45.

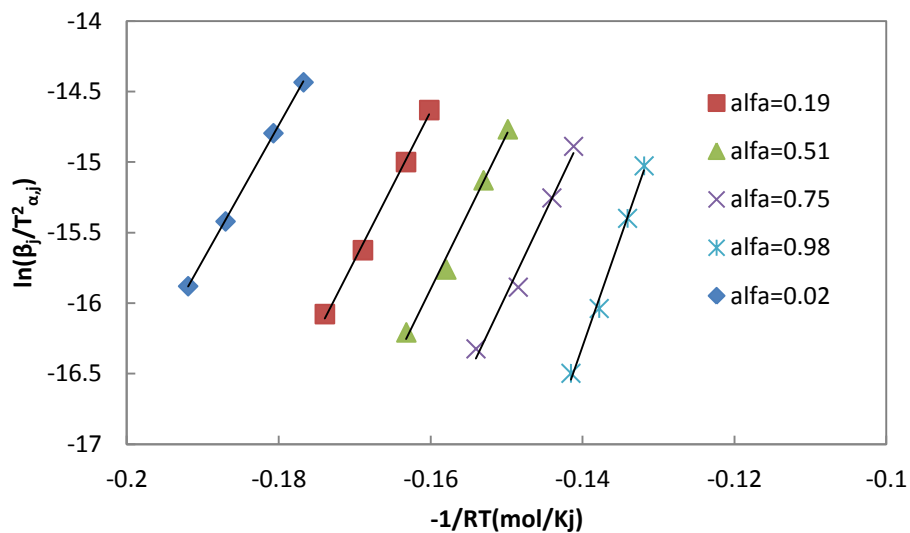
Vyazovkin, S., Wight, C.A., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1997, **48**, 119.

ANEXO I

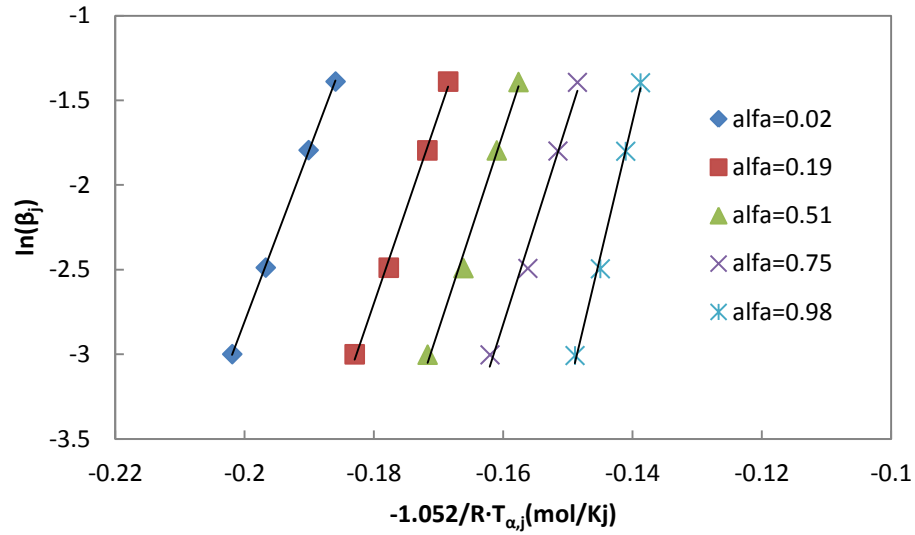
Se muestra gráficamente a continuación, el procedimiento para la obtención de los parámetros cinéticos según los métodos lineales (KAS, OFW, LTM, ORM y MOM).



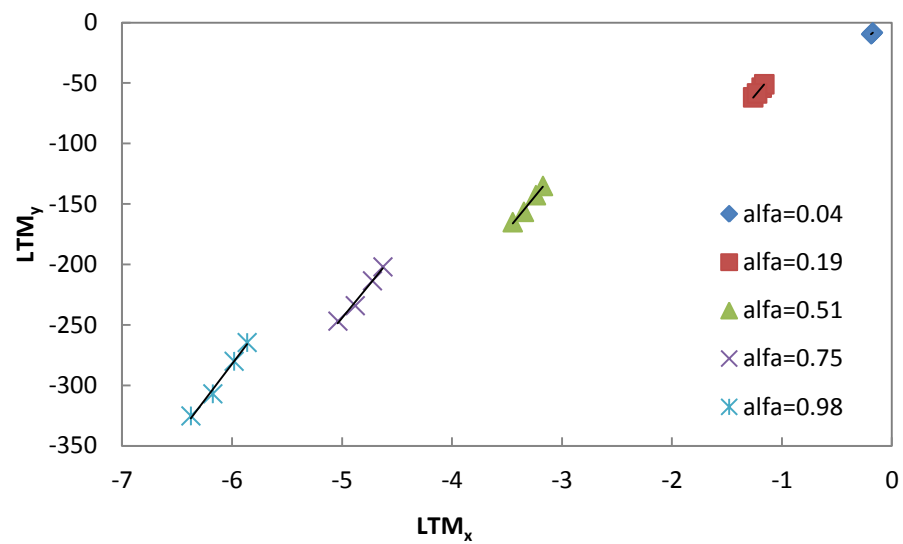
Linealización de la Ecuación (15).



Linealización de la Ecuación (21).



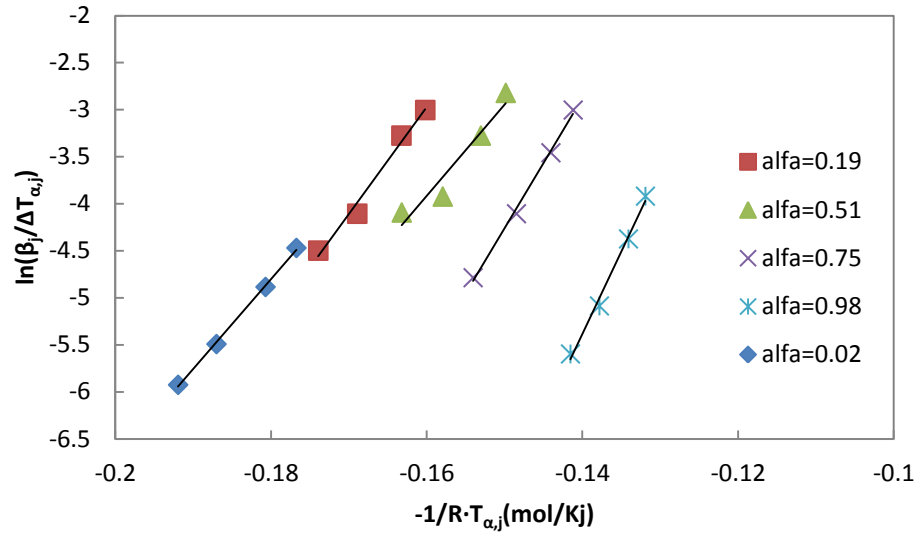
Linealización de la Ecuación (23).



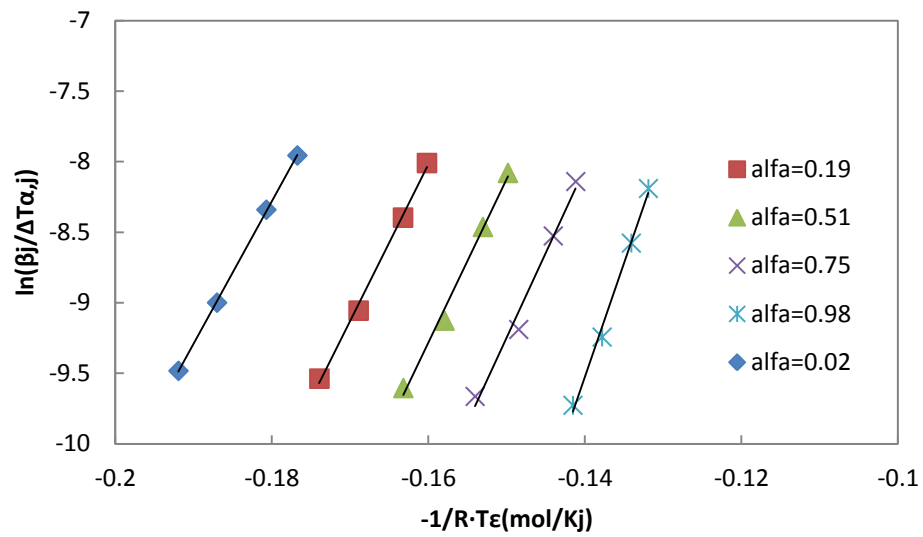
Linealización de la Ecuación (25) donde:

$$LTM_y = \int_0^\alpha \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) d\alpha$$

$$LTM_x = \frac{-\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dt}}{R}$$



Linealización de la Ecuación (29).



Linealización de la Ecuación (31).