

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA SÍNTESIS DE BUTANOL A PARTIR DE ETANOL
EN UN PROCESO CATALIZADO SOBRE HIDROXIAPATITA**

DUBAN FABIÁN GARCIA NAVAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA SÍNTESIS DE BUTANOL A PARTIR DE ETANOL
EN UN PROCESO CATALIZADO SOBRE HIDROXIAPATITA**

DUBAN FABIÁN GARCÍA NAVAS

**Trabajo de grado para optar el título de
Magíster en Ingeniería Química**

DIRECTORES:

Ph.D. Luz Ángela Carreño Díaz

Escuela de Química - UIS

M.Sc. Crisóstomo Barajas Ferreira

Escuela de ingeniería Química - UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	15
1.1.	Proceso Oxo	16
1.2.	Síntesis de <i>Reppe</i>	18
1.3.	Método del acetaldehído	18
1.4.	Bioprocesos	19
1.5.	Reacción de Guerbet	20
2.	ESTADO DEL ARTE	22
2.1.	Reacción Catalítica para Obtención de Alcoholes Superiores.....	22
2.2.	Actividad catalítica de la HAP	24
2.3.	Rutas de síntesis catalítica de etanol sobre HAP	27
2.3.1	Síntesis indirecta	27
2.3.2.	Síntesis directa.....	29
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	31
3.1.	Síntesis y caracterización del catalizador	31
3.2.	Montaje y reacción catalítica.....	32
3.3.	Ecuaciones y fórmulas.....	33
4.	DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	36
4.1.	Caracterización y cuantificación de los productos de reacción.....	36
4.1.1.	Selección del método cromatográfico	36
4.1.2.	Caracterización de los productos	38
4.1.3.	Calibración de las especies químicas involucradas	41
4.2.	Caracterización de la HAP.....	44
4.2.1.	FTIR	44
4.2.2.	Rayos X.....	46

4.2.3. BET	47
4.2.4. TPD-TCD	48
4.2.5. Pruebas de solubilidad	51
4.3. Influencia de los parámetros de síntesis de catalizador.....	52
4.3.1. Temperatura de calcinación	52
4.3.2. Relación molar Ca/P	54
4.3.3. Otros análisis	57
4.4. Caídas de presión.....	60
4.5. Estudio cinético.....	62
4.5.1. Planteamiento de los modelos cinéticos	65
4.5.2. Experimentos para la cinética	70
4.5.3. Estimación de parámetros y discriminación de modelos.....	75
5. CONCLUSIONES.....	88
6. RECOMENDACIONES	89
AGRADECIMIENTOS.....	90
REFERENCIAS	91
ANEXOS.....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Productos de la hidroformilación de propileno	17
Figura 2. Esquema de formación de n-butanol por el método del acetaldehído ...	19
Figura 3. Diagrama esquemático de la producción de butanol a partir de biomasa	19
Figura 4. Estructura de la HAP.....	26
Figura 5. Esquema general de la reacción de Guerbet.....	27
Figura 6. Esquema del mecanismo de la reacción de Guerbet.....	28
Figura 7. Montaje experimental para las mediciones de la reacción.....	32
Figura 8. Cromatograma obtenido para el análisis de gases-masas de muestras condensadas.....	39
Figura 9. Cromatograma obtenido para el análisis de gases-masas de muestras en bolsas	39
Figura 10. Comparación espectros infrarrojos:	41
Figura 11. Cromatograma de los estándares internos	42
Figura 12. Curva de calibración para el limoneno	43
Figura 13. Asignación de bandas de los espectros infrarrojos de las muestras:...	44
Figura 14. Comparación del difractograma de la muestra sintetizada a una relación molar Ca/P de 1,60 y calcinada 900°C con maduración previa a la calcinación, con la base de datos del <i>ICDD</i>	46
Figura 15. Comparación del difractograma de la muestra sintetizada a una relación molar Ca/P de 1,60 y calcinada 450°C vs difractogramas teóricos de la base de datos del <i>ICDD</i>	47
Figura 16. Perfiles TPD- NH ₃ en muestras de hidroxiapatita usando un detector TCD.	48
Figura 17. Perfiles TPD- CO ₂ en muestras de hidroxiapatita usando un detector TCD.	50
Figura 18. Efecto de la temperatura de calcinación de la HAP en la conversión de etanol.....	53

Figura 19. Efecto de la temperatura de calcinación de la HAP en la selectividad hacia n-butanol	53
Figura 20. Efecto de la relación molar calcio-fosforo de la HAP en la conversión de etanol	55
Figura 21. Efecto de la relación molar calcio-fosforo de la HAP en la selectividad hacia n-butanol	56
Figura 22. Efecto de la relación molar calcio-fosforo de la HAP el rendimiento hacia n-butanol	57
Figura 23. Principales productos de reacción y conversión para la HAP sintetizada a una relación molar Ca/P de 1,60.....	58
Figura 24. Principales productos de reacción y conversión para la HAP sintetizada a una relación molar Ca/P de 1,65.....	59
Figura 25. Caídas de presión en función de la velocidad del gas para los diferentes reactores empacados.....	61
Figura 26. Esquema del mecanismo de reacción para la síntesis de n-butanol a partir de etanol.....	62
Figura 27. Formación de acetaldehído por adsorción disociativa consecutiva.	63
Figura 28. Formación de etileno por deshidratación de acetaldehído.....	64
Figura 29. Formación de 3-hidroxi butanal por una condensación aldol.....	64
Figura 30. Formación del aldehído insaturado 2-butenal por deshidratación de 3-hidroxi butanal.....	64
Figura 31. Formación de n-butanol por hidrogenación de 2-butenal.....	65
Figura 32. Esquema de selección de variantes.....	70
Figura 33. Experimentos para el estudio cinético.....	71
Figura 34. Conversión total etanol sobre HAP a presión atmosférica y varias temperaturas.....	73
Figura 35. Conversión de etanol hacia los productos principales de reacción a 400°C y presión atmosférica.....	74
Figura 36. Conversión de etanol hacia n-Butanol sobre HAP a presión atmosférica y diferentes temperaturas de reacción.....	75

Figura 37. Esquema global del algoritmo de estimación de parámetros y discriminación de modelos.....	77
Figura 38. Rutas de reacción posible de acuerdo al paso limitante de cada etapa de reacción	79
Figura 39. Rutas posibles para cuando el paso controlante de cada etapa es la reacción(es) química(s)	80
Figura 40. Algoritmo para la estimación de parámetros y discriminación de variantes	82

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fórmulas para la composición general de HAP no estequiométrica	25
Tabla 2. Reacciones para la síntesis directa	29
Tabla 3. Formación de n-alcoholes	30
Tabla 4. Variables fijadas para los diferentes métodos cromatográficos.....	36
Tabla 5. Comparación de número y altura de platos teóricos	37
Tabla 6. Valores de resolución para los diferentes métodos programados	38
Tabla 7. Principales productos identificados por GC-MS	40
Tabla 8. Estándares internos seleccionados por familia de productos	42
Tabla 9. Frecuencias en el espectro FTIR de la HAP reportados en la literatura..	45
Tabla 10. Temperaturas máximas de desorción y cantidad desorbida de NH ₃	49
Tabla 11. Temperaturas máximas de desorción y cantidad desorbida de CO ₂	50
Tabla 12. Prueba de solubilidad de la HAP en diferentes solventes	51
Tabla 13. Propiedades de fluido, partícula y lecho para la determinación de la caída de presión	60
Tabla 14. Velocidades de reacción experimentales en [mol/gcat · min] para una temperatura de reacción de 400 °C	68
Tabla 15. Presiones parciales experimentales para los principales productos de reacción obtenidos a una temperatura de reacción de 400°C	72
Tabla 16. Velocidades de reacción experimentales para los principales productos de reacción obtenidos a una temperatura de reacción de 400°C	72
Tabla 17. Velocidades de formación netas en función de las velocidades por etapa	76
Tabla 18. Constantes de velocidad (k_i) y de adsorción (K_i)	83
Tabla 19. Parámetros principales estimados.....	84

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Numero de platos teóricos	33
Ecuación 2. Altura de plato teórico	34
Ecuación 3. Resolución de la columna cromatográfica	34
Ecuación 4. Conversión de acuerdo al análisis integral.....	34
Ecuación 5. Velocidades netas de formación experimentales	34
Ecuación 6. Conversión del alimento del reactor.....	34
Ecuación 7. Rendimiento de producto de reacción.....	35
Ecuación 8. Selectividad del producto de reacción	35
Ecuación 9. Ecuación de Ergun para la caída de presión en un lecho fijo.....	35
Ecuación 10. Concentración de sitios totales ácidos	68
Ecuación 11. Concentración de sitios totales básicos	68
Ecuación 12. Constante de desorción	69
Ecuación 13. Función objetivo de minimización para la estimación de parámetros y discriminación de modelos.....	76
Ecuación 14. Matriz de covarianza de errores experimentales	77
Ecuación 15. Prueba de la F para la suficiencia del modelo	78
Ecuación 16. Prueba de la F para la suficiencia de la regresión	78
Ecuación 17. Ecuación de Arrhenius	81
Ecuación 18. Función de reparametrización de constantes de velocidades de reacción	81
Ecuación 19. Función de reparametrización de constantes de velocidades de adsorción	81

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Cromatograma típico de productos de reacción	98
Anexo 2. Productos de reacción	99
Anexo 3. Curvas de calibración.....	104
Anexo 4. Variantes del modelo cinético de reacción.....	108
Anexo 5. Definición de los parámetros del modelo	113
Anexo 6. Presiones parciales y velocidades de reacción experimentales para el estudio cinético	117
Anexo 7. Parámetros estimados	120

RESUMEN

Título: Estudio cinético de la síntesis de butanol a partir de etanol en un proceso catalizado sobre hidroxiapatita*

Autor: Duban Fabián García Navas**

Palabras clave: hidroxiapatita, estudio cinético, modelo LHHW, optimización de parámetros, discriminación de modelo

En la actualidad los biocombustibles juegan un papel importante en el mundo, entrando en las agendas políticas de la mayoría de países. Colombia no es la excepción y para ello se han fijado normas reguladoras que establecen su uso en mezclas con los combustibles convencionales. De esta manera el país cuenta con plantas productoras tanto de bioetanol como de biodiesel en diferentes partes del territorio.

En contraste con las soluciones planteadas con el uso del bioetanol como biocombustible, este presenta diversos inconvenientes entre los que se destacan: su porcentaje límite de uso en la mezcla sin cambios en el motor, la formación del azeótropo con agua y su alta volatilidad, entre otros. Esto abre las puertas para plantear el uso de otros aditivos en la mezcla. Por ejemplo, el butanol posee un poder energético similar al de la gasolina, no presenta el problema del azeótropo con agua y puede ser usado 100% en vehículos sin modificaciones en el motor.

Existen diferentes procesos para obtener este componente entre los cuales se destacan los procesos petroquímicos (*oxo proceso*), el método del acetaldehído (condensación aldol), los bioprocesos y otros procesos catalíticos. Estos últimos se pueden representar por el procedimiento descrito por Guerbet para obtener un alcohol de mayor número de carbonos respecto al alcohol de carga. Entre las sustancias que aceleran la reacción se destaca la hidroxiapatita.

En el presente trabajo se plantea el estudio de la conversión de etanol en butanol sobre hidroxiapatita, el análisis de sus productos de reacción, las propiedades óptimas del catalizador y de proceso (temperatura, presión, entre otras), obteniendo reacciones con selectividad hacia n-butanol del 50% a conversión de 30% y un modelo cinético basado en un mecanismo de reacción planteado a partir de diferentes trabajos de la literatura pero con algunas modificaciones.

* Tesis de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Luz Ángela Carreño Díaz. Codirector: Crisóstomo Barajas Ferreira

ABSTRACT

Title: Kinetic study of a catalytic process for butanol synthesis from ethanol over hydroxyapatite *

Autor: Duban Fabián García Navas**

Keywords: hydroxyapatite, kinetic study, LHHW model, parameters optimization, models discrimination

Currently, the biofuels are a very important globally topic, which is treated in almost all countries of the world. Colombia isn't an exception and the government established rules to do mandatory its use with conventional fuels. For this reason Colombia have different plants around the country for biodiesel and bioethanol production.

Unlike the benefits gets whit the use of bioethanol as fuel, different problems are investigated nowadays, such a limit amount in the mix without engine changes, the azeotropic point with water and the high vapor pressure. There reasons open the possibility to use other components. Butanol, for example, has the same energy power as the gasoline, don't has azeotropic point with water and it could be use totally in cars without engine changes.

The butanol production is carried out by different processes, especially with petrochemical process named as oxo process. Other processes as acetaldehyde method (aldol condensation), bioprocess and other catalytic process are found. Former process can be represented by the Guerbet procedure, which is explained by the synthesis of higher alcohols from other with lower carbon content. Different components are used to catalyze this procedure and inorganic compounds as hydroxyapatite are very investigated currently.

In the present document we show the conversion study of ethanol to butanol over hydroxyapatite, reaction products analysis, optimum catalyst properties and reaction conditions (temperature, pressure, etc), and we get reactions with selectivity 50% with conversion 30% and a kinetic model based in a modified literature mechanism.

.

* Master thesis

** Faculty of Physic-chemical Engineering. Chemical Engineering School. Director: Luz Ángela Carreño Díaz. Co-director: Crisóstomo Barajas Ferreira

1. INTRODUCCIÓN

El uso de combustibles en los vehículos obtenidos a partir de biomasa no es una casualidad en nuestro país. Se estima que la producción de etanol para uso como combustible obtenido a partir de biomasa en el mundo entre los años 2000 y 2009 ha incrementado dramáticamente con una cifra estimada de 16,9 a 72,0 billones de litros anuales [1, 2]. En Colombia, la norma que exige una mezcla alcohol-gasolina para los vehículos en todo el país fue aprobada en el año 2001. Desde entonces el país ha venido buscando nuevas tecnologías para la producción eficiente de dicho aditivo, con el fin de cubrir la demanda nacional. Diferentes plantas han sido habilitadas con este propósito y en la actualidad el país cuenta con las plantas de Incauca, Providencia, Manuelita, Mayagüez, Risaralda y GPC, ubicadas en diferentes regiones y con una producción total de 1'275.000 litros por día [3].

Los estudios realizados con el fin de determinar el desempeño de la mezcla etanol-gasolina muestran que son varios los beneficios: mejora en la eficiencia de combustión, como resultado de una mejor evaporación (reducción de las fracciones pesadas) y por la presencia de oxígeno en la molécula de combustible; niveles reducidos de emisiones de NO_x ; reducción de las emisiones sobre un 46,5% y 24,3% de CO e hidrocarburos no quemados debido a la mejora en la combustión y al enriquecimiento de oxígeno procedente de etanol; y aumento de la eficiencia del motor, entre otros [4, 5].

Estas mejoras contrastan con ciertos problemas encontrados; por un lado está la cantidad límite de etanol en la mezcla sin hacer cambios en el motor, como resultado de la disminución de la potencia en el mismo cuando se aumenta el contenido de alcohol en la mezcla [6, 7]. El etanol es completamente miscible con agua y la mezcla presenta un punto azeotrópico, lo cual trae problemas de corrosión en las partes internas del motor, especialmente en partes elaboradas en latón, aluminio o cobre [6, 7]; además, por este bajo contenido de agua el transporte no puede hacerse en poliductos y es necesario su transporte mediante camiones cisterna, lo que aumenta los costos de producción [8]. La presión de

vapor del etanol, es mucho mayor que la de la gasolina, razón por la cual, la mezcla combustible aumenta su volatilidad [8]. Finalmente, se ha notado un incremento en las emisiones de CO₂ en cerca de un 7.5% [5].

Por otra parte, el butanol cuenta con una gran gama de aplicaciones en las que se destaca su uso como solvente, en los cosméticos, como fluido hidráulico, en las formulaciones de detergentes, medicamentos, antibióticos, hormonas y vitaminas, como producto químico intermedio en la producción de acrilato y metacrilato de butilo, y además, como agente de extracción en la fabricación de productos farmacéuticos [9, 10].

Debido a estas razones actualmente se están desarrollando estudios con el fin de encontrar alternativas al bio-etanol que permitan solucionar los inconvenientes antes mencionados, los alcoholes superiores aparecen dentro de los combustibles de segunda generación siendo el butanol el mejor perfilado; éste no presenta la formación del azeótropo con el agua, es menos volátil y por sus carbonos de más tiene un mayor poder calorífico que el etanol [8, 11]. Los principales procesos para la obtención de butanol son:

1.1. Proceso Oxo

Es el principal proceso de obtención de butanol en la actualidad. Este proceso conocido también como hidroformilación es un procedimiento petroquímico que consiste en poner en contacto propileno con gas de síntesis para obtener aldehídos los cuales por medio de una hidrogenación se convierten en el alcohol [10]. El problema encontrado a este proceso es que para obtener considerables conversiones son necesarias altas temperaturas y presiones, lo que se traduce en un alto consumo energético y demanda altos niveles de seguridad [10, 12]. En la Figura 1 se muestran algunos de los productos obtenidos del Oxo proceso con propileno como alimento [12]:

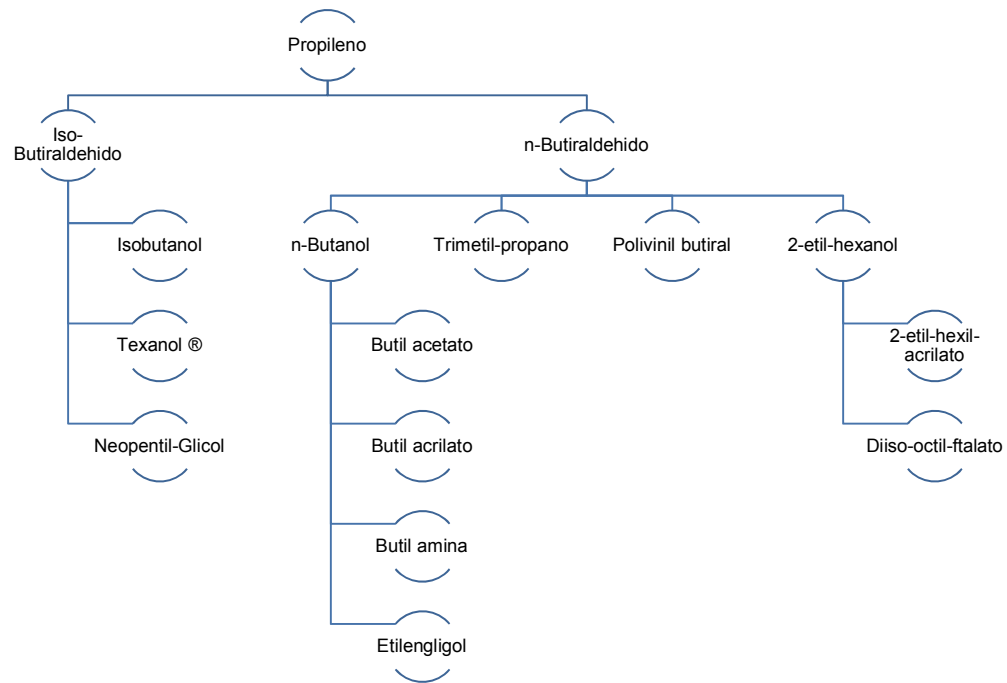


Figura 1. Productos de la hidroformilación de propileno

Fuente: Process Evaluation Research Planning Program. Abstract 01/02-8, Nexant Inc.

La catálisis de la hidroformilación consiste en la transición de un átomo metálico el cual activa la formación de hidruros metal-carbonilo. Opcionalmente, estos complejos son modificados adicionando ligandos. La reacción catalítica empleada para llevar a cabo estas reacciones puede ser homogénea o heterogénea.

En el caso de reacciones homogéneas, los catalizadores pueden ser monometálicos (Rh, Co, Pt, Fe, Ni), o polimetálicos ($\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{CoRh}(\text{CO})_7$, etc), siendo los compuestos basados en Rodio los más usados para la hidroformilación de propileno, ya que las temperaturas y presiones alcanzadas con estos catalizadores ($\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$, siendo L un ligando modificado) son de 85 a 130°C y de 12 a 50 bar, respectivamente, contrastando con temperaturas de 130 a 190°C y de 200 a 300 bar, en el caso de procesos clásicos con cobalto ($\text{HCo}(\text{CO})_4$) [13].

Para el caso de catalizadores heterogéneos, históricamente se han usado catalizadores metálicos soportados de cobalto y rodio con pequeñas cantidades

de platino, paladio, etc., agregados como promotores, complejos soportados como el caso del rodio soportado en óxido de zirconio mesoporoso, y sistemas bifásicos, donde componentes solubles en agua son usados como precursores [14].

1.2. Síntesis de Reppe

En este proceso desarrollado en 1942, propileno, monóxido de carbono y agua se hacen reaccionar bajo alta presión en presencia de un catalizador (sal terciaria de amonio de hidruro de hierro poli-nucleado). A diferencia del proceso Oxo, en este proceso la temperatura de trabajo es baja (100°C) y el alcohol es formado directamente. A pesar de las ventajas que ofrece frente al proceso Oxo, no ha sido un éxito comercial, debido a que la tecnología del proceso es más costosa [10].

1.3. Método del acetaldehído

Es una condensación aldólica, donde en medio básico un ion enolato reacciona con un grupo carbonilo para dar lugar a un aldol (β -hidroxialdehído) a condiciones de presión y temperatura normales, en presencia de un catalizador alcalino, para posteriormente, en un proceso de hidrogenación, obtener el alcohol. Se usa acetaldehído como precursor, el cual es producido por oxidación directa de etileno o por deshidrogenación de etanol.

La conversión de acetaldehído en una reacción de aldol es de un 50 a 60%. El aldol se obtiene en forma de disolución acuosa en un 73% (aprox.) luego de una evaporación para eliminar al acetaldehído no reaccionado. Su selectividad alcanza un 85%. Por deshidratación del aldol, y aprovechando que este es termolábil, en presencia de ácido acético se obtiene aldehído crotonico o crotonaldehído. Este aldehído crotonico, el cual es altamente reactivo, al someterlo a una hidrogenación débil se obtiene n-butiraldehído. Si se aplica un ataque de hidrogenación extensivo sobre catalizadores de Cu-Cr a temperaturas de 170-180°C o con catalizadores de níquel a temperaturas más bajas se obtiene el n-butanol [15, 16]. El esquema de reacción es como se muestra en la Figura 2:

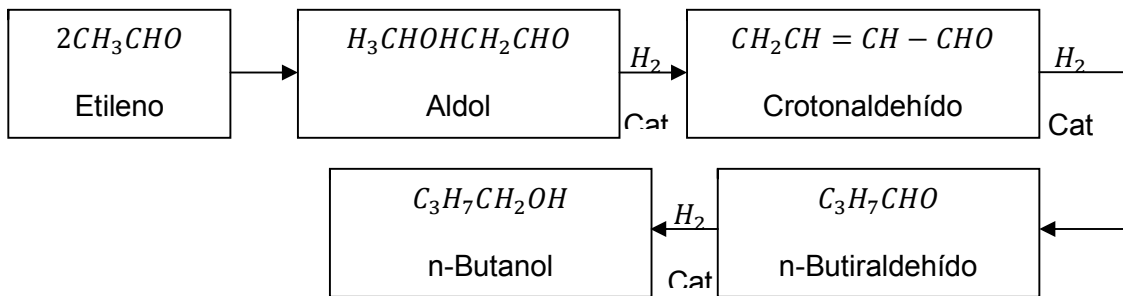


Figura 2. Esquema de formación de n-butanol por el método del acetaldehído

1.4. Bioprocesos

Mediante Bioprocesos, el butanol se obtiene principalmente por la denominada fermentación ABE (Acetona-Butanol-Etanol). En la actualidad se cuenta con cuatro especies de *Clostridium* que son las de mayor producción de butanol: *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium saccharobutylicum* y *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* [17, 18].

El primer paso del mecanismo consiste en la producción de ácido butírico por la bacteria *clostridium acetobutylicum*, etapa denominada ácido-génesis. Posteriormente, en la fase llamada solvento-génesis, butanol, acetona y etanol son formados [19]. En general, el proceso es como se muestra en la Figura 5:

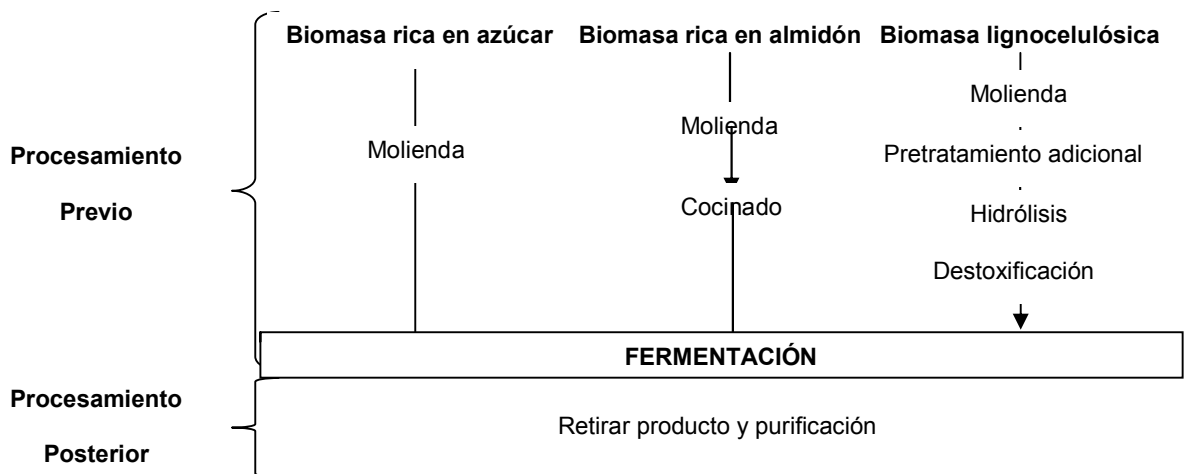


Figura 3. Diagrama esquemático de la producción de butanol a partir de biomasa

Fuente: V. García et al. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 15(2):964–980, February 2011.

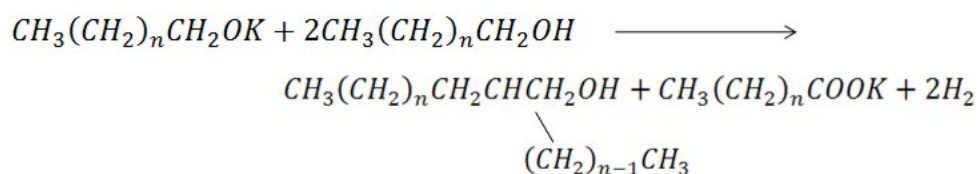
La economía de la producción de biobutanol por fermentación depende en gran medida del costo del sustrato. Para que el biobutanol tenga un impacto

significativo como combustible alternativo, obtenido mediante esta técnica, la biomasa debe estar ampliamente disponible y a bajo costo.

Actualmente, este tipo de producción de butanol es ampliamente estudiada debido a las grandes expectativas que genera el biobutanol como combustible, aunque es importante mencionar que la fermentación de biomasa a biobutanol, no parece conveniente en este momento en comparación con el bioetanol. La principal razón es la baja productividad por unidad de volumen y el tiempo de fermentación, en comparación con la producción de etanol por fermentación [20].

1.5. Reacción de Guerbet

Guerbet descubrió que cuando un alcanolato de potasio es calentado alrededor de 300°C con el correspondiente alcohol, una condensación conduce a la formación de un alcohol con el doble número de carbonos. Aunque dicho procedimiento puede ejecutarse sin presencia de catalizadores, es fuertemente catalizado por catalizadores heterogéneos alcalinos [21].



Fuente: S. Veibel and J. I. Nielsen. 23(4):1723–1733, October 1967.

Por calentamiento prolongado, alcoholes con 3 o 4 veces el número de átomos de carbono del alcohol original pueden ser obtenidos. Se ha encontrado que la reacción es catalizada por metales que usualmente actúan como catalizadores de hidrogenación (Ni, Pd). Además, para explicar el mecanismo se han propuesto tres etapas principales: una deshidrogenación del alcohol al correspondiente componente carbonilo, una condensación aldol seguida de una crotonización entre las moléculas del componente carbonilo, y una hidrogenación del aldehído insaturado al alcohol saturado [21].

Por el lado de la condensación aldol, es generalmente llevada a cabo en presencia de catalizadores básicos para formar el enlace C-C. Entre estos catalizadores se destacan los óxidos alcalinos, los fosfatos y las hidrotalcitas [22]. Dentro de los

catalizadores heterogéneos utilizados, también se destacan los de tipo básico como el óxido de magnesio usado por Ndou y colaboradores [23] y algunas zeolitas alcalinas utilizadas por Yang y Meng [24] que aunque logran la síntesis, las selectividades alcanzadas son bajas.

Otro catalizador utilizado recientemente es la hidroxiapatita, la cual, aunque típicamente se conoce de forma estequiométrica, puede presentar una forma no estequiométrica con relaciones molares de calcio-fosforo (Ca/P) que van desde 1,5 hasta 1,67 y por ello posee características favorables para la síntesis, pues con incrementos en la relación molar Ca/P se logra un comportamiento catalítico para la deshidrogenación (comportamiento de sólido básico) hecho similar al soportar la hidroxiapatita en metales como Ni, Zn, Cu, Pd o Pt, materiales propios para los procesos de deshidrogenación; con la disminución de dicha relación molar el comportamiento del catalizador es favorable para llevar a cabo procesos de deshidratación (comportamiento de sólido ácido) lo cual es similar a soportar la hidroxiapatita en materiales que aceleran la deshidratación como lo es el aluminio. Utilizando estas hidroxiapatitas se han alcanzado selectividades hacia n-butanol inclusive superiores al 70% [25].

En el Laboratorio de Investigación en Química Sostenible de la escuela de Química adscrita a la Universidad Industrial de Santander se ha estudiado la conversión catalítica de bioetanol a butanol sobre hidroxiapatita a nivel de laboratorio con resultados muy promisorios, donde se han probado diferentes rutas y parámetros de síntesis de catalizador, y diferentes condiciones de operación con el fin de evaluar el desempeño de la hidroxiapatita en dicha síntesis.

2. ESTADO DEL ARTE

Debido a que el país cuenta actualmente con infraestructura recientemente instalada para la producción de etanol, la producción de n-butanol por fermentación directa, pese a las ventajas que ofrecería, requeriría la modificación de toda esta infraestructura. Por otro lado, a diferencia de los procesos petroquímicos (proceso *Oxo*, síntesis de *Reppe*, e incluso el método del acetaldehído) el proceso descrito por Guerbet supone de alimento un alcohol, que a su vez se puede obtener de un recurso renovable. Es por eso que en el presente trabajo se estudia la síntesis de n-butanol partiendo de etanol y usando hidroxiapatita como catalizador.

El mundo demanda de tecnologías novedosas para los procesos industriales modernos basados en cuatro requisitos: tecnologías amigables con el ambiente con el fin de mitigar impactos ambientales, el empleo de recursos energéticos renovables, altamente eficientes y económicos, por su puesto.

Para el caso de la producción de biocombustibles, proponemos la producción catalítica heterogénea, (deseado por cuanto sus impactos ambientales son mínimos) que genera selectividades hacia n-butanol de hasta 80% (alta eficiencia), cuya fuente de alimentación es biomasa (proceso renovable) y que permite obtener butanol, un combustible que finalmente permite disminuir el impacto de los gases efecto invernadero.

2.1. Reacción Catalítica para Obtención de Alcoholes Superiores

Después de que Guerbet propusiera la síntesis de alcoholes superiores, muchos han sido los estudios con el fin de determinar mecanismos y catalizadores para la reacción [21, 26]. Los investigadores empezaron utilizando catalizadores preparados soportando un componente de cobre en gel de alúmina y con una posterior reducción en atmósfera de hidrógeno obteniéndose conversiones de hasta 96% hacia alcoholes superiores [27, 28].

Posteriormente, se usaron compuestos de fosfatos metálicos alcalinos, particularmente orto y piro-fosfatos, siendo los fosfatos de potasio y sodio los

preferidos por su efectividad y disponibilidad; como temperatura óptima se establece un valor cercano a la temperatura crítica del alcohol de alimento, para el caso del n-butanol, 290-300°C; mientras que la presión de operación puede ser incluso la presión atmosférica [29].

En 1961, Farrer utilizó en sus trabajos una mezcla de carbonato de potasio, óxido de magnesio y cromita de cobre en diferentes proporciones, dependiendo del alcohol de alimento, obteniendo valores aceptables de conversión hacia los alcoholes superiores deseados, a temperaturas entre 230-250°C y presiones entre 700 y 1000 psig [30].

En 1969 Pregaglia y colaboradores encontraron un catalizador para trabajar a temperaturas bajas de alrededor de 100°C usando una solución alcalina de catalizador hecho de componentes solubles de metales; el componente alcalino (ej. hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, etc.) debe estar disuelto en el alcohol a usarse; el catalizador empleado debe ser un compuesto soluble de rodio, rutenio iridio, osmio, paladio, platino y/o mezclas de ellos (ej. Cloroiridiato de amonio, cloroplatinato de amonio, etc.), mezclado con un ligando seleccionado entre el grupo consistente de compuestos orgánicos de fósforo, arsénico y antimonio en estado trivalente (ej. Tri-fenil-fosfino, di-fenil-etil-fosfino etc.) [31].

Este proceso tiene como desventaja el uso excesivo de agua de lavado. Con el fin de dar un uso a la catálisis heterogénea, de encontrar un catalizador cuya actividad no disminuya drásticamente en la operación, y de obtener una reacción selectiva hacia el alcohol superior, Clark desarrolló un catalizador hecho de partículas sólidas de un material inerte con alta área superficial de soporte (ej. alúmina básica activada, γ -Al₂O₃, etc.) impregnado con un promotor básico inorgánico (consistente de uno o más óxidos, hidróxidos o sales básicas de metales alcalinos como sodio, potasio, rubidio o alcalinotérreos como magnesio, calcio o estroncio) y un metal del grupo del platino (rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino); las temperaturas de operación están entre 200 y 500°C y presiones entre 1000 y 5000 psig [32].

Con estas bases, posteriormente se ha venido mejorando el proceso para que los metales pesados usados como co-catalizador puedan ser retirados tan pronto la reacción es finalizada así como inhibir la producción de jabones formados en el proceso [33, 26].

Al mismo tiempo, se han llevado a cabo estudios para la conversión de etanol en productos químicos superiores sobre catalizadores heterogéneos [23, 34]. Principalmente, lo que se busca es obtener un alcohol superior partiendo de etanol, donde en la mayoría de los casos es n-butanol el principal producto. Uno de los catalizadores que recientemente ha ganado la mirada de los investigadores es la hidroxiapatita—HAP.

Los estudios de Tsuchida y *col.* se han centrado en utilizar la hidroxiapatita de calcio como un catalizador “*bulk*”; ellos han estudiado como la variación de la estequiometría en su estructura, genera cambios en la relación de sitios ácidos y básicos, que influyen en la selectividad hacia n-butanol con un máximo de 76% en la selectividad [35, 36]. Por otro lado, Ogo y colaboradores han utilizado en sus estudios hidroxiapatitas substituidas con diferentes elementos como $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ y $\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ obteniendo selectividades hacia n-butanol de hasta 81.5% [37]. El uso de la HAP como catalizador viene siendo investigado desde hace varias décadas y sus usos principales se han enfocado en la deshidratación y deshidrogenación de alcoholes [38, 39].

2.2. Actividad catalítica de la HAP

La HAP tiene la fórmula estequiométrica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y una relación molar Ca/P de 1,67. Este componente se encuentra principalmente en huesos y dientes de animales. Se usa en la regeneración de huesos, materiales dentales, fertilizante, suplemento de alimentos, sensores, materiales fluorescentes, cromatografía y recuperación ambiental de fósforo [40, 41].

El radio iónico de los elementos que componen la HAP permite prever una transferencia o pérdida de iones dentro de su estructura cristalina. Así, se han

propuesto diferentes fórmulas para representar estos defectos, como lo indica la Tabla 1.

Tabla 1. Fórmulas para la composición general de HAP no estequiométrica

I	$\text{Ca}_{10-X}(\text{HPO}_4)_{2X}(\text{PO}_4)_{6-2X}(\text{OH})_2$	$0 \leq X \leq 2$
II	$\text{Ca}_{10-X}(\text{HPO}_4)_X(\text{PO}_4)_{6-X}(\text{OH})_{2-X}$	$0 \leq X \leq 2$
III	$\text{Ca}_{10-X-Y}(\text{HPO}_4)_X(\text{PO}_4)_{6-X}(\text{OH})_{2-X-2Y}$	$0 \leq X \leq 2, Y \leq 1-X/2$
IV	$\text{Ca}_{10-X-Y}(\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_X(\text{PO}_4)_{6-X}(\text{OH})_{2-X-2Y}$	$0 \leq X \leq 2, Y \leq 1-X/2$
V	$\text{Ca}_{10-X}(\text{HPO}_4)_X(\text{PO}_4)_{6-X}(\text{OH})_{2-X}$	$\text{Ca/P} \geq 1,50, 0 \leq X \leq 1$
VI	$\text{Ca}_{9-X}(\text{HPO}_4)_{1+2X}(\text{PO}_4)_{5-2X}(\text{OH})$	$\text{Ca/P} \leq 1,50, 0 \leq X \leq 1$

Fuente: John L. Meyer and Bruce O. Fowler. *Inorganic Chemistry*, 21(8):3029–3035, September 1982

Según la fórmula I de la Tabla 1, la HAP no estequiométrica contiene una cantidad teórica de hidroxilos. La baja relación de fosfato de calcio se debe enteramente a los defectos de iones de calcio con electro-neutralidad mantenida por la presencia de dos protones en la red por cada calcio; la fórmula II tiene en cuenta los defectos tanto de calcio como de hidroxilo.

iones hidrógeno pueden entrar a la red cristalina, pero necesariamente esto debe estar acompañado de la eliminación de calcio y de hidroxilo; Por otro lado, la fórmula IV permite la adsorción de iones carbonato en la estructura, los cuales son substituidos por grupos HPO_4^{2-} ; la fórmula V es una confirmación de la IV, con la restricción de que el valor de X esté en el intervalo [0-1] y con relaciones molares Ca/P entre 1,5 y 1,67; para relaciones molares que están en el rango de 1,40 y 1,50, se propone la fórmula VI, donde se substituyen dos iones de hidrógeno por cada calcio (como es requerido en la fórmula I) en la red que contiene la mitad del hidroxilo teórico [42].

La fórmula V es la más aceptada y utilizada, donde la pérdida de iones Ca^{2+} resulta en un desequilibrio electrónico el cual es corregido por la introducción de iones H^+ y pérdida de iones OH^- , lo que facilita el estado no-estequiométrico. Para una relación de 1,50, la HAP es altamente cristalina y actúa como un catalizador

ácido (promoviendo la síntesis de etileno por deshidratación del etanol); para una relación de 1,67, este actúa como un catalizador básico (promoviendo la síntesis de acetaldehído por deshidrogenación del etanol). Para relaciones entre 1,50 y 1,67 la HAP tiene ambas características (ácidas y básicas) [38, 39, 43].

Se pueden generar nuevos sitios ácidos dentro de la estructura de la HAP por la formación de grupos fosfatos en áreas defectuosas de la red, mientras que si se agregan grupos hidroxilo o de agua adsorbida en otros puntos de la red, nuevos sitios básicos son creados [35]. De acuerdo a la fórmula de la HAP no estequiométrica, si se quiere sintetizar una muestra con alta relación Ca/P lo que se necesita es disminuir el número de iones HPO_4^{2-} en la red, en otras palabras se necesita aumentar el pH de la solución a precipitar e incrementar el número de iones PO_4^{3-} .

La estructura hexagonal de la HAP se compone de iones Ca^{2+} rodeados por grupos fosfato PO_4^{3-} con estructura tetraédrica, donde los iones OH^- ocupan columnas paralelas al eje hexagonal.

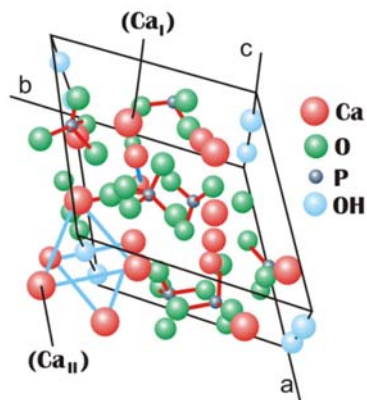


Figura 4. Estructura de la HAP

Fuente: Kiyotomi Kaneda, *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79(7):981–1016, 2006.

Esta estructura muestra dos diferentes sitios Ca^{2+} : unos con iones Ca^{2+} alineados en columnas (Ca_I), mientras los otros forman triángulos equiláteros centrados en el eje helicoidal (Ca_{II}), razón por la cual su naturaleza ácida varía (ver Figura 4) [41].

2.3. Rutas de síntesis catalítica de etanol sobre HAP

Los estudios realizados con el fin de investigar la reacción de etanol sobre HAP se han enfocado en estas dos rutas:

2.3.1 Síntesis indirecta

Fundamentalmente, lo que se propone es que la reacción representa una condensación cruzada entre alcoholes, promovida por un catalizador bifuncional que contiene tanto una función de base como una especie para la deshidrogenación/hidrogenación y representa la reacción de Guerbet (Figura 5).

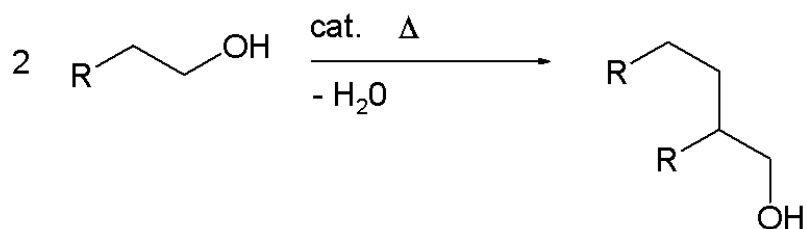


Figura 5. Esquema general de la reacción de Guerbet

Fuente: The Guerbet Reaction. The Merck Index.

Se puede definir como la condensación de 1 o 2 alcoholes a alta temperatura y presión en presencia de un hidróxido alcali-metal o alcóxido por medio de una deshidrogenación, luego una aldo-condensación, y seguido de una posterior hidrogenación [21].

Mecanismo de la reacción de Guerbet

El mecanismo propuesto por Veibel y Nielsen [21], basados en los estudios de Guerbet, está compuesto por una secuencia de tres pasos (ver Figura 6):

- i. Deshidrogenación de los alcoholes a sus respectivos aldehídos.
- ii. Los productos intermedios reaccionan en una aldo-condensación.
- iii. Hidrogenación de los productos de condensación insaturados a alcoholes mayores a través de intermediarios diferentes.

Esto se resume en el siguiente esquema:

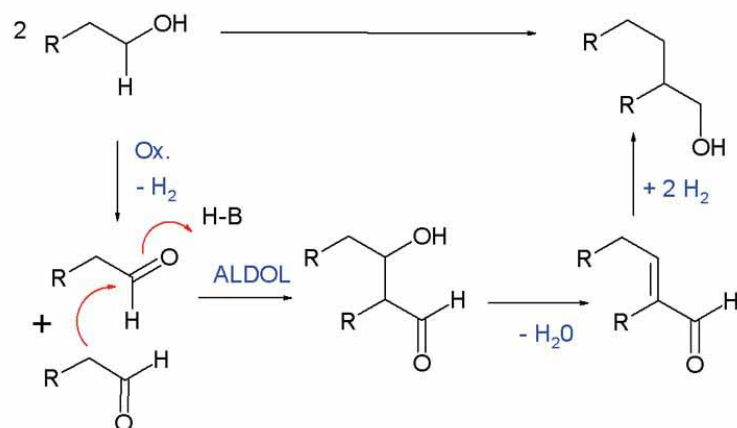


Figura 6. Esquema del mecanismo de la reacción de Guerbet

Fuente: Reaction of Alcohols and ethers. Scientific Figures. WikiPremed.

Además de estos pasos de reacción se ha encontrado que:

- ✓ La reacción puede tomar lugar sin la adición de un catalizador pero es fuertemente catalizada por la transferencia de hidrógeno.
- ✓ A temperaturas relativamente bajas (130-140°C) el proceso de deshidrogenación es la velocidad determinante en el proceso.
- ✓ A más altas temperaturas (160-180°C) los pasos de reacción ii) o iii) son las velocidades determinantes, y más probablemente ii). Si iii) fuera la tasa determinante ocurriría una acumulación de aldol, produciéndose una policondensación, lo que nunca se ha observado.
- ✓ A temperaturas más altas aún, resulta en la formación de monóxido de carbono y otros productos de descomposición, convirtiéndose en etapa dominante.
- ✓ A las temperaturas entre 169-180°C la composición de la mezcla de reacción es determinada por la relación entre las velocidades del paso ii) y el paso iii).
- ✓ La adición de cetona α,β-insaturada, asumida como un producto intermedio de la mezcla de reacción, permite que la reacción se pueda llevar a cabo a una temperatura considerablemente más baja que sin la adición.

2.3.2. Síntesis directa

Propuesto por T. Tsuchida y colaboradores en años recientes [35]. Postula que la reacción se da en una serie de reacciones consecutivas, teniendo en cuenta las siguientes suposiciones:

- ✓ Solo ocurren las reacciones entre alcoholes normales (no ramificados).
- ✓ Se asume una formación proporcional a la concentración total de etanol durante el periodo de formación de aromáticos (con concentración denominada C_6), aunque puede llevarse a cabo por diferentes rutas (reacción S12).
- ✓ La velocidad de formación de otros hidrocarburos (con concentración denominada C_8) también se asume proporcional a la concentración total de etanol (reacción S13).

Así, se obtiene la siguiente lista de 13 reacciones:

Tabla 2. Reacciones para la síntesis directa

$2C_2H_5OH \xrightarrow{k_1} n \cdot C_4H_9OH + H_2O$	(S1)
$C_2H_5OH + n \cdot C_4H_9OH \xrightarrow{k_2} n \cdot C_6H_{13}OH + H_2O$	(S2)
$C_2H_5OH + n \cdot C_6H_{13}OH \xrightarrow{k_3} C_2H_5CH(C_2H_5)C_2H_5OH + H_2O$	(S3)
$C_2H_5OH + n \cdot C_6H_{13}OH \xrightarrow{k_4} n \cdot C_8H_{17}OH$	(S4)
$C_2H_5OH + n \cdot C_6H_{13}OH \xrightarrow{k_5} C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$	(S5)
$C_2H_5OH \xrightarrow{k_6} CH_2 = CH_2 + H_2O$	(S6)
$n \cdot C_4H_9OH \xrightarrow{k_7} C_4H_8 + H_2O$	(S7)
$n \cdot C_6H_{13}OH \xrightarrow{k_8} C_6H_{12} + H_2O$	(S8)
$n \cdot C_8H_{17}OH \xrightarrow{k_9} C_8H_{16} + H_2O$	(S9)
$C_2H_5OH \xrightarrow{k_{10}} CH_3CHO + H_2$	(S10)
$2C_2H_5OH + CH_3CHO \xrightarrow{k_{11}} CH_2 = CHCH = CH_2 + 2H_2O + H_2 + CH_3CHO$	(S11)
$C_2H_5OH \xrightarrow{k_{12}} \text{Aromáticos}$	(S12)
$C_2H_5OH \xrightarrow{k_{12}} \text{others}$	(S13)

Fuente: Tsuchida, T. et al (2006). Ind. Eng. Chem. Res. 45, 8634-8642.

Tabla 3. Formación de n-alcoholes

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(a)}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(a)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow n \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(a)} + n \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow n \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(a)} + n \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH} \rightarrow n \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(a)} + n \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH} \rightarrow n \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Fuente: Tsuchida, T. et al (2006). Ind. Eng. Chem. Res. 45, 8634-8642.

Finalmente, el autor postula que con el mecanismo propuesto:

- ✓ No se entra en conflicto con la reacción de Guerbet.
- ✓ Los *n*-alcoholes encontrados en los productos de reacción se forman debido a una propagación sucesiva de las siguientes reacciones (Tabla 3).

Los pasos de la reacción son:

- a. El etanol es adsorbido y activado sobre la HAP como $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(a)}$.
 - b. El enlace C-C es formado entre β -C en $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(a)}$ y α -C en $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ para formar $n\text{-C}_{n+2}\text{H}_{2n+5}\text{OH}$.
- ✓ Con el aumento en el número de carbonos para la reacción de ald-condensación, la combinación matemática de las posibles rutas de síntesis aumenta, y la selectividad de los alcoholes ramificados también aumenta. La selectividad de los *n*-alcoholes disminuye con un incremento en el tiempo de contacto, sugiriendo que solo estos son activados y reaccionan con ellos mismos, mientras que los alcoholes ramificados no son activados y por consiguiente no reaccionan. Con esto se ratifica la suposición de que la reacción solo se daba entre alcoholes normales.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis y caracterización del catalizador

Los reactivos químicos utilizados para la síntesis de HAP se adquirieron de Merck S.A; los estándares internos usados para la calibración (para la posterior cuantificación) eran marca Sigma Aldrich. La hidroxiapatita fue preparada por el método de precipitación [44], partiendo de soluciones 0,6 y 0,4 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ respectivamente, ajustando previamente a un pH básico con solución concentrada de NH_4OH . Luego el precipitado formado se filtró, se lavó y se secó a 100°C por 4 h en atmósfera de aire.

La sustancia resultante se pulverizó en un mortero de ágata, se calcinó a diferentes temperaturas y se obtuvo el polvo blanco de hidroxiapatita. En el caso de hidroxiapatitas con periodo de maduración previo a la calcinación, fue necesario dejarlas en agitación y pulverizado en un molino de bolas por 24 horas.

Para la caracterización del catalizador se utilizaron las técnicas de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con el fin de corroborar la presencia cualitativa de grupos funcionales propios de la hidroxiapatita en un equipo Tensor 27 Bruker mediante pastillaje de la muestra con KBr; la técnica de rayos X se usó para determinar cristalinidad, pureza y número de fases presentes en las muestras sintetizadas en un difractómetro de polvo marca SIEMENS modelo D500 equipado con un monocromador de grafito, radiación $\text{CuK}\alpha_1$ operado con un barrido continuo a 40 kV y 30 mA.

El análisis de las fases presentes se realizó mediante la comparación de los difractogramas obtenidos de las muestras con la base de datos *International Center for Diffraction Data (ICDD)*; el análisis BET para determinar el área superficial específica de las muestras se realizó en el equipo NOVA 1200 Gas Sorption equipado con un desgasificador NOVA 1000 DegasserQuantachrome; los sitios básicos y ácidos de las muestras fueron caracterizados por la técnica de desorción a temperatura programada (TPD) utilizando CO_2 (99,9% en He) y NH_3

(0.3% en He), respectivamente. Los TPD se realizaron en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 con detector TCD.

Las muestras fueron tratadas previamente en 25 mL/min de He (99,99%) desde 25 hasta 200 °C (velocidad de calentamiento 10 °C/min), donde se mantuvo por 1 h. Las muestras se enfriaron luego a 40 °C y se saturaron con 50 mL/min de CO₂ (sitios básicos) o NH₃ (sitios ácidos) durante 1 hora. La desorción de NH₃ o CO₂ se realizó con He (50 mL/min) por 1 hora y luego se calentó a 10 °C/min hasta 400°C.

3.2. Montaje y reacción catalítica

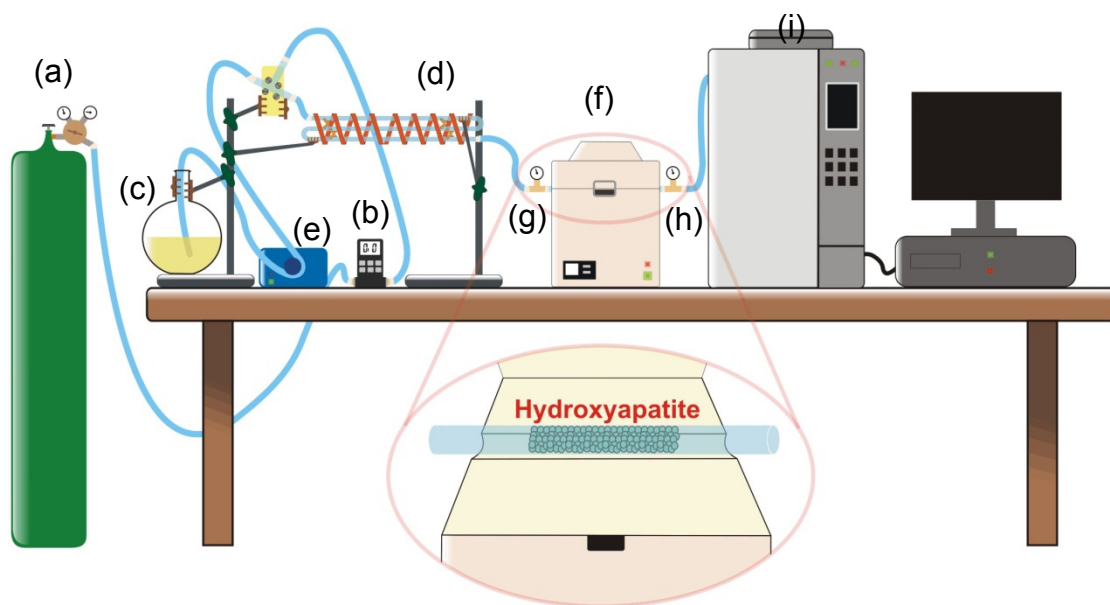


Figura 7. Montaje experimental para las mediciones de la reacción

La Figura 7 muestra la configuración experimental utilizada para realizar el monitoreo de los productos de reacción. El nitrógeno gaseoso utilizado como gas de arrastre (a) empuja al etanol evaporado, con un flujo controlado mediante un controlador de flujo másico AlicatScientific 16 Series (b). El etanol es llevado del reservorio (c) al evaporador (d) por medio de una bomba peristáltica (e). La mezcla nitrógeno/etanol pasa al reactor, el cual reposa en un horno Thermo Scientific Linderberg Blue L (f) para el control de la temperatura de reacción. El reactor cuenta con manómetros a la entrada y salida (g y h) para la medida de la presión. Finalmente, el sistema es acoplado a un cromatógrafo Shimadzu GC-

2014 (i) equipado con un detector FID y una columna capilar apolar BP-1 marca SGE (30m x 0.3mm x 0.5µm), con fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano, mediante una válvula de seis vías; este tipo de columnas es recomendada para el análisis de alcoholes como el etanol (Norma ASTM D5501-04, Standard Test Method for Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography).

Para el análisis por espectrometría de masas, el sistema cuenta con válvulas solenoides las cuales desvían el flujo de salida del reactor para ser condensado y/o recolectado en bolsas Tedlar que atrapan muestras gaseosas, para posteriormente ser inyectado al sistema gases-masas Agilent Technologies modelo 6890 N acoplado a un espectrómetro de masas de impacto de electrones y equipado con una columna Apolar Agilent JW Scientific DB-5ms 122-5562 (60m x 0,25mm x 0,25µm).

El reactor es un tubo de cuarzo con un diámetro interno 4mm, empacado con 0,6 mL de pellets de las diferentes muestras de HAP con un tamaño de partícula de malla Tyler 20/24 (diámetro entre 0,707-0,841mm). La temperatura de reacción se varió entre 350 y 450°C y se llevó a cabo a presión atmosférica.

3.3. Ecuaciones y fórmulas

Para evaluar la calidad de las separaciones cromatográficas es importante calcular factores como la eficiencia de la columna (N), la altura equivalente de plato teórico (H) y la resolución (Rs):

$$N_i = 16 \left(\frac{t_{r_i}}{w_i} \right)^2$$

Ecuación 1

N_i Representa la eficiencia de la columna para la separación de la especie i ; t_r es el tiempo de retención de dicha especie y w_i su ancho de pico sobre la línea base. Para la altura equivalente de plato teórico (H_i):

$$H_i = \frac{L}{N_i}$$

Ecuación 2

L es la longitud de la columna, en nuestro caso 30 m. La resolución de los picos se obtiene con la ecuación 3:

$$RS = 2 \left(\frac{t_{rB} - t_{rA}}{w_A + w_B} \right) = 1,76 \left(\frac{t_{rB} - t_{rA}}{w_{1/2A} + w_{1/2B}} \right)$$

Ecuación 3

Siendo t_{rA} y t_{rB} los tiempos de retención de los picos adyacentes A y B. $w_{1/2}$ indica el ancho de pico medio sobre la línea base.

Según el análisis integral de datos experimentales, para el cálculo de la conversión se utilizó la siguiente formula:

$$x_i(\%) = \frac{F_{i1} - F_{i0}}{F_{E0}} * 100$$

Ecuación 4

Donde F_{i1} corresponde al flujo molar de la especie i en la salida del reactor y F_{i0} en la entrada; F_{E0} representa el flujo molar de etanol alimentado; para obtener las velocidades netas de formación de las diferentes especies (R_i) utilizamos:

$$R_i = \frac{x_i}{W/F_{A0}} = \frac{x_i}{W/F_{E0}}$$

Ecuación 5

Para comparar nuestros resultados con los de la literatura, utilizamos la siguiente ecuación:

$$x_E (\%) = \left(1 - \frac{\langle mol C \rangle_{Etanol no reaccionado}}{\langle mol C \rangle_{Total salida}} \right) * 100$$

Ecuación 6

El rendimiento y selectividad de los productos fueron calculados, respectivamente, como sigue:

$$Y_i (\%) = \left(\frac{\langle mol C \rangle_i}{\langle mol C \rangle_{Total salida}} \right) * 100$$

Ecuación 7

$$S_i (\%) = \left(\frac{\langle mol C \rangle_i}{\langle mol C \rangle_{Etanol reaccionado}} \right) * 100$$

Ecuación 8

Donde W es la masa de catalizador empacado.

Para la determinación de la caída de presión dentro del reactor se utilizó la ecuación de Ergun:

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150 \bar{V}_0 \mu (1 - \varepsilon)^2}{\Phi_s^2 D_p^2 \varepsilon^3} + \frac{1,75 \rho \bar{V}_0^2 (1 - \varepsilon)}{\Phi_s D_p \varepsilon^3}$$

Ecuación 9

4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Caracterización y cuantificación de los productos de reacción

4.1.1. Selección del método cromatográfico

Para determinar las variables necesarias en la secuencia cromatográfica, como la relación de *Split* y la programación de temperatura, se dispusieron cinco diferentes métodos cromatográficos de los cuales se escoge el mejor. La muestra utilizada para la evaluación del método es tomada directamente del producto de reacción por medio de la válvula de seis vías, pues aunque las diferentes muestras de catalizador ofrecen distintas distribuciones de productos, las especies obtenidas son las mismas.

Nos valemos de los conceptos como eficiencia de la columna, resolución de los picos y altura equivalente de plato teórico. En la Tabla 4 se muestran los valores fijados para la relación de *Split* y las diferentes rampas de calentamiento establecidas en los diferentes métodos:

Tabla 4. Variables fijadas para los diferentes métodos cromatográficos

Método	Rampa Calentamiento	Split
Método1	10 min a 45°C; @3°C hasta 220°C; 10 min a 220°C	1:30
Método2	10 min a 45°C; @3°C hasta 220°C; 10 min a 220°C	1:90
Método3	10 min a 45°C, @3°C hasta 220°C; 10 min a 220°C	1:200
Método4	10 min a 40°C; @3°C hasta 220°C; 10 min a 220°C	1:30
Método5	10 min a 40°C; @3°C hasta 220°C; 10 min a 220°C	1:10

La comparación de los valores calculados para la eficiencia de la columna y altura de cada plato de los principales picos para los diferentes métodos se muestra en la Tabla 5. Las casillas sin valor indican que el método no logró separar el pico correspondiente a ese tiempo de retención; los métodos 3 y 5 son los que más componentes ignoran en la separación debido a que son los extremos de la relación *Split*, siendo en un caso demasiada la muestra que entra en la columna y algunos picos están contenidos en otros y en el otro caso la cantidad de muestra es tan pequeña que algunos componentes quedan a nivel de trazas. Por otro lado, la eficiencia de separación aumenta con el número de platos teóricos, mientras

que se requiere de pequeños valores de altura de plato para aumentar dicha eficiencia. El método que separa más eficientemente de acuerdo con la teoría de la destilación fraccionada aplicada a la cromatografía es el método 4.

Tabla 5. Comparación de número y altura de platos teóricos

Tiempo retención	Número de platos teóricos					Altura de pico [mm]				
	Método					Método				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1,563	7977,04	7987,25	8017,92	7936,26	2649,27	3,761	3,756	3,742	3,780	11,324
1,604	23336,20	18728,21	23540,33	15885,88	2895,46	1,286	1,602	1,274	1,888	10,361
1,683	12179,47	21417,69	12544,00	8374,72	-----	2,463	1,401	2,392	3,582	-----
1,738	6849,53	12794,95	-----	-----	-----	4,380	2,345	-----	-----	-----
1,903	-----	45770,06	-----	5717,93	141,06	-----	0,655	-----	5,247	212,680
2,012	1313,89	1259,24	7735,62	1024,00	-----	22,833	23,824	3,878	29,297	-----
2,045	82615,18	82861,73	1480,42	67665,02	23177,76	0,363	0,362	20,265	0,443	1,294
2,295	1181,28	1344,23	85681,65	713,80	-----	25,396	22,318	0,350	42,029	-----
2,342	38149,57	26406,25	-----	35344,00	-----	0,786	1,136	-----	0,849	-----
2,557	2088,27	1875,90	1533,48	1758,36	1753,81	14,366	15,992	19,563	17,061	17,106
2,635	10892,54	18423,54	47098,23	152769,31	8088,58	2,754	1,628	0,637	0,196	3,709
2,672	210003,02	6608,44	-----	28041,02	17913,87	0,143	4,540	-----	1,070	1,675
2,745	30699,64	-----	-----	41209,00	56662,67	0,977	-----	-----	0,728	0,529
2,786	54576,91	54616,68	2893,92	22751,33	5839,59	0,550	0,549	10,367	1,319	5,137
2,843	47746,53	55977,55	13033,25	67378,90	9699,44	0,628	0,536	2,302	0,445	3,093
3,058	13465,47	13456,00	245498,71	8447,65	116898,87	2,228	2,229	0,122	3,551	0,257
3,221	6308,90	4989,42	40368,06	4524,40	2587,06	4,755	6,013	0,743	6,631	11,596
3,689	3308,30	14328,98	76646,51	1866,45	16650,85	9,068	2,094	0,391	16,073	1,802
3,79	-----	32361,09	68459,18	13526,98	2480,61	-----	0,927	0,438	2,218	12,094
4,131	8195,25	17490,06	19542,90	4717,29	7951,66	3,661	1,715	1,535	6,360	3,773
5,664	5982,55	20233,07	9366,22	12941,77	11659,59	5,015	1,483	3,203	2,318	2,573
5,737	28430,09	-----	4694,70	24783,76	23187,94	1,055	-----	6,390	1,210	1,294
6,699	13361,47	5011,94	19820,49	5905,26	10229,88	2,245	5,986	1,514	5,080	2,933

En el caso de la resolución de los picos, se considera que dos picos están bien resueltos con valores de R superiores a 1,5 [45]. En la Tabla 6 se puede observar que ningún método logra tales condiciones para los picos adyacentes evaluados debido a diferentes razones como los son la naturaleza de las especies separadas y las características de la columna (longitud, fase estacionaria, grosor de la fase estacionaria, etc). Escogemos entonces el método que presente mayor cantidad de picos bien resueltos, y para los picos que no se resuelven bien, tiene relevancia el método que posea valores de resolución cercanos a 1,5. En consecuencia, el

método 4 resuelve con mayor resolución la mayoría de picos respecto a los demás métodos.

Tabla 6. Valores de resolución para los diferentes métodos programados

Picos	Metodo1	Metodo2	Metodo3	Metodo4	Metodo5
1-2	0,732	0,752	0,786	1,193	1,117
2-3	1,534	1,613	1,883	1,376	1,012
3-4	0,759	0,785	1,917	1,000	-----
4-5	1,122	0,851	-----	-----	-----
5-6	-----	0,807	-----	1,167	1,005
6-7	0,916	1,277	1,177	0,753	-----
7-8	0,248	0,231	0,244	0,846	0,973
8-9	1,754	1,656	2,113	1,730	-----
10-11	0,373	0,391	-----	0,952	-----
11-12	1,419	1,497	1,544	1,812	1,324
12-13	1,289	0,946	1,643	1,574	1,349
13-14	0,881	1,175	-----	1,295	0,814
14-15	1,352	-----	-----	2,030	0,738
15-16	0,837	0,723	0,264	1,127	2,198
16-17	0,765	0,855	0,860	1,571	1,571
18-19	1,706	1,572	5,119	1,655	0,208
19-20	0,862	1,260	3,500	0,733	2,894
20-21	2,419	1,055	1,694	2,577	0,549
21-22	-----	4,032	1,195	0,707	1,540
22-23	0,563	0,932	2,389	2,148	2,423
23-24	2,320	8,830	0,587	4,753	1,343
24-25	10,429	-----	9,819	4,955	5,869

Finalmente se escoge el método 4 con una rampa de calentamiento de 10 min a 40°C; @3°C hasta 220°C; 10 min a 220°C y una relación *Split* de 1:30.

4.1.2. Caracterización de los productos

Mediante el análisis por espectrometría de masas y comparando con las bases de datos NIST, WILEY y ADAMS pudimos identificar los picos presentes en el mezcla de reacción. En esta comparación asignamos los componentes con un porcentaje de coincidencia mayor al 90%, además que en la mayoría de los casos se identificaba el mismo compuesto en las diferentes bases de datos. En la Figura 8 se muestra el cromatograma obtenido para la muestra condensada de reacción:

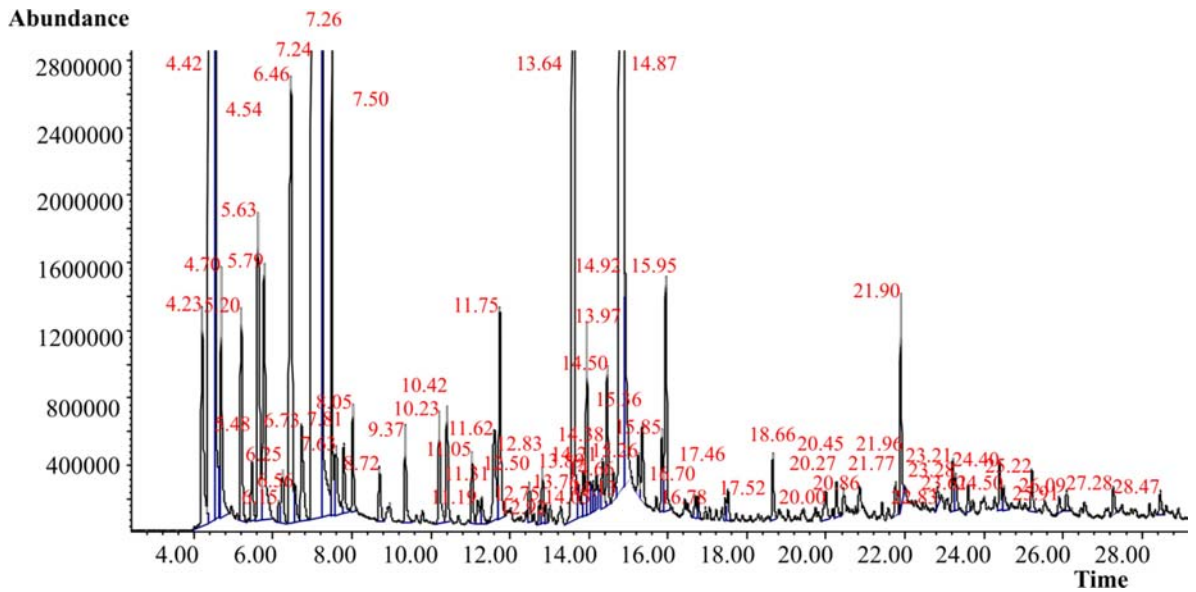


Figura 8. Cromatograma obtenido para el análisis de gases-masas de muestras condensadas

Debido a que posiblemente se obtuvieron componentes en estado gaseoso a condiciones de laboratorio, fue necesario atrapar muestras gaseosas. A estas muestras se les hizo un tratamiento especial: se usó la jeringa *gas-tight*, para muestras inyectadas manualmente y además fue necesario poner *solvent delay* en cero como configuración del equipo, para garantizar más muestra en el detector. En la Figura 9 se muestra el espectro de masas para la muestra gaseosa:

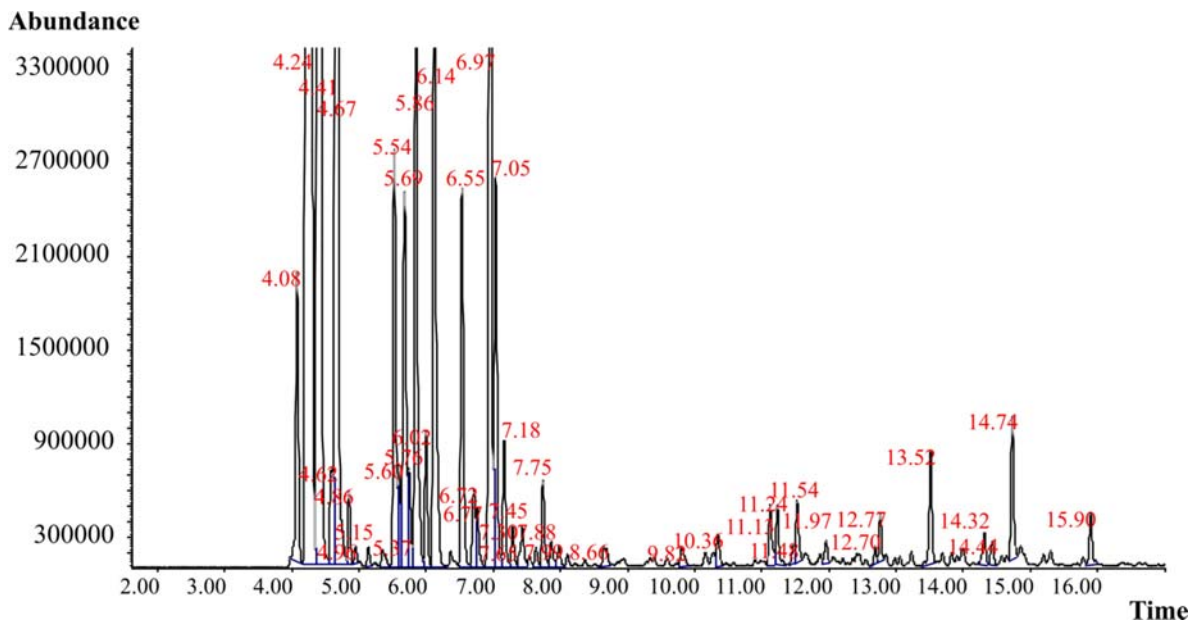


Figura 9. Cromatograma obtenido para el análisis de gases-masas de muestras en bolsas

De los dos análisis se obtiene finalmente la lista de productos de reacción (Anexo B). Los principales productos se muestran en la Tabla 7:

Tabla 7. Principales productos identificados por GC-MS

Tiempo Ret. [min]	Componente	Fórmula	PM [g/mol]	Familia
1.682	Etileno	C ₂ H ₄	28.0532	Alquenos
1.809	1,3-Butadiene	C ₄ H ₆	54.0904	Alquenos
1.858	Acetaldehído	C ₂ H ₄ O	44.0526	Aldehídos
1.987	Etanol	C ₂ H ₆ O	46.0684	Alcoholes
2.172	Etil-Éter	C ₄ H ₁₀ O	74.1216	Éter
2.368	1-Propanol	C ₃ H ₈ O	60.095	Alcoholes
2.817	Butanal	C ₄ H ₈ O	72.1057	Aldehídos
4.011	2-Butenal	C ₄ H ₆ O	70.0898	Aldehídos Insaturados
4.202	1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74.1216	Alcoholes
11.439	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100.1589	Aldehídos
13.041	2-etil-1-Butanol	C ₆ H ₁₄ O	102.1748	Alcoholes
15.005	1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102.1748	Alcoholes
18.06	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128.212	Aldehídos
18.371	2-etil-1-Hexanol	C ₈ H ₁₈ O	130.2279	Alcoholes

Para el caso de la caracterización del etileno fue necesario aplicar la técnica de FTIR al producto de reacción que se sabía producía más gas (98% del producto de reacción gaseoso correspondiente al posible pico de etileno), debido a que por su alta reactividad y poco estabilidad al cargarse dentro del espectrómetro de masas no fue posible ver su espectro. Mediante el FTIR se pudo comprobar que efectivamente se trata del etileno, como se puede observar en la Figura 10, donde los dos espectros poseen prácticamente las mismas bandas. La banda correspondiente a 2400 cm⁻¹ que no se observa en el espectro teórico posiblemente corresponde a otro de los componentes presentes en los productos de reacción.

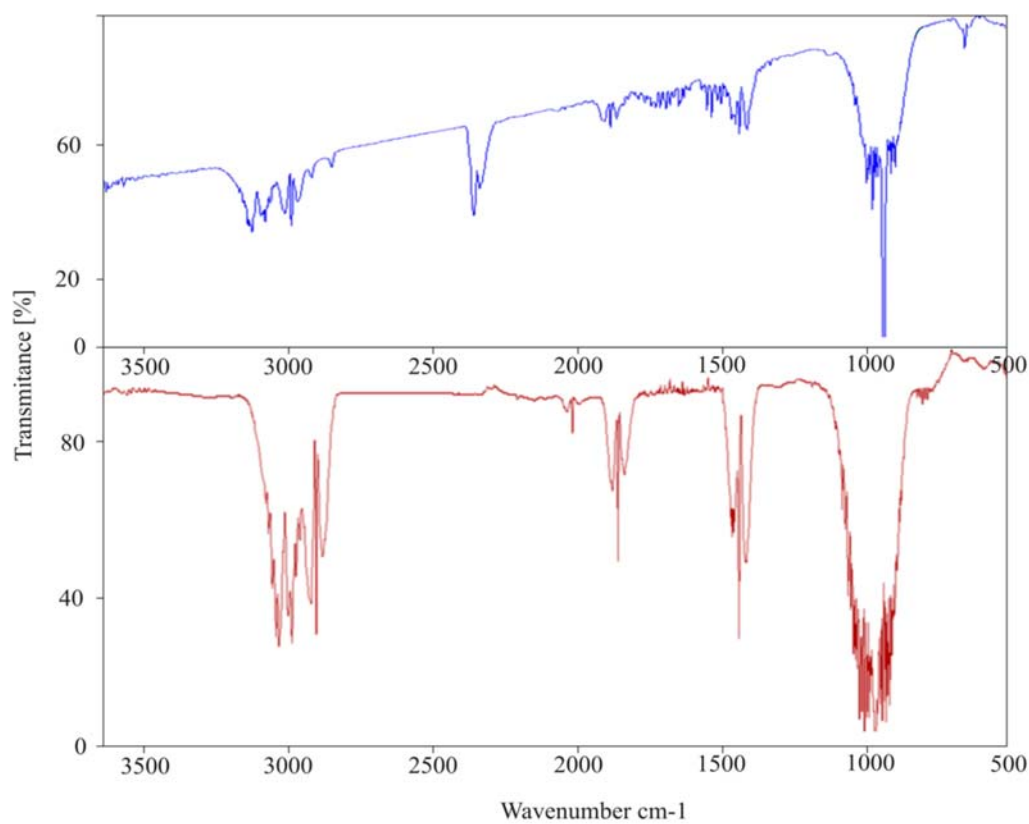


Figura 10. Comparación espectros infrarrojos:

- a) (—) producto de reacción gaseoso 98% etileno; b) (—) espectro teórico tomado de la base de datos NIST Chemistry WebBook (Disponible en: <http://webbook.nist.gov/chemistry>)

4.1.3. Calibración de las especies químicas involucradas

Debido a la gran cantidad de productos obtenidos, y a que algunos componentes se presentan en estado gaseoso en condiciones normales de laboratorio, se hace necesario realizar la calibración para la cuantificación con un estándar interno. Para ello es necesario seleccionar los estándares de acuerdo a la naturaleza del componente a relacionar. Por consiguiente se agruparon componentes de acuerdo a su familia (Tabla 7) y se buscó un reactivo de calidad estándar analítico que representa esta familia. En la Tabla 8 se muestran los estándares escogidos:

Tabla 8. Estándares internos seleccionados por familia de productos

Familia	Estándar Interno
Alquenos	Limoneno
Aldehídos	Citral
Cetonas	Carvona
Alifáticos	n-Tetradecano
Alcoholes	Geraniol
Aromáticos	Carveol

La calibración de los estándares internos se hizo mediante la preparación de soluciones con los diferentes compuestos; posteriormente se obtuvieron las áreas correspondientes de cada pico (habiendo identificado el tiempo de retención de cada pico previamente) y por medio de una regresión de los datos de área vs concentración se obtienen las curvas para cada componente. La Figura 11 muestra el cromatograma con los estándares internos utilizados:

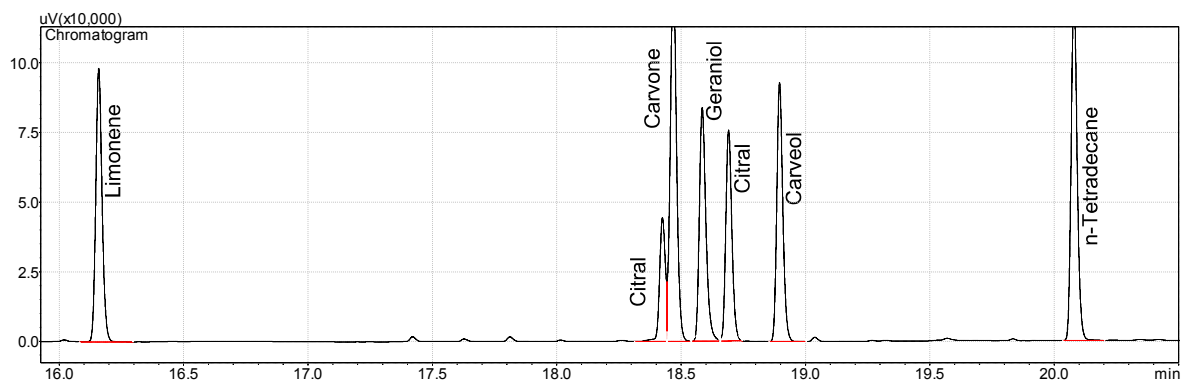


Figura 11. Cromatograma de los estándares internos

Se prepararon tres mezclas con diferentes concentraciones teniendo en cuenta que la curva posterior cubriera el rango de áreas de los diferentes picos para las diferentes corridas. Así, para cada estándar se obtuvo una curva de calibración; cabe aclarar que en todos los casos la concentración está en unidades de g/L:

A manera de ejemplo se muestra la curva de calibración para cuantificar los alcanos, donde se utilizó limoneno (Figura 12). Las demás curvas se obtienen en el Anexo C.

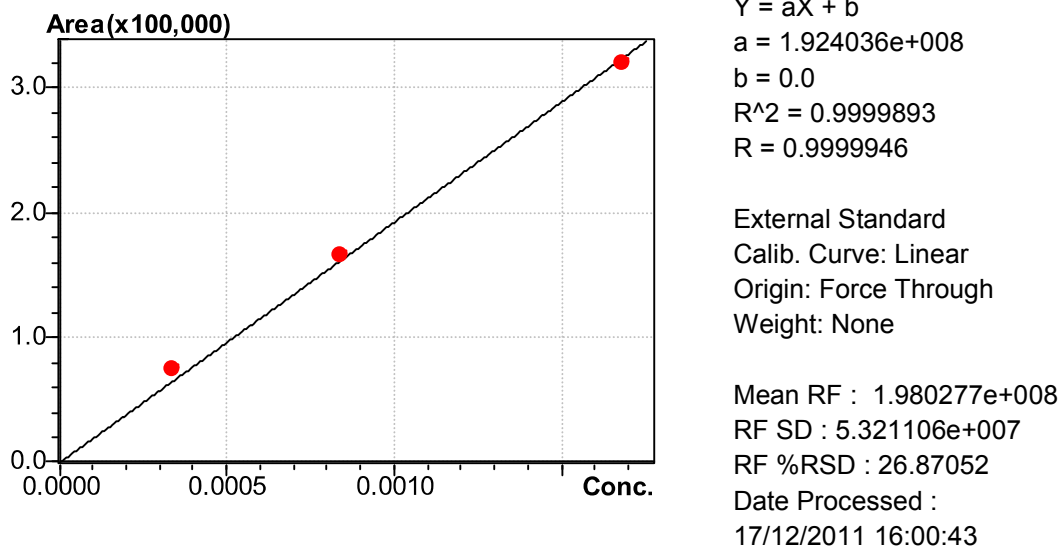


Figura 12. Curva de calibración para el limoneno

Para la cuantificación tanto de agua como de hidrógeno gaseoso que se sabe son producidos en la reacción [36, 43], es necesario cerrar el balance de la siguiente manera:

1. Se determina la cantidad másica total de carbono en la salida del reactor, que será el mismo de la entrada.
2. Como en la entrada solo se tiene etanol, la masa de carbono encontrada equivale al 52% en masa del total en la entrada, entonces se puede determinar la masa total de entrada que será igual a la de salida.
3. Con la masa total en la entrada y los respectivos porcentajes másicos tanto de hidrógeno como de oxígeno se determinan estas cantidades.
4. Comparar el oxígeno e hidrógeno de entrada y salida. El oxígeno excedente en la salida corresponde al del agua.
5. Para el hidrógeno, se determina cuánto esta enlazado con el oxígeno en la molécula de agua y cuanto está libre (gaseoso).

4.2. Caracterización de la HAP

Con el fin de determinar las propiedades del catalizador que interfieren en la reacción se utilizaron las siguientes técnicas:

4.2.1. FTIR

En la Figura 13 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos para dos diferentes muestras de hidroxiapatitas sintetizadas con diferentes parámetros, donde la principal diferencia entre estos espectros es la intensidad de los picos, pero básicamente se puede notar que ambas muestras revelan los mismos picos, al igual que las demás muestras sintetizadas en el laboratorio, no mostradas:

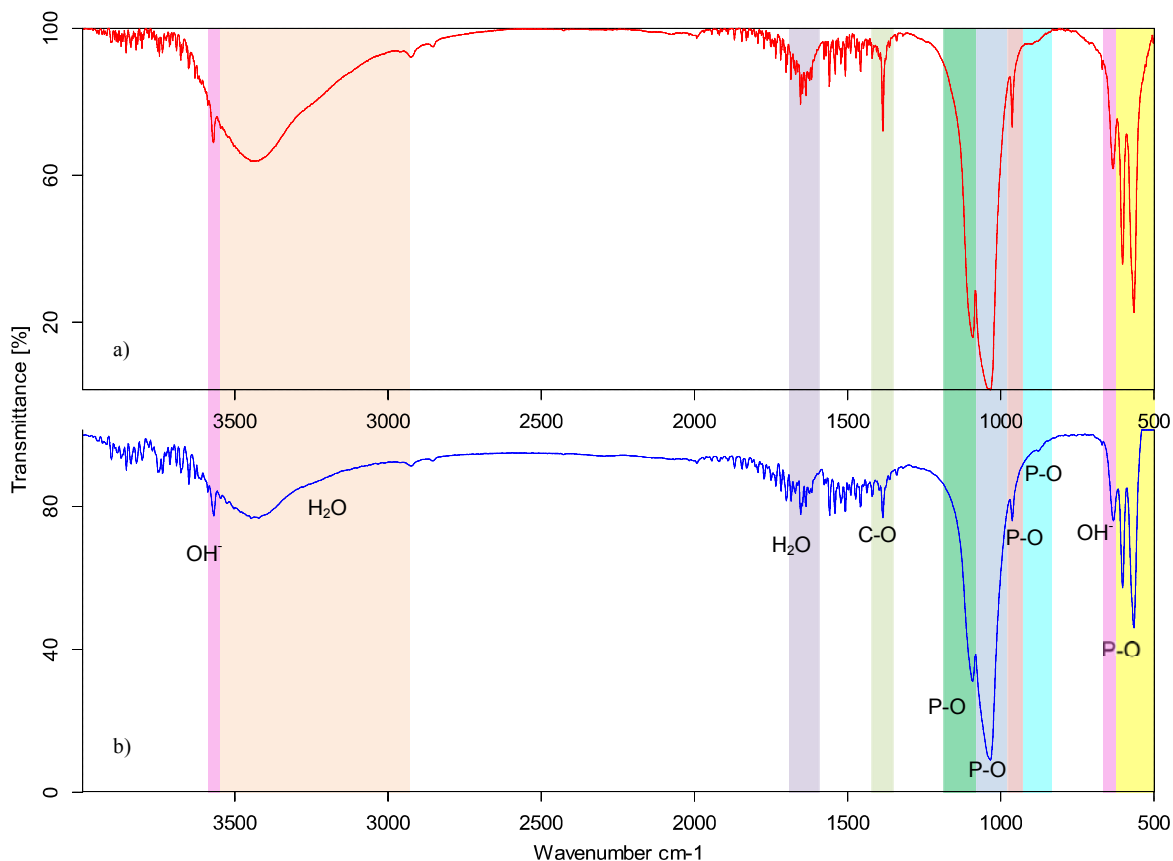


Figura 13. Asignación de bandas de los espectros infrarrojos de las muestras:

- a) (—) muestra sintetizada con una relación molar Ca/P de 1,65 y calcinada a 450°C; b) (—) muestra sintetizada con relación molar Ca/P de 1,65 y calcinada a 900°C.

Las señales características de la HAP reportadas en la literatura [46, 47, 48] se muestran en la Tabla 9. Se observa que las bandas más intensas se encuentran en 1038 y 1091 cm^{-1} , las cuales son asignadas a la vibración de tensión simétrica

y asimétrica el enlace P-O del grupo PO_4^{3-} ; las bandas ubicadas en 602 y 568 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de tensión asimétrica del enlace P-O del grupo PO_4^{3-} , lo cual confirma la presencia de este grupo en la estructura de la HAP

Tabla 9. Frecuencias en el espectro FTIR de la HAP reportados en la literatura

Frecuencia [cm^{-1}]	Grupo funcional	Asignación
546-632	-P-O	Tensión asimétrica
726-876	-O-H	Tensión
961	-P-O	Tensión simétrica
1042	-P-O	Tensión asimétrica
1088	-P-O	Tensión simétrica
1418-1621	-C-O	Balanceo simétrico
1990	-O-H	Tensión
3353-3571	-O-H	Tensión

Fuente: Alba Luz Amaya García y Martha Beatriz Sarmiento Rondón. Proyecto de grado, Facultad De Ciencias, Escuela De Química, Universidad Industrial De Santander, Bucaramanga, 2009.

La banda débil observada alrededor de 875 cm^{-1} puede surgir por la presencia del grupo HPO_4^{2-} . Este efecto desaparece con el aumento en la temperatura de calcinación (figura 19b). Este hecho está de acuerdo con lo observado por Slosarczyk *et. al.* [46], y Joris S. J. y Amberg C.H. [38, 49]. Las bandas obtenidas para las muestras en 3570 y 633 cm^{-1} corresponden a los modos de tensión y balanceo de los grupos hidroxilo (OH^-) presentes en la estructura de la HAP. La banda ubicada en 3430 cm^{-1} corresponde a la adsorción de humedad. Finalmente, se observa una banda en 1458 cm^{-1} correspondiente al modo de balanceo del grupo carbonato (CO_3^{2-}) asociado a las trazas de dicho ion presente en la muestras como grupos substituidos en la red, pues como se verá más adelante, los difractogramas de rayos X no muestran algún componente carbonatado [50].

4.2.2. Rayos X

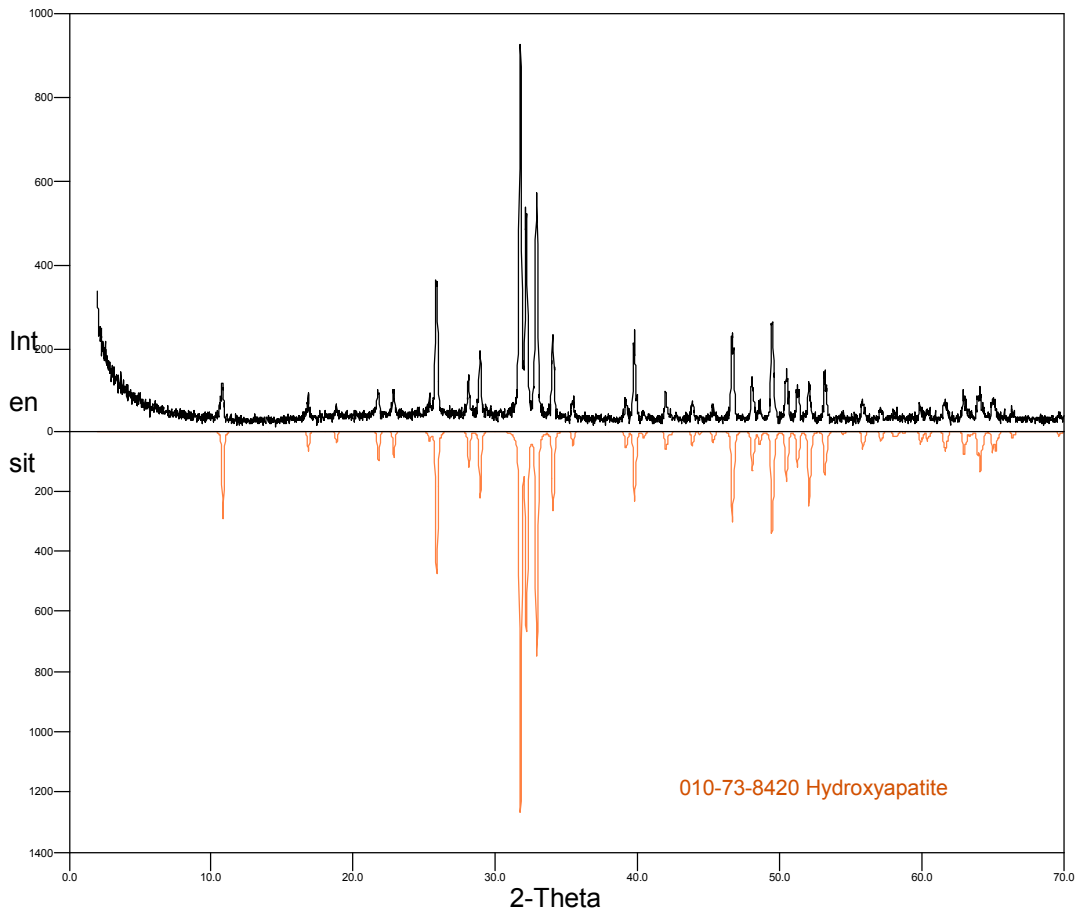


Figura 14. Comparación del difractograma de la muestra sintetizada a una relación molar Ca/P de 1,60 y calcinada 900°C con maduración previa a la calcinación, con la base de datos del *ICDD*.

En el caso de las muestras calcinadas a 900 °C (difractograma Figura 14) se observa que la fase de hidroxiapatita se formó como producto principal, basados en el estándar del *International Center for Diffraction Data (ICDD)* código 010-73-8420; además está en una fase altamente cristalina debido a sus picos agudos.

Para el caso de las muestras calcinadas a menores temperaturas (450 y 600 °C) como es de esperarse, se puede afirmar que tienen menor grado de cristalinidad ya que los picos son más anchos y de menor intensidad, a manera de ejemplo se muestra el difractograma de la hidroxiapatita calcinada a 450°C en la Figura 15:

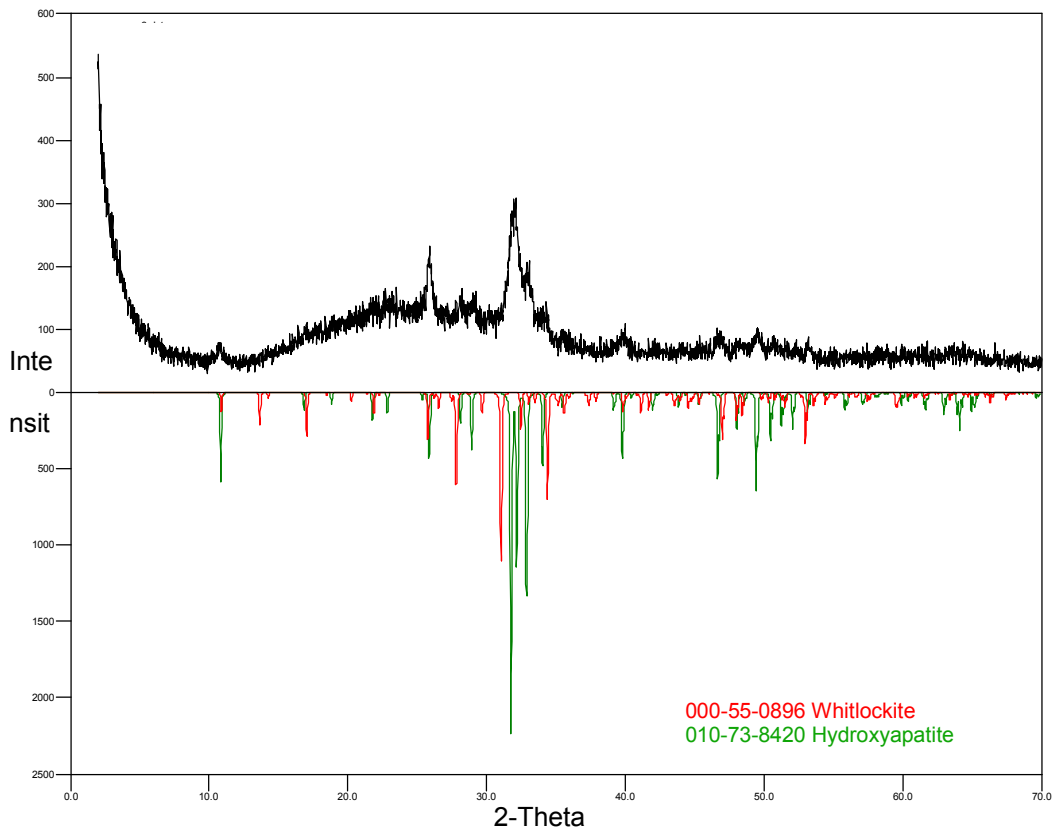


Figura 15. Comparación del difractograma de la muestra sintetizada a una relación molar Ca/P de 1,60 y calcinada 450°C vs difractogramas teóricos de la base de datos del ICDD.

Además, se observa que la fase de hidroxiapatita se formó como producto principal, basados en el estándar del *International Center for Diffraction Data* (ICDD) código 010-73-8420, también se puede observar que aparecen cantidades de whitlockita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) código ICDD 000-55-0896, aunque en una proporción mucho menor. Este hecho se puede atribuir a una disminución en el pH durante la síntesis [47].

4.2.3. BET

Mediante este análisis encontramos que las muestras de HAP trabajadas presentan una superficie específica que oscila entre 10 y 30 m^2/g . Estas muestras presentan además un volumen de poro promedio de 0,097 cm^3/g para poros con diámetro promedio menor a 510 Å.

4.2.4. TPD-TCD

Mediante esta técnica podemos obtener perfiles de temperaturas de desorción de especies químicas que desorben del catalizador, y por consiguiente es posible conocer el comportamiento ácido-base del sólido, dependiendo de la naturaleza de la especie adsorbida. Los perfiles presentan picos que corresponden a diferentes tipos de sitios encontrados en la muestra. De esta manera, para determinar el comportamiento ácido de la hidroxiapatita es necesario utilizar como adsorbato una especie química de comportamiento básico como el NH_3 , mientras que el CO_2 es muy usado para la determinación de sitios básicos.

Los perfiles TPD de NH_3 con un detector TCD (Detector de Conductividad Térmica) de diferentes muestras de hidroxiapatita son mostrados en la Figura 16. Tres diferentes picos fueron observados para ambas muestras aunque a diferentes intensidades. Estos picos pueden ser atribuidos a la desorción del NH_3 de los sitios ácidos de la hidroxiapatita.

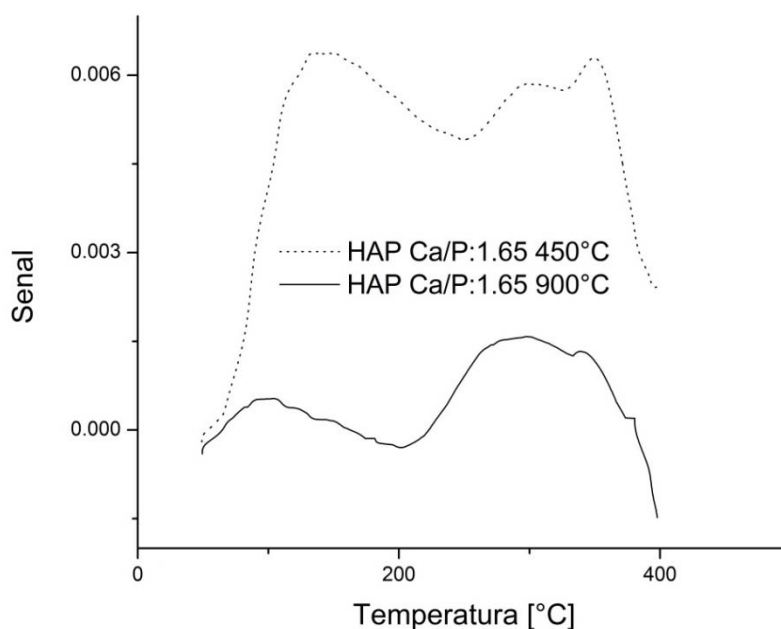


Figura 16. Perfiles TPD- NH_3 en muestras de hidroxiapatita usando un detector TCD.

Perfil de desorción sobre muestra sintetizada con relación molar Ca/P de 1,65 y calcinada a 900°C (línea continua); muestra CP3 sintetizada con una relación molar Ca/P de 1,65 y calcinada a 450°C (línea punteada).

La Tabla 10 contiene información de las temperaturas máximas de desorción y cantidad adsorbida de amoníaco para los diferentes picos encontrados en los perfiles TPD-NH₃ de las muestras analizadas.

Tabla 10. Temperaturas máximas de desorción y cantidad desorbida de NH₃

Catalizador	T _{d1}	T _{d2}	T _{d3}	Densidad de sitios ácidos	
	[° C]			[μmol/g _{cat}]	[μmol/m ² _{cat}]
Muestra CP3	144.7	305.8	354.6	3.5211	0.117
Muestra E1	99.6	287.2	350	0.464	0.232

Aunque el análisis TPD no da información cualitativa de la naturaleza del fenómeno detectado [51], podemos asumir que los dos primeros picos TPD de NH₃ corresponden a la desorción del gas de los dos tipos de sitios ácidos de Ca²⁺, mientras que el último pico corresponde a la desorción de los sitios ácidos HPO₄²⁻. Esta afirmación concuerda con los resultados de los espectros FTIR donde la señal asociada al grupo HPO₄²⁻ es débilmente observada, y además, se espera que por la presencia del hidrógeno en el grupo, su fuerza ácida sea mayor [52].

De la Tabla 10 podemos analizar que aunque la cantidad desorbida de NH₃ por gramo de muestra sintetizada con una relación molar Ca/P de 1,65 y calcinada a 450°C es mayor que la cantidad desorbida por gramos de la otra muestra, con relación a la superficie específica ocurre lo contrario, puesto que sus áreas son diferentes, siendo la de la primer muestra menor.

Los perfiles TPD de CO₂ con un detector TCD de diferentes muestras de hidroxiapatita son mostrados en la Figura 17. Dos picos fueron observados a diferentes intensidades para ambas muestras. Estos picos pueden ser atribuidos a la desorción del CO₂ de los sitios básicos de la hidroxiapatita.

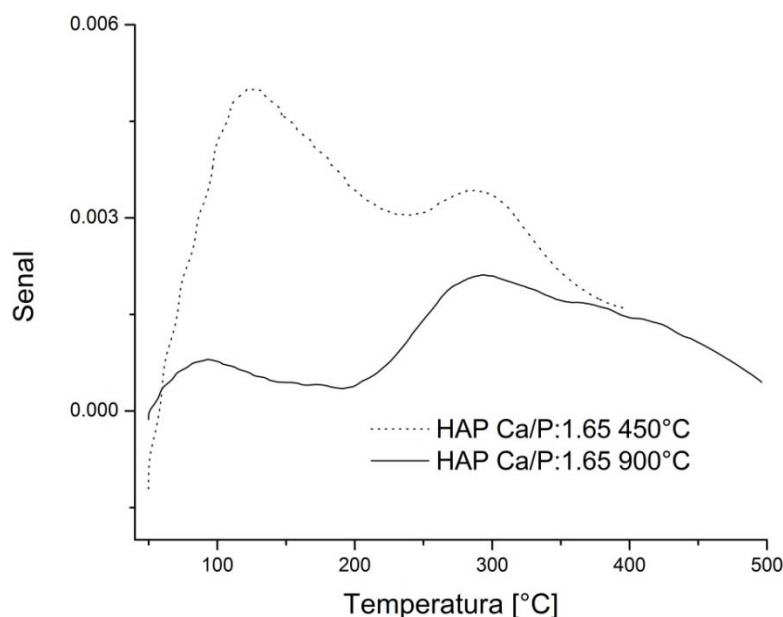


Figura 17. Perfiles TPD- CO₂ en muestras de hidroxiapatita usando un detector TCD. Perfil de desorción sobre muestra sintetizada con relación molar Ca/P de 1,65 y calcinada a 900°C (línea continua); muestra sintetizada con una relación molar Ca/P de 1,65 y calcinada a 450°C (línea punteada).

La Tabla 11 contiene información de las temperaturas máximas de desorción y cantidad desorbida de dióxido de carbono para los diferentes picos encontrados en los perfiles TPD-CO₂ de las muestras analizadas.

Tabla 11. Temperaturas máximas de desorción y cantidad desorbida de CO₂

Catalizador	T _{d1}	T _{d2}	Densidad de sitios básicos	
	[°C]	[°C]	[mmol/g _{cat}]	[mmol/m ² _{cat}]
Muestra CP3	145.5	350.8	78.466	2.616
Muestra E1	98.7	288.8	1.684	0.842

Para el caso de estos perfiles, podemos atribuir la señal del primer pico a la desorción de CO₂ de los sitios básicos de los fosfatos (PO₄³⁻), mientras que el segundo pico a los grupos hidroxilo (OH⁻) los cuales poseen más fuerza básica. La muestra sintetizada con una relación molar Ca/P de 1,65 y calcinada a 450°C posee mayor densidad de sitios básicos, ya sea por unidad de masa o de

superficie de catalizador, respecto a la otra muestra analizada, como puede ser observado en la Tabla 11.

4.2.5. Pruebas de solubilidad

Inicialmente, se pensó determinar la naturaleza de los sitios activos presentes en las diferentes muestras de HAP mediante titulación, y para ello el primer paso que se ejecutó en el laboratorio fue tratar de encontrar las sustancias que solubilizan las muestras. La prueba consistía en adicionar los diferentes solventes a 0,1 g de dos diferentes muestras de HAP, a temperatura ambiente y controlando el volumen agregado. En la Tabla 12 se muestran los resultados de la prueba:

Tabla 12. Prueba de solubilidad de la HAP en diferentes solventes

Solvente	Solubilidad	Notas
3-Octanona	NO	Repulsión total
Amoníaco en solución al 25%	Parcialmente	Solución lechosa
Peróxido de Hidrógeno al 30%	Parcialmente	Solución lechosa
Formaldehido	Parcialmente	Solución lechosa
Acetona	Parcialmente	Solución lechosa
Carbonato de Calcio (1 M)	Parcialmente	Solución lechosa
Carbonato de potasio (1 M)	Parcialmente	Solución lechosa
n-Heptano	NO	Repulsión total
Tolueno	NO	Repulsión total
Diclorometano	NO	Repulsión total
Etanol Comercial	Parcialmente	Solución lechosa transparente
Tert-butanol	Parcialmente	Solución lechosa
Iso-butanol	Parcialmente	Solución lechosa
Ácido Clorhídrico concentrado	SI	Solución transparente
Acido Benzoico	Parcialmente	Repulsión total

La importancia de este análisis radica en que no se encontraron trabajos en la literatura con información de posibles disolventes de diferente carácter ácido-base para una posible titulación, razón por la cual tiempo y esfuerzo pueden ser ahorrados a la hora de tratar de disolver hidroxapatitas. Se concluye que la

hidroxiapatita es una sustancia de difícil solvencia y solo se puede lograr su solubilidad con ácidos fuertes.

4.3. Influencia de los parámetros de síntesis de catalizador

Con el fin de obtener un catalizador que presente la mejor selectividad hacia el n-butanol, se planteó una serie de modificaciones a la HAP con el fin de evaluar su influencia en la reacción con etanol. En la síntesis de este tipo de sustancias, típicamente se han utilizado como parámetros de síntesis: el tiempo de maduración, la temperatura de calcinación y en el caso especial de la hidroxiapatita, la relación molar de los elementos calcio y fósforo (Ca/P) debido a su condición de no estequiometricidad [35, 36, 41, 44].

4.3.1. Temperatura de calcinación

La temperatura de calcinación juega un papel importante en la estructura de la hidroxiapatita. Para determinar la influencia de esta variable en el desempeño de la hidroxiapatita en la reacción, muestras de catalizador se calcinaron a 450, 600 y 900°C, manteniendo constante una relación molar Ca/P de 1,63. Los perfiles de conversión y selectividad en función del espacio-tiempo se muestran en las Figuras 18 y 19. En el caso de la conversión se puede observar un decaimiento en su comportamiento respecto al tiempo en que el etanol está en contacto con el catalizador. La conversión para los catalizadores calcinados a 600 y 450°C alcanza aproximadamente un 99% a velocidades espaciales de 1000 h⁻¹ y presentan un comportamiento similar en los diferentes valores de velocidad espacial trabajados, alcanzando un mínimo en 7000 h⁻¹ y buscando estabilidad en 70% de conversión. Para el catalizador calcinado a 900°C vemos que a la menor velocidad espacial solo llega a un 23% de conversión y su estabilización se alcanza a un valor aproximado de 5% de conversión.

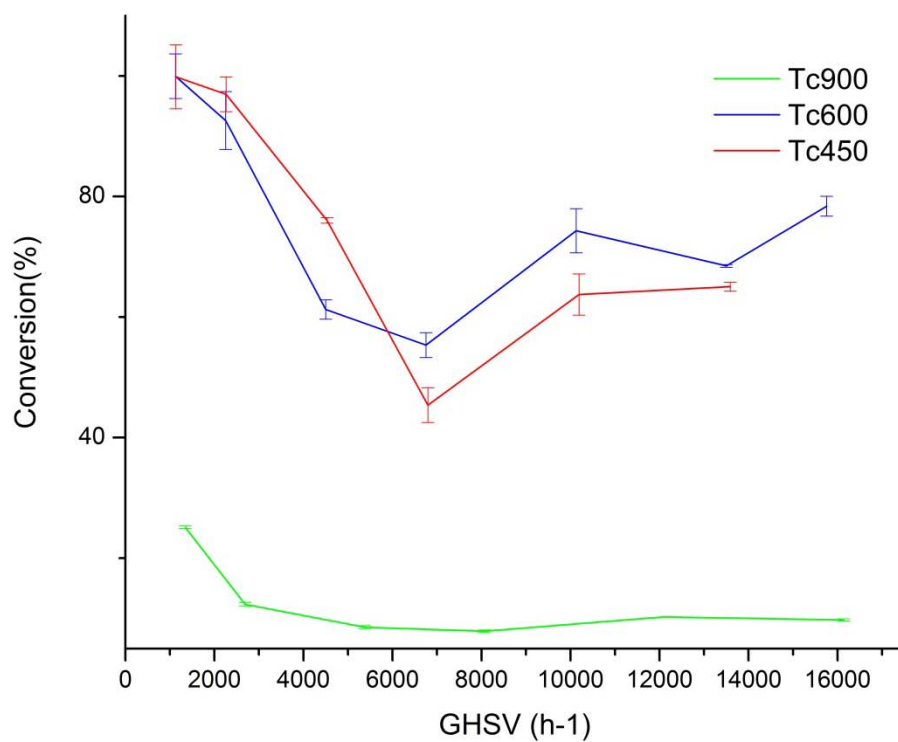


Figura 18. Efecto de la temperatura de calcinación de la HAP en la conversión de etanol

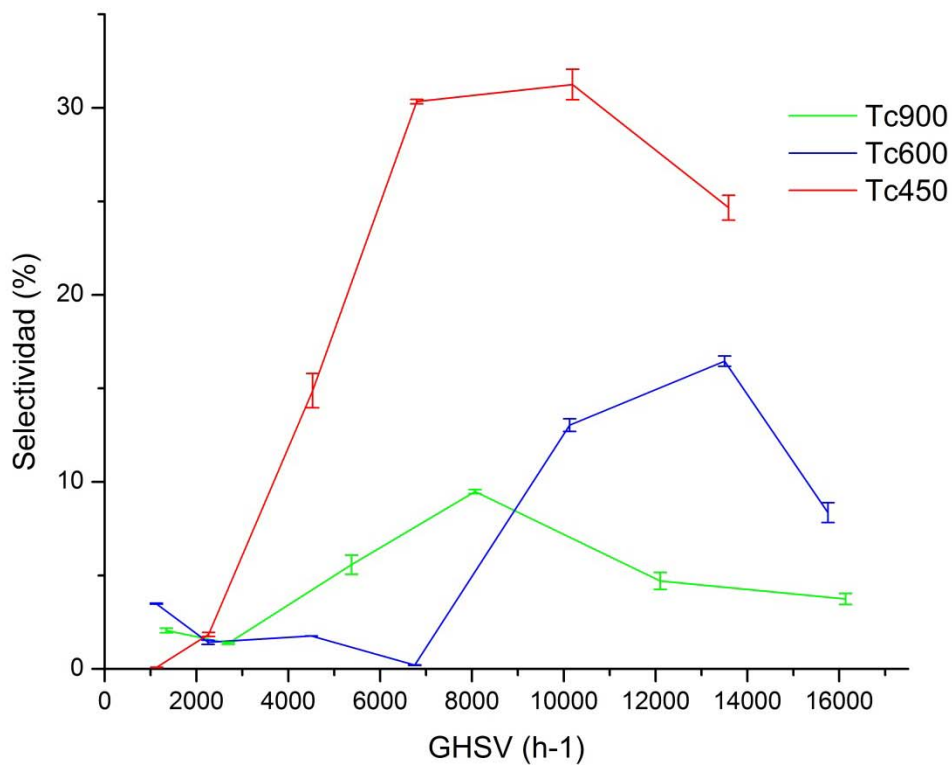


Figura 19. Efecto de la temperatura de calcinación de la HAP en la selectividad hacia n-butanol

Podemos concluir que el efecto de la temperatura de calcinación es muy marcado en la conversión de etanol, siendo las temperaturas de calcinación bajas las que mejor desempeño en conversión se observa; resaltando que simplemente hablamos de conversión de etanol hacia total de productos.

En el caso de la selectividad de la reacción hacia el producto de interés, n-butanol, los tres catalizadores sintetizados a diferentes temperaturas presentan un comportamiento similar. A valores muy bajos de velocidad espacial se observa selectividad baja hacia n-butanol; a medida que se incrementa la velocidad espacial del etanol, se aumenta también la selectividad, llegando a un valor máximo, que para el caso de la HAP calcinada a 450°C alcanza un 32% a una velocidad espacial de 10000 h⁻¹, mientras que el máximo de selectividad de la HAP calcinada a 600°C es aproximadamente 16% a una velocidad espacial de 14000 h⁻¹, y finalmente la HAP calcinada a 900°C solo logra un máximo de 10% de selectividad a 8000 h⁻¹.

Es importante rescatar que en el mejor caso (450°C de temperatura de calcinación) la velocidad espacial del alimento es alta, lo cual implica un proceso rápido de conversión a n-butanol, pero también es importante tener en cuenta las caídas de presión que se puedan alcanzar con estas condiciones, como se verá más adelante.

4.3.2. Relación molar Ca/P

Como se indicó anteriormente, la relación molar Ca/P juega un papel importante en las propiedades catalíticas de la hidroxiapatita. Por esta razón se sintetizaron hidroxiapatitas con relaciones molares 1,60, 1,63 y 1,65 a temperatura de calcinación de 450°C, sabiendo que a esta temperatura de calcinación la HAP presenta los mejores resultados de selectividad hacia n-butanol. En la Figura 20 se muestra el perfil de conversión versus la velocidad espacial, mientras que en la Figura 21 el correspondiente a las selectividades hacia n-butanol para estas variaciones:

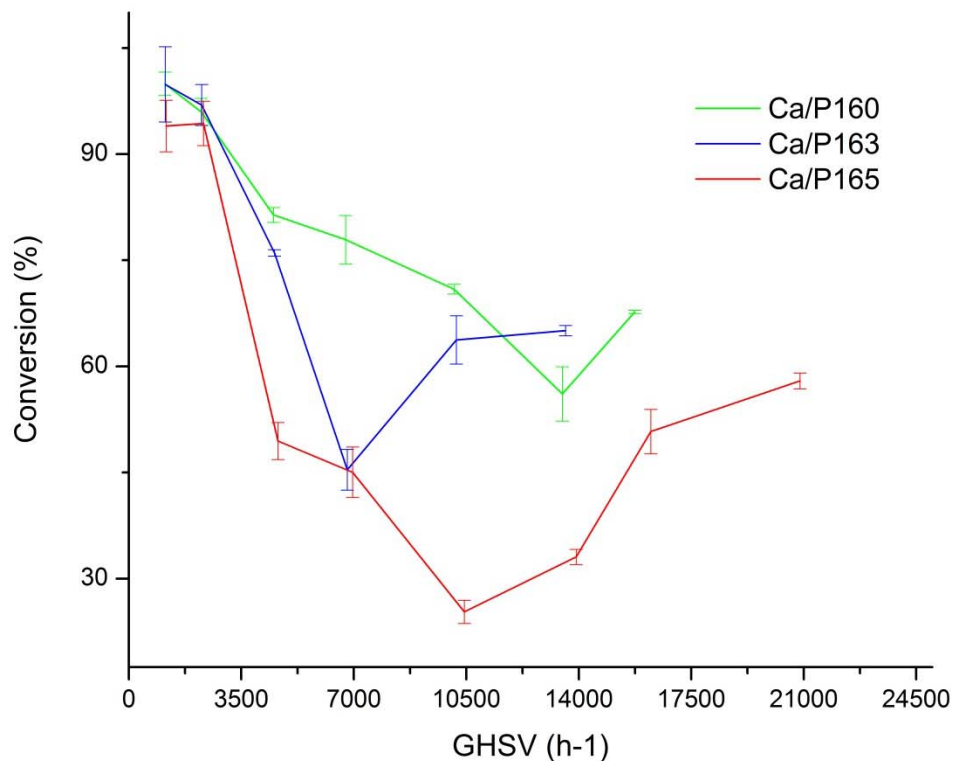


Figura 20. Efecto de la relación molar calcio-fosforo de la HAP en la conversión de etanol

De la Figura 20 podemos destacar que el comportamiento de la conversión es similar al observado en las hidroxiapatitas con diferente temperatura de calcinación (Figura 18), donde a velocidades espaciales bajas los tres perfiles con diferente relación molar Ca/P tienen una tendencia a disminuir la conversión hasta alcanzar un valor mínimo, después del cual se observa un incremento hasta alcanzar una estabilidad. Para esta variación en la síntesis del catalizador, la conversión tiende a estabilizarse en el mismo valor (aproximadamente 60%), a diferencia de las variaciones en la temperatura de calcinación, donde observamos una marcada diferencia en la HAP calcinada a 900°C.

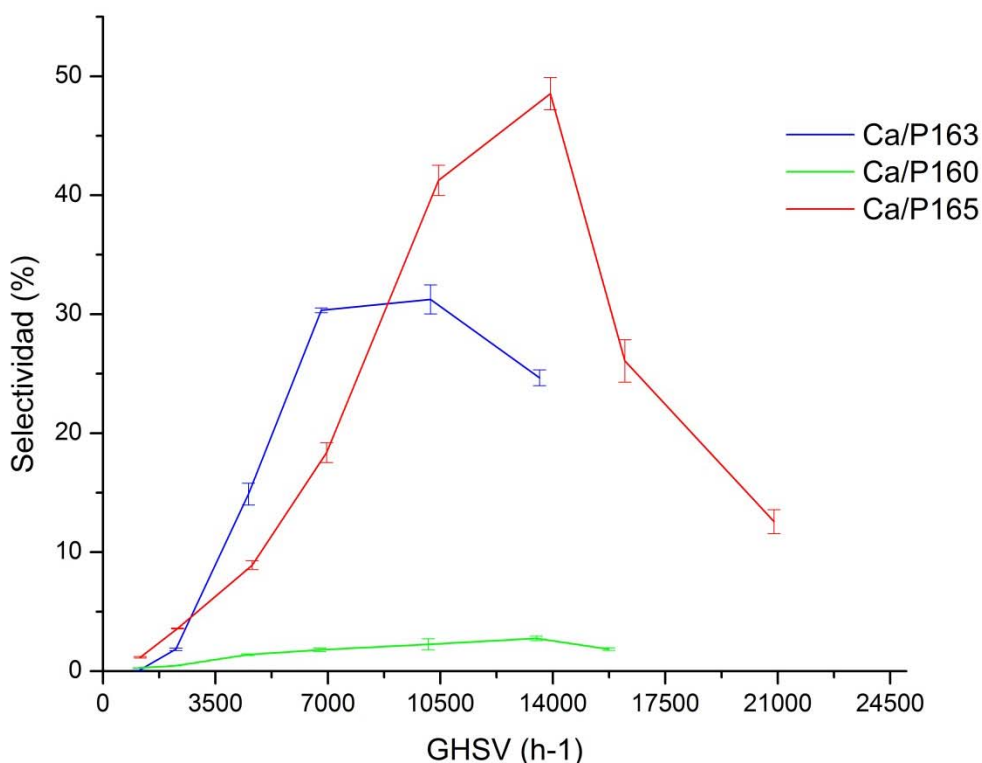


Figura 21. Efecto de la relación molar calcio-fosforo de la HAP en la selectividad hacia n-butanol

La selectividad hacia n-butanol de la HAP sintetizada a partir de una relación molar Ca/P de 1,65 muestra un desempeño significativamente mayor hacia n-butanol, como puede ser observado en la Figura 21. El máximo valor de selectividad alcanzado por esta HAP se obtiene a una velocidad espacial de 14000 h⁻¹, donde la selectividad es del 48%. Para el caso de la HAP sintetizada con una relación Ca/P de 1,63 la selectividad apenas llega a un 30% a una velocidad espacial de 10500 h⁻¹ y para la HAP sintetizada con una relación molar Ca/P de 1,60 se obtienen un máximo 10 veces menor al máximo de la HAP con mejor desempeño.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Tsuchida y *col*, donde la mejor relación molar Ca/P en función de la selectividad se logra a 1,65 [35]. Además de presentar un mayor grado de selectividad, la HAP sintetizada con relación molar 1,65 también alcanza este valor a una velocidad espacial mayor, lo cual indica que el proceso de obtención de n-butanol es rápido, y a este valor de velocidad espacial la conversión del proceso es del 25% (ver Figura 22).

En el caso del rendimiento hacia n-butanol, el comportamiento observado es similar al de la selectividad, salvo que en este caso los valores máximos alcanzados por las HAP sintetizadas con relación molar Ca/P de 1,63 y 1,65 muestran el mismo valor (18% aproximadamente). Esto indica que la obtención de n-butanol en función de las moles totales (Ecuación 7) para los dos catalizadores es prácticamente la misma, con una diferencia en el tiempo de contacto en que debe permanecer el etanol con el catalizador.

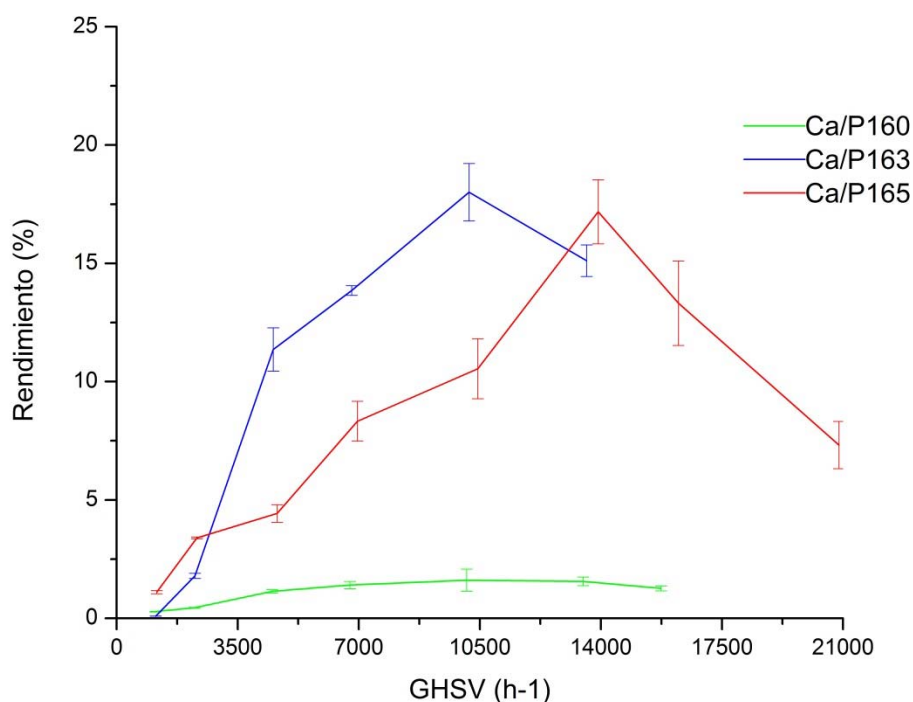


Figura 22. Efecto de la relación molar calcio-fosforo de la HAP el rendimiento hacia n-butanol

4.3.3. Otros análisis

Un detalle importante ocurre al observar la conversión producto de utilizar el catalizador sintetizado con una relación molar Ca/P de 1,60 pues aunque la conversión alcanza un valor mínimo de 60% y un máximo de 99%, vemos que tanto la selectividad como el rendimiento hacia n-butanol son muy bajos. Esto indica que este catalizador está llevando la reacción hacia otro producto. En la Figura 23 se muestran las selectividades de los principales productos de reacción para la HAP sintetizada con una relación molar Ca/P 1,60:

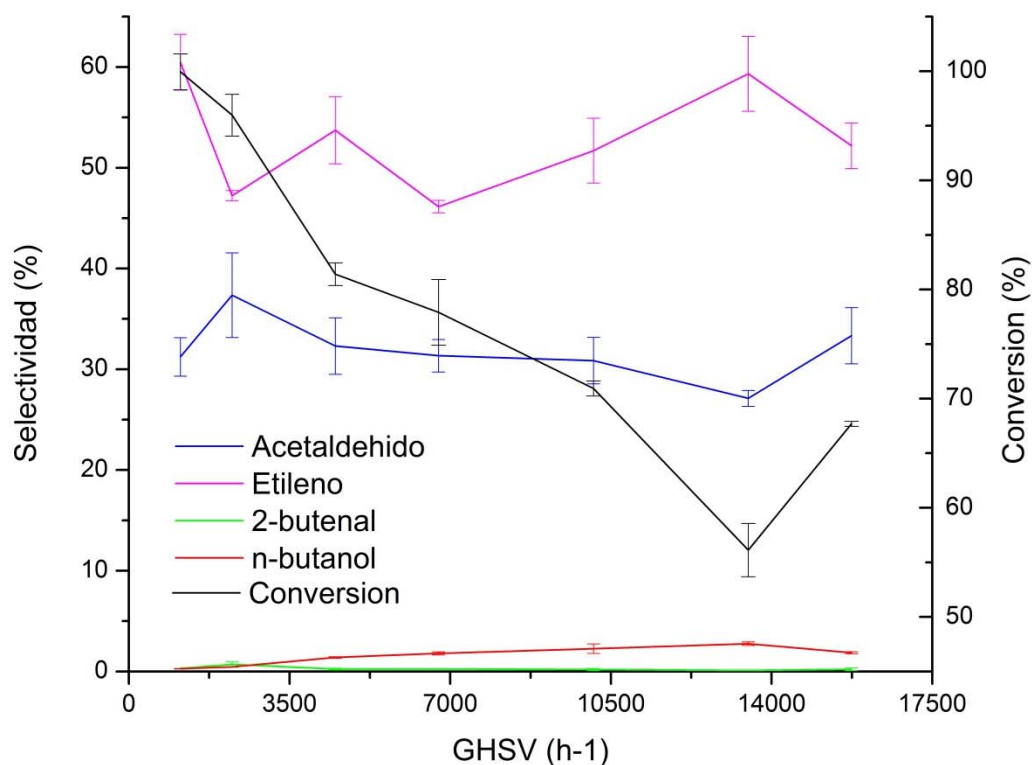


Figura 23. Principales productos de reacción y conversión para la HAP sintetizada a una relación molar Ca/P de 1,60

Dos aspectos principales pueden ser destacados de la Figura 23. Por un lado observamos que con estas condiciones del catalizador, la reacción del etanol activado sobre la superficie de la HAP se dirige hacia la formación de etileno, puesto que se alcanzan valores de selectividad cercanos al 60%; por otro lado, podemos elucidar que el comportamiento del acetaldehído es inverso al del butanol, pues a medida que la formación de n-butanol aumenta, el acetaldehído disminuye. Esta es una de las teorías propuestas para la formación del n-butanol en la que el acetaldehído es un intermedio que se obtiene por medio de una deshidrogenación de la molécula de etanol [35, 36, 43]. En la Figura 24 se observan los perfiles de selectividad de los principales productos de reacción para la HAP sintetizada con una relación molar Ca/P de 1,65:

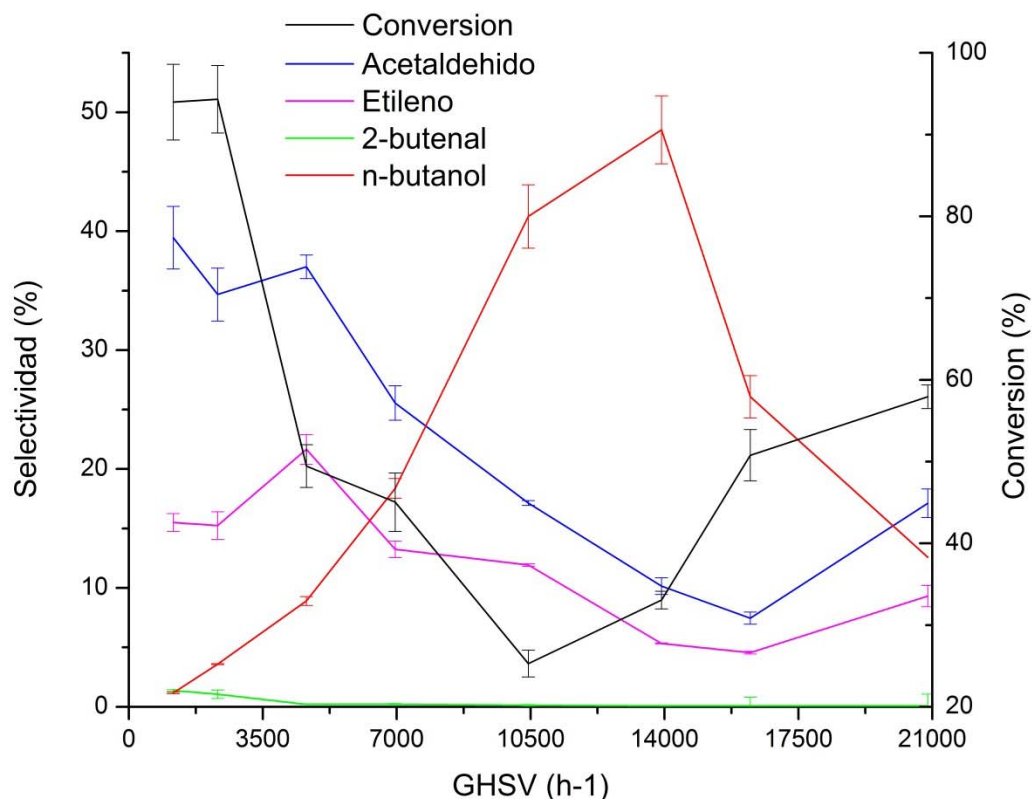


Figura 24. Principales productos de reacción y conversión para la HAP sintetizada a una relación molar Ca/P de 1,65

En la Figura 24 queda clara la relación inversa en la formación de n-butanol y el consumo de acetaldehído. Por otro lado, se puede observar que tanto la formación de etileno como del acetaldehído van de la mano con la conversión en el reactor, lo que no ocurre con el n-butanol, que depende del acetaldehído. También se puede observar que en este catalizador aún se observa la formación de etileno. Es por ello que el mecanismo propuesto actualmente [43], donde por medio de un proceso de cuatro etapas, partiendo de etanol, pasando por acetaldehído y luego por 3-hidroxibutanal, se llega a n-butanol no aplica en nuestro caso, puesto que este no explica la formación de etileno, que si se observa en la Figura 24, en nuestro caso se alcanzan valores de 20% en su selectividad, el cual es un valor considerable, si se tiene en cuenta que el principal producto, el n-butanol, solo alcanza un 48%.

4.4. Caídas de presión

Debido a que cuando se trabajan lechos empacados la caída de presión es uno de los mayores limitantes, puesto que este factor es directamente proporcional a la velocidad superficial del fluido, es importante determinar su impacto en el proceso. Para ello es necesario valernos de la ecuación de Ergun (Ecuación 9) donde se relacionan las propiedades del fluido, de la partícula y del lecho como tal. En la Tabla 13 se listan dichas propiedades. Para el caso de la densidad y viscosidad del fluido se tomó el valor promedio del nitrógeno y etanol, teniendo en cuenta su fracción másica en la mezcla. En cuanto a la esfericidad de la partícula, en teoría es necesario determinar experimentalmente su superficie y volumen. Debido a que existe una teoría amplia en el tema, para el caso de nuestro *pellets* obtenidos por un fino picado de pastillas de mayor tamaño, generalmente estas partículas poseen esfericidades que oscilan entre 0,65 y 0,73 [53].

Tabla 13. Propiedades de fluido, partícula y lecho para la determinación de la caída de presión

Fluido		
	Etanol	Nitrógeno
^ψ Densidad a 400°C [kg/m ³]	0.834627	0.506914
^ψ Viscosidad [x10 ⁻⁵ Pa·s]	1.70	3.194
Partícula		
Diámetro [m]	0.000774	
Esfericidad	0.69	
Lecho		
Porosidad	0,688	

^ψ Tomado de: LIDE, David R. Handbook of chemistry and physics. 84th edition, CRC Press, 2004 [54].

Para cada condición de flujo trabajado se determinó la caída de presión y las propiedades de la mezcla, puesto que las fracciones másicas también varían. De esta manera, en la Figura 25 podemos observar las caídas de presión obtenidas.

En el caso del reactor empacado con HAP sintetizada a 900°C se observa un aumento significativo a medida que aumenta la velocidad superficial del gas, respecto a los demás reactores. Esto puede ser debido a que a estas condiciones de calcinación la muestra se compacta más, ya que su estructura es más cristalina, o simplemente porque a la hora del empacado se logró un empaquetamiento más compacto (mayor masa de catalizador en el mismo volumen) pues todos los reactores se empacaron con 0,6 mL del catalizador.

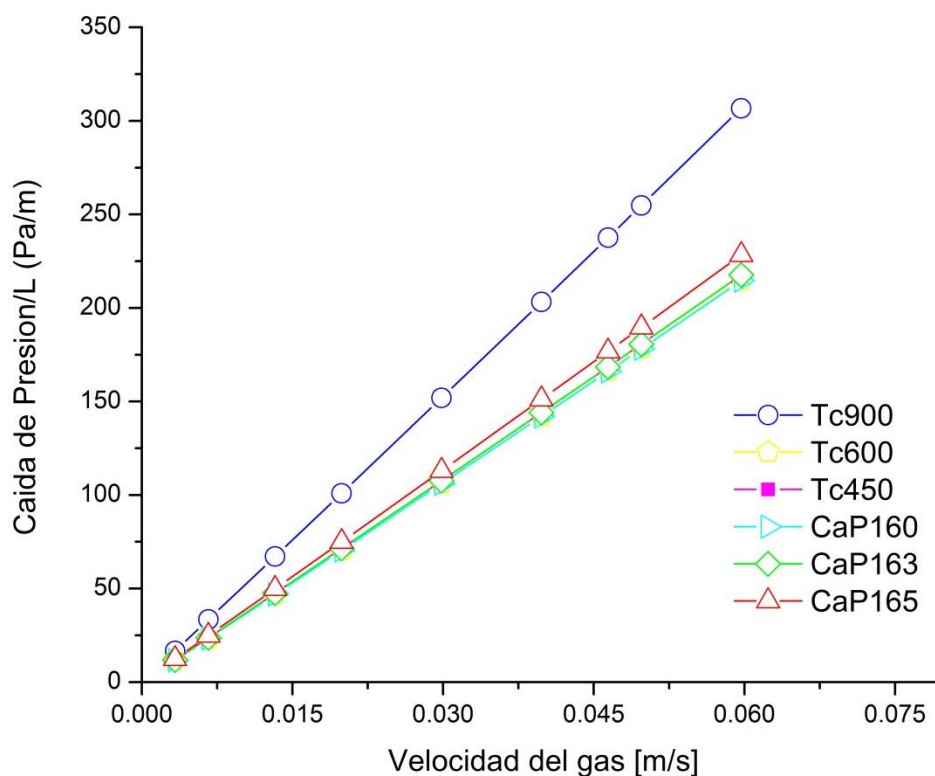


Figura 25. Caídas de presión en función de la velocidad del gas para los diferentes reactores empacados

En general las caídas de presión obtenidas para los diferentes reactores aunque no son altas, se puede observar que aumentan linealmente con la velocidad del gas, y según los resultados anteriores, las mejores selectividades se encuentran a altas velocidades, por consiguiente este es un factor a tener en cuenta en un posible escalamiento.

4.5. Estudio cinético

El eje central del estudio cinético radica en el mecanismo propuesto; posteriormente se deben obtener una serie de variantes que serán comparadas con los datos experimentales para seleccionar el que mejor los represente. Si ninguna variante aplica significa que es necesario replantear el mecanismo. Como se explicó anteriormente el mecanismo actual no aplica para nuestro caso. Por consiguiente, del trabajo realizado por Tsuchida y *col.* [43], y basándonos en otros trabajos [55, 56] se propone el siguiente esquema de reacción consecutivo para la deshidrogenación de etanol (E) en acetaldehído, luego una descomposición a etileno (Y) o condensación aldol a 3-hidroibutanol (C), posterior deshidratación a 2-butenal (D) y finalmente la hidrogenación para obtener n-butanol (B):

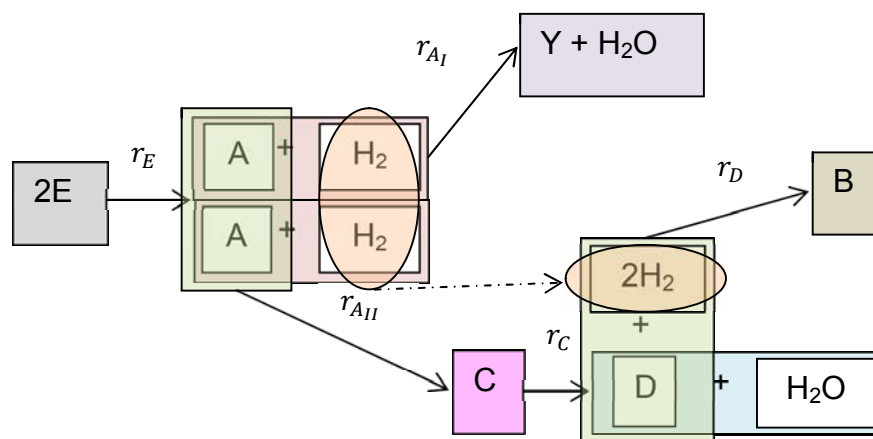


Figura 26. Esquema del mecanismo de reacción para la síntesis de n-butanol a partir de etanol.

En la Figura 25, el etanol (E) reacciona para producir acetaldehído (A) e hidrógeno; una molécula de acetaldehído reacciona con el hidrógeno para producir etileno (Y) y agua; por otro lado, dos moléculas de acetaldehído reaccionan en una condensación para producir 3-hidroibutanol (C); el 3-hidroibutanol pierde una molécula de agua y se convierte en 2-butenal (D), que finalmente toma dos moléculas de hidrógeno y se obtiene n-butanol (B).

Este proceso se lleva a cabo en dos tipos de sitios activos: ácidos (*I*) y básicos (*σ*). Es muy importante establecer cómo se efectúa la adsorción de las diferentes moléculas en la superficie de la HAP para postular las diferentes variantes.

Tsuchida y colaboradores [43] proponen un mecanismo con el cual se explica la transformación del etanol sobre sitios ácidos y básicos de la HAP principalmente hacia n-butanol; además, un aspecto importante de destacar, es que en el caso de HAP con comportamiento ácido (bajas relaciones molares de Ca/P~1,50) favorece la síntesis de etileno por deshidratación [43]; como complemento del mecanismo propuesto por Tsuchida y *col.*, proponemos adicionar esta etapa de reacción al mecanismo, que se convierte en una posible ruta de la reacción, la cual es representada por la velocidad de reacción r_{A_I} en la Figura 26.

Esto debido a que los resultados experimentales muestran cierta tendencia a la formación de este componente (etileno). Otro tema muy importante para tener en cuenta es la forma como se lleva a cabo la adsorción. Por medio de una adsorción disociativa de una molécula de etanol se obtiene un etóxido intermedio adsorbido en un sitio ácido de Lewis y un hidrógeno como protón en sitio básico de Brönsted; el etóxido es entonces disociado a acetaldehído intermedio adsorbido en un sitio ácido de Lewis y de nuevo otro hidrógeno como hidruro en sitio ácido de Lewis; esta etapa es representada por la velocidad de reacción r_E :

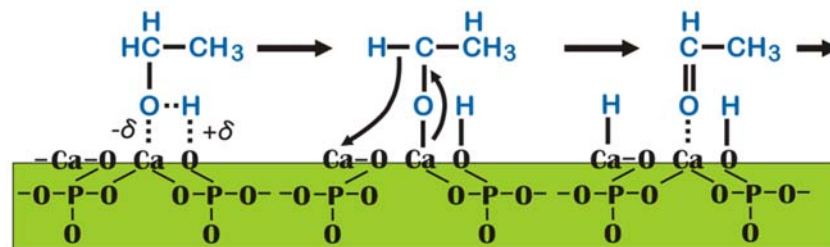


Figura 27. Formación de acetaldehído por adsorción disociativa consecutiva.

En la siguiente etapa la ruta sintética puede tomar dos caminos dependiendo de las propiedades del catalizador: si la HAP posee en su mayoría propiedades ácidas, la ruta se dirige hacia la formación de etileno, donde el acetaldehído pierde una molécula de agua:

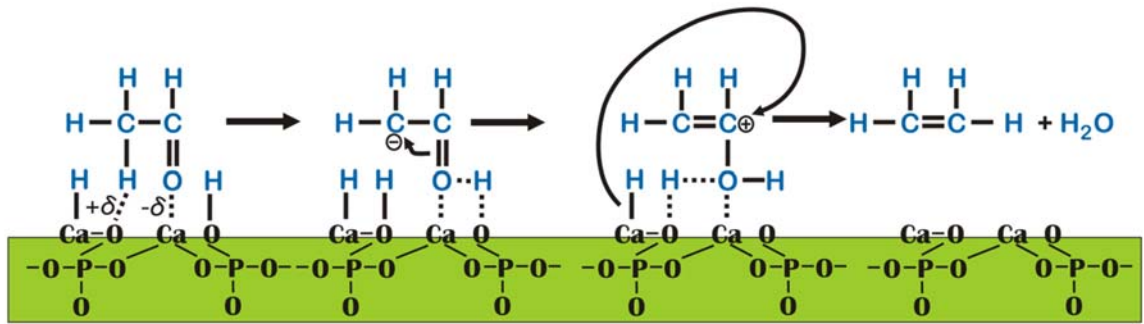


Figura 28. Formación de etileno por deshidratación de acetaldehído.

Pero si la HAP posee gran proporción de sitios básicos, el acetaldehído se descompone en un enolato, carbanión intermedio, el cual reacciona con una molécula de acetaldehído (condensación aldol) para producir el aldehído 3-hidroxiбутanal:

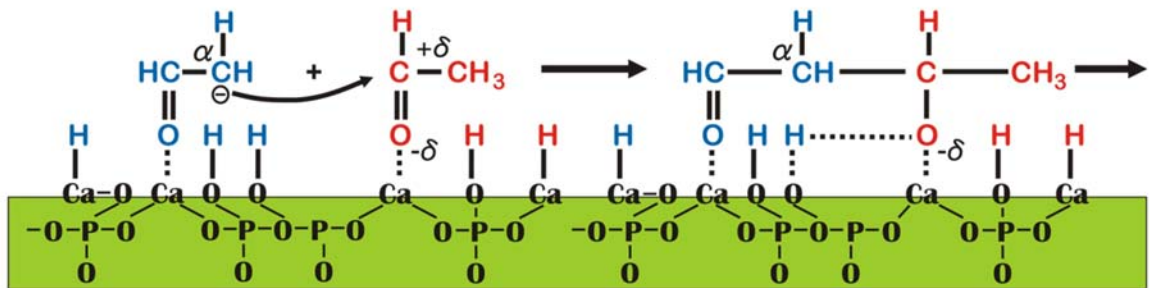


Figura 29. Formación de 3-hidroxiбутanal por una condensación aldol.

Luego, por pérdida de una molécula de agua del 3-hidroxiбутanal se obtiene el aldehído insaturado 2-butenal:

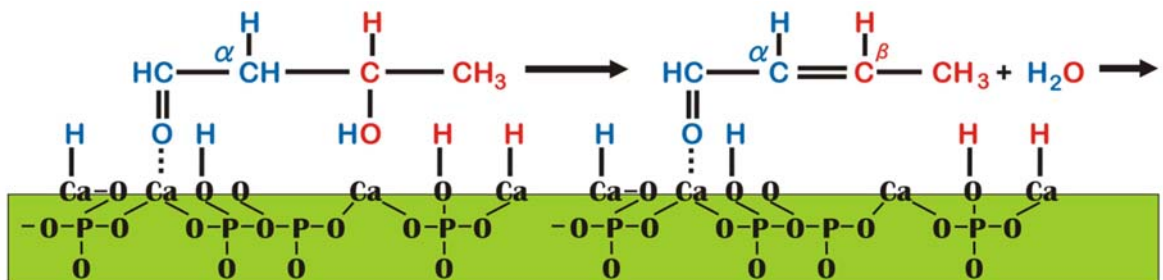


Figura 30. Formación del aldehído insaturado 2-butenal por deshidratación de 3-hidroxiбутanal

Finalmente se lleva a cabo una hidrogenación del aldehído insaturado para obtener el alcohol n-butanol:

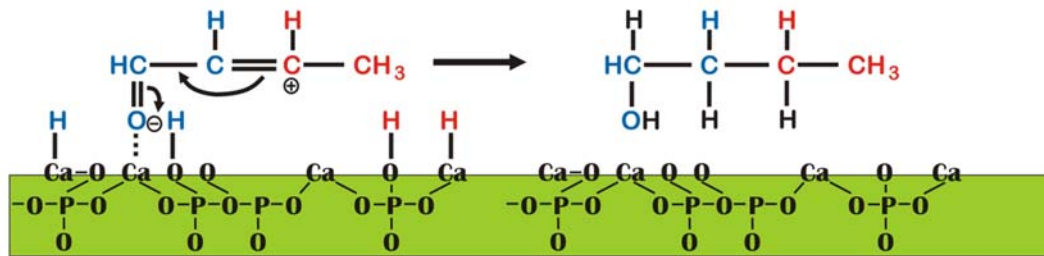


Figura 31. Formación de n-butanol por hidrogenación de 2-butenal

En las Figuras 27-31 se puede apreciar que cada paso de adsorción requiere de características propias de la naturaleza ácida o básica del sitio. De esta manera, átomos de hidrógeno pueden adsorberse tanto en sitios ácidos o básicos, pero tanto su carga como la de la molécula de donde proviene no es la misma.

4.5.1. Planteamiento de los modelos cinéticos

Para determinar las velocidades de reacción (r_i) nos basamos en el modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, basados en el esquema expuesto anteriormente. Es importante aclarar que con este tipo de enfoque es necesario conocer el estado de equilibrio de las reacciones para determinar la(s) dirección(es) de las reacciones.

En el caso de condiciones normales de temperatura y presión, en general las reacciones de deshidratación y deshidrogenación se encuentran lejos del equilibrio, es decir, se puede considerar la reacción en una sola dirección (a la derecha) [57]. En el caso particular de nuestro sistema de reacción, esta se lleva a cabo a temperaturas entre 350 y 450°C, luego es necesario analizar las entalpías de reacción; allí encontramos que a estas condiciones las reacciones consideradas son favorables [58].

En el caso de la deshidratación de la molécula del aldehído 3-hidroxi butanal, es necesario suponerla cerca del equilibrio debido al gran tamaño de la molécula, razón por la cual se puede re-adsorber [57]. Finalmente se obtienen las siguientes etapas de reacción:

I. Deshidrogenación de etanol (r_E)

Se lleva a cabo de forma molecular. E es etanol, H hidrógeno, E^\bullet es un radical de etanol y A es acetaldehído:

a1	$E + l \rightleftharpoons El$	$r_{a1} = K_1 p_E C_l - K_{-1} C_{El}$
a2	$El + \sigma \rightleftharpoons E \bullet l + H\sigma$	$r_{a2} = K_2 C_{El} C_\sigma - K_{-2} C_{E \bullet l} C_{H\sigma}$
a3	$E \bullet l + l \rightleftharpoons Al + Hl$	$r_{a3} = K_3 C_{E \bullet l} C_l - K_{-3} C_{Al} C_{Hl}$
a4	$Hl + H\sigma \rightleftharpoons H_2 + l + \sigma$	$r_{a4} = K_4 C_{H\sigma} C_{Hl} - K_{-4} p_{H_2} C_\sigma C_l$
a5	$Al \rightleftharpoons A + l$	$r_{a5} = K_5 C_{Al} - K_{-5} p_A C_l$

II. Deshidratación del acetaldehído (r_{A_I})

El etileno (Y) se forma de manera no adsorbida; es necesario la incorporación de dos átomos de hidrógeno adsorbidos tanto en sitios ácidos como básicos:

a1	$A + l \rightleftharpoons Al$	$r_{a1} = K_1 p_A C_l - K_{-1} C_{A,l}$
a2	$Al + \sigma \rightleftharpoons A \bullet l + H\sigma$	$r_{a2} = K_2 C_{A,l} C_\sigma - K_{-2} C_{A \bullet l} C_{H,\sigma}$
a3	$H_2 + l + \sigma \rightleftharpoons Hl + H\sigma$	$r_{a3} = K_3 p_{H_2} C_\sigma C_l - K_{-3} C_{H,\sigma} C_{H,l}$
a4	$A \bullet l + 2H\sigma + Hl \rightarrow Y + H_2O_l + 2\sigma + 2l$	$r_{a4} = K_4 C_{A \bullet l} C_{H,\sigma}^2 C_{H,l}$
a5	$H_2O_l \rightleftharpoons H_2O + l$	$r_{a5} = K_5 C_{H_2O,l} - K_{-5} p_{H_2O} C_l$

III. Condensación aldol ($r_{A_{II}}$)

Para la formación del aldol (C) o 3-hidroxiбутanal se pueden hacer dos consideraciones:

a) Formación del aldol sin intermediario

a1	$A + l \rightleftharpoons Al$	$r_{a1} = K_1 p_A C_l - K_{-1} C_{A,l}$
a2	$Al + \sigma \rightleftharpoons A \bullet l + H\sigma$	$r_{a2} = K_2 C_{A,l} C_\sigma - K_{-2} C_{A \bullet l} C_{H,\sigma}$
a3	$Al + A \bullet l + H\sigma \rightleftharpoons Cl + \sigma + l$	$r_{a3} = K_3 C_{A,l} C_{A \bullet l} C_{H,\sigma} - K_{-3} C_{C,l} C_l C_\sigma$
a4	$Cl \rightleftharpoons C + l$	$r_{a5} = K_5 C_{C,l} - K_{-5} p_C C_l$

b) Con intermediario

b1	$A + l \rightleftharpoons Al$	$r_{a1} = K_1 p_A C_l - K_{-1} C_{A,l}$
b2	$Al + \sigma \rightleftharpoons A \bullet l + H\sigma$	$r_{a2} = K_2 C_{A,l} C_\sigma - K_{-2} C_{A \bullet l} C_{H,\sigma}$
b3	$Al + A \bullet l \rightleftharpoons C \bullet l + l$	$r_{a3} = K_3 C_{A,l} C_{A \bullet l} - K_{-3} C_{C \bullet l} C_l$
b4	$C \bullet l + H\sigma \rightleftharpoons Cl + \sigma$	$r_{a4} = K_4 C_{C \bullet l} C_{H,\sigma} - K_{-4} C_{C,l} C_\sigma$
b5	$Cl \rightleftharpoons C + l$	$r_{a5} = K_5 C_{C,l} - K_{-5} p_C C_l$

IV. Deshidratación del aldol (r_C)

La formación de la molécula de 2-butenal (D) también se puede llevar a cabo sin formación de un intermediario

a1	$C + l \rightleftharpoons Cl$	$r_{a1} = K_1 p_C C_l - K_{-1} C_{Cl}$
a2	$Cl \rightleftharpoons Dl + H_2O$	$r_{a2} = K_2 C_{Cl} - K_{-2} C_{Dl} p_{H_2O}$
a3	$Dl \rightleftharpoons D + l$	$r_{a3} = K_3 C_{Dl} - K_{-3} p_D C_l$

V. Hidrogenación del aldehído insaturado (r_D)

También se pueden considerar dos formas:

a) Hidrogenación molecular: recombinación de hidrógeno en fase vapor

a1	$D + l \rightleftharpoons Dl$	$r_{a1} = K_1 p_D C_l - K_{-1} C_{D,l}$
a2	$H_2 + 2l \rightleftharpoons 2Hl$	$r_{a2} = K_2 p_{H_2} C_l^2 - K_{-2} C_{H,l}^2$
a3	$H_2 + 2\sigma \rightleftharpoons 2H\sigma$	$r_{a3} = K_3 p_{H_2} C_\sigma^2 - K_{-3} C_{H\sigma}^2$
a4	$Dl + 2Hl + 2H\sigma \rightleftharpoons Bl + 2l + 2\sigma$	$r_{a4} = K_4 C_{D,l} C_{H,l}^2 C_{H\sigma}^2 - K_{-4} C_{B,l} C_l^2 C_\sigma^2$
a5	$Bl \rightleftharpoons B + l$	$r_{a5} = K_5 C_{B,l} - K_{-5} p_B C_l$

b) Hidrogenación molecular: Recombinación de hidrógeno en superficie

b1	$D + l \rightleftharpoons Dl$	$r_{b1} = K_1 p_D C_l - K_{-1} C_{D,l}$
b2	$H_2 + l \rightleftharpoons H_2l$	$r_{b2} = K_2 p_{H_2} C_l - K_{-2} C_{H_2,l}$
b3	$H_2l + l \rightleftharpoons 2Hl$	$r_{b3} = K_3 C_{H_2,l} C_l - K_{-3} C_{H,l}^2$
b4	$H_2 + 2\sigma \rightleftharpoons 2H\sigma$	$r_{b4} = K_5 p_{H_2} C_\sigma^2 - K_{-5} C_{H,\sigma}^2$
b5	$Dl + 2Hl + 2H\sigma \rightleftharpoons Bl + 2l + 2\sigma$	$r_{b5} = K_6 C_{D,l} C_{H,l}^2 C_{H,\sigma}^2 - K_{-6} C_{B,l} C_l^2 C_\sigma^2$
b6	$Bl \rightleftharpoons B + l$	$r_{b6} = K_7 C_{B,l} - K_{-7} p_B C_l$

Ahora es necesario determinar las especies adsorbidas en la superficie del catalizador. Para determinar cuáles especies son posiblemente adsorbidas en los sitios activos, es importante analizar su aporte (presión parcial) en la velocidad de reacción (ej. Con incrementos en la presión parcial de la especie i , ver el efecto en la velocidad de reacción) [59].

Para la mayoría de productos, obtenidos con concentraciones muy bajas, es obvio que su efecto es prácticamente nulo en la cinética de reacción. En la Tabla 14 se observan las velocidades experimentales para los principales productos de reacción con variación de las presiones parciales. Estas velocidades se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$R_i = \frac{x_i}{W/F_{E_0}}$$

Tabla 14. Velocidades de reacción experimentales en [mol/g_{cat} · min] para una temperatura de reacción de 400 °C

$F_{E_0} \times 10^{-7}$ [mol/min]	2.03	2.63	3.28	4.59	5.57	6.55	7.54	8.52	9.17	Desv. Stand.
Etanol	-46.87	-54.43	-70.42	-62.98	-57.50	-95.58	-88.04	-86.43	-88.25	17.75
Acetaldehído	13.47	16.00	17.00	8.61	14.98	14.92	15.50	14.68	17.88	2.66
Etileno	5.48	6.26	6.64	5.69	8.44	7.30	9.17	8.94	10.44	1.73
2-butenal	0.07	0.07	0.08	0.02	0.04	0.06	0.04	0.03	0.05	0.02
n-butanol	0.54	1.48	1.57	6.59	4.66	7.89	9.51	12.98	13.00	4.79
Agua	2.83	2.83	5.41	6.83	3.79	10.56	9.14	9.06	8.03	2.92
Hidrógeno	17.68	15.86	27.04	21.44	17.52	32.02	26.19	23.14	23.31	5.23

La columna de la desviación estándar nos sirve como medida de la variación de las velocidades de reacción. De esta manera, observamos que con diferentes velocidades de flujo la contribución del 2-butenal en la velocidad de reacción además de ser muy baja, varía poco con los cambios de velocidad de flujo, y por consiguiente este componente no se debe tener en cuenta en las especies adsorbidas [59]. Finalmente obtenemos la concentración de especies adsorbidas totales:

Sitios totales ácidos:

$$C_{t_a} = C_{E,l} + C_{A,l} + C_{H_2,l} + C_{H_2O,l} + C_{B,l} + C_{Y,l}$$

Ecuación 10

Sitios totales básicos:

$$C_{t_b} = C_{E,\sigma} + C_{A,\sigma} + C_{H_2O,\sigma} + C_{B,\sigma} + C_{Y,\sigma}$$

Ecuación 11

Primero que todo es necesario establecer las constantes de adsorción, reacción (ambas K_i) y desorción (K'_i). Para el caso de reacciones de desorción se suele utilizar la constante equivalente de adsorción:

$$K_i = 1/K'_i$$

Ecuación 12

Posteriormente, es necesario suponer un paso de reacción como controlante. Aunque el 75% de los casos es la reacción superficial el paso controlante [60], es necesario probar todas las variantes. El procedimiento se lleva a cabo de la siguiente manera: primero se debe asumir una reacción como etapa controlante (como por ejemplo la adsorción de etanol, a1):

$$r_{a1} = K_1 p_E C_l - K_{-1} C_{El}$$

Seguidamente se asume la aproximación de estado estable y por consiguiente las demás reacciones, diferentes a la controlante, se aproximan al equilibrio:

$$K_2 C_{El} C_\sigma - K_{-2} C_{E\bullet l} C_{H\sigma} = 0$$

$$K_3 C_{E\bullet l} C_l - K_{-3} C_{Al} C_{Hl} = 0$$

$$K_4 C_{H\sigma} C_{Hl} - K_{-4} p_{H_2} C_\sigma C_l = 0$$

$$K_5 C_{Al} - K_{-5} p_A C_l = 0$$

Luego introducimos las constantes de adsorción a partir de las de equilibrio, y las de desorción a partir de la definición de la Ecuación 12:

$$K_{E,l} C_{El} C_\sigma = C_{E\bullet l} C_{H\sigma}$$

$$K_{A,l} C_{E\bullet l} C_l = C_{Al} C_{Hl}$$

$$K_{H_2,l} C_{H\sigma} C_{Hl} = p_{H_2} C_\sigma C_l$$

$$K'_{C,l} C_{Al} = K_{-5} p_A C_l \text{ ó } C_{Al} = K_{C,l} p_A C_l$$

De estas relaciones podemos despejar las concentraciones de las especies adsorbidas, para ser introducidas en la reacción controlante y en las Ecuaciones 10 y 11, para las concentraciones totales; en este caso no es necesario determinar la concentración total en sitios básicos, pues la reacción controlante queda en función únicamente de la concentración total de sitios ácidos:

$$r_E = \frac{k_{a1}C_{t,l} \left(p_E - \frac{K_{A,l}p_A p_{H_2}}{K_{E,l}K_{a2,\sigma}K_{a3,l}K_{H_2,l}} \right)}{1 + \frac{K_{A,l}p_A p_{H_2}}{K_{a2,\sigma}K_{a3,l}K_{H_2,l}} + K_{A,l}p_A + K_{H_2,l}p_{H_2} + K_{H_2O,l}p_{H_2O} + K_{B,l}p_B + K_{Y,l}p_Y}$$

Este procedimiento se repite con todas las posibles reacciones como pasos controlantes y así se obtienen las 32 variantes posibles (ver anexo D).

Finalmente, con la estimación de parámetros y la discriminación de variantes, se pretende tener una etapa controlante por cada paso de reacción, como se muestra en el esquema de la Figura 32. Dicho conjunto de variantes representa el modelo cinético:

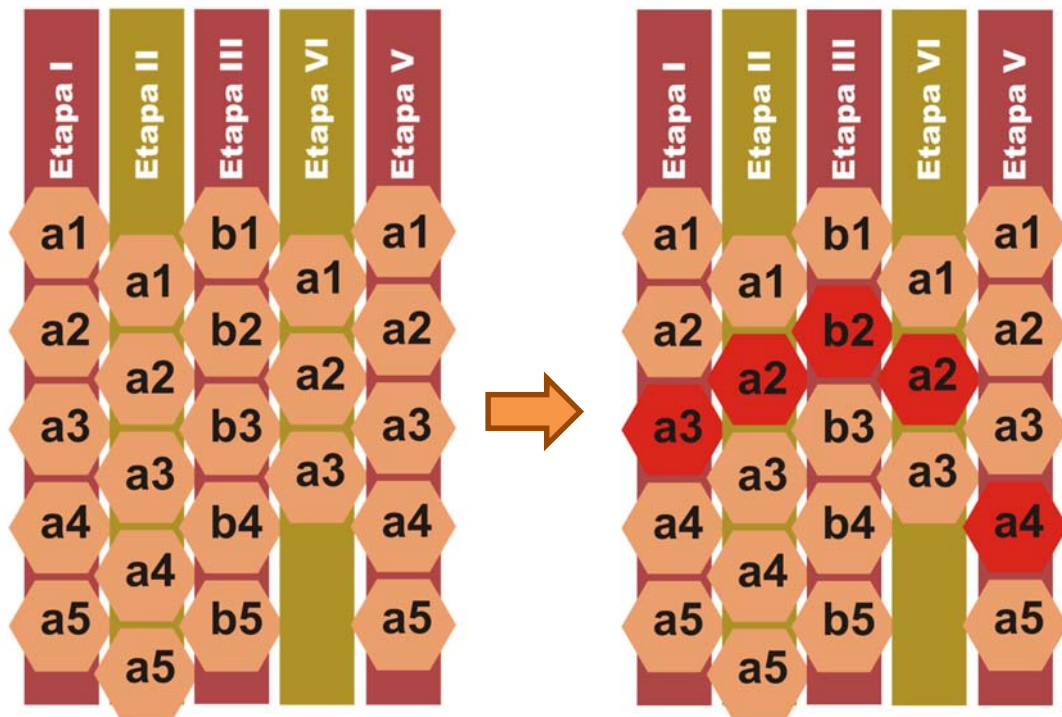


Figura 32. Esquema de selección de variantes

4.5.2. Experimentos para la cinética

Los experimentos para la determinación de la cinética consisten en realizar variaciones en la cantidad de etanol en la entrada de reactor; por ende cambia también su presión parcial, y posteriormente determinar la distribución del producto de reacción.

Del capítulo anterior se estableció la HAP calcinada a 450°C y sintetizada con una relación molar Ca/P de 1,65 como mejor perfilada para la obtención de n-butanol. Además, se pudo establecer una velocidad espacial óptima de 13921.57 h⁻¹ para este catalizador.

Con estas variables fijadas, el diseño de los experimentos para el análisis cinético, consta de tomar como variables independientes la presión parcial de entrada de etanol y la temperatura de reacción; como variable de salida se tiene la composición del producto de reacción (conversión, selectividad, rendimiento, etc.). Para el diseño de los experimentos, el proceso consiste en realizar 3 experimentos para cada temperatura de reacción con 9 variaciones en la entrada de etanol, como se muestra en la Figura 33:

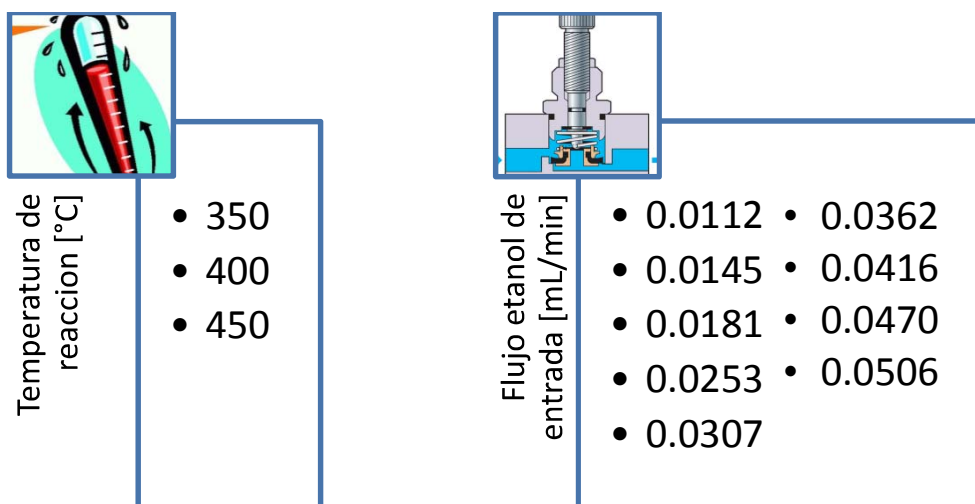


Figura 33. Experimentos para el estudio cinético

En las Tablas 15 y 16 se muestran las presiones parciales y las velocidades de reacción experimentales para diferentes especies a una temperatura de 400°C. Los resultados experimentales para las demás temperaturas se muestran en el Anexo E:

Tabla 15. Presiones parciales experimentales para los principales productos de reacción obtenidos a una temperatura de reacción de 400°C

Presiones parciales [bar]							
Exp	Etanol	Acetaldehído	Etileno	2-butenal	n-butanol	Agua	Hidrógeno
1	0.090403	0.179385	0.072959	0.000916	0.007174	0.336491	0.235402
2	0.166431	0.176316	0.068919	0.000812	0.016265	0.278226	0.174725
3	0.125660	0.133124	0.052036	0.000613	0.012280	0.378425	0.211783
4	0.335836	0.049735	0.032856	0.000116	0.038112	0.352913	0.123889
5	0.512140	0.085714	0.048292	0.000213	0.026653	0.193847	0.100235
6	0.305243	0.058887	0.028794	0.000219	0.031126	0.372500	0.126369
7	0.413777	0.057872	0.034223	0.000133	0.035486	0.304989	0.097757
8	0.472616	0.050119	0.030523	0.000112	0.044328	0.276495	0.078992
9	0.509817	0.059245	0.034601	0.000163	0.043080	0.237674	0.077222

Tabla 16. Velocidades de reacción experimentales para los principales productos de reacción obtenidos a una temperatura de reacción de 400°C

Velocidades de formación netas, Ri [kmol/kg.hr]							
Exp	Etanol	Acetaldehído	Etileno	2-butenal	n-butanol	Agua	Hidrógeno
1	-2.76E-03	9.05E-04	3.68E-04	4.62E-06	3.62E-05	1.70E-03	1.19E-03
2	-3.30E-03	9.19E-04	3.59E-04	4.23E-06	8.48E-05	1.45E-03	9.11E-04
3	-4.22E-03	1.03E-03	4.01E-04	4.72E-06	9.46E-05	2.92E-03	1.63E-03
4	-4.15E-03	4.62E-04	3.05E-04	1.08E-06	3.54E-04	3.28E-03	1.15E-03
5	-3.36E-03	9.13E-04	5.15E-04	2.27E-06	2.84E-04	2.07E-03	1.07E-03
6	-6.31E-03	7.84E-04	3.84E-04	2.92E-06	4.15E-04	4.96E-03	1.68E-03
7	-5.89E-03	8.45E-04	5.00E-04	1.95E-06	5.18E-04	4.45E-03	1.43E-03
8	-5.97E-03	7.98E-04	4.86E-04	1.78E-06	7.06E-04	4.40E-03	1.26E-03
9	-5.87E-03	1.01E-03	5.88E-04	2.76E-06	7.32E-04	4.04E-03	1.31E-03

Graficas típicas de conversión vs espacio-tiempo se muestran en las Figuras 41-43:

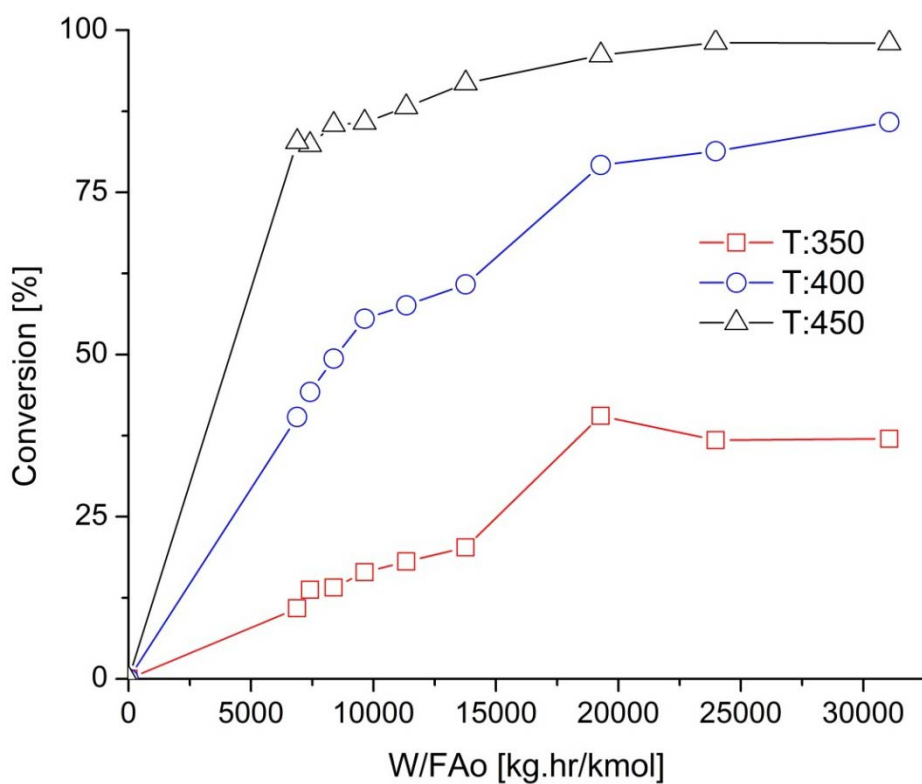


Figura 34. Conversión total etanol sobre HAP a presión atmosférica y varias temperaturas

En la Figura 34 podemos observar, como era de esperarse, que a mayor sea la temperatura de reacción, mayor conversión de etanol, al igual que al aumento del espacio tiempo. Por otro lado, en el caso de temperatura de reacción 400°C, la distribución de conversión de etanol hacia los productos principales se observa en la Figura 42:

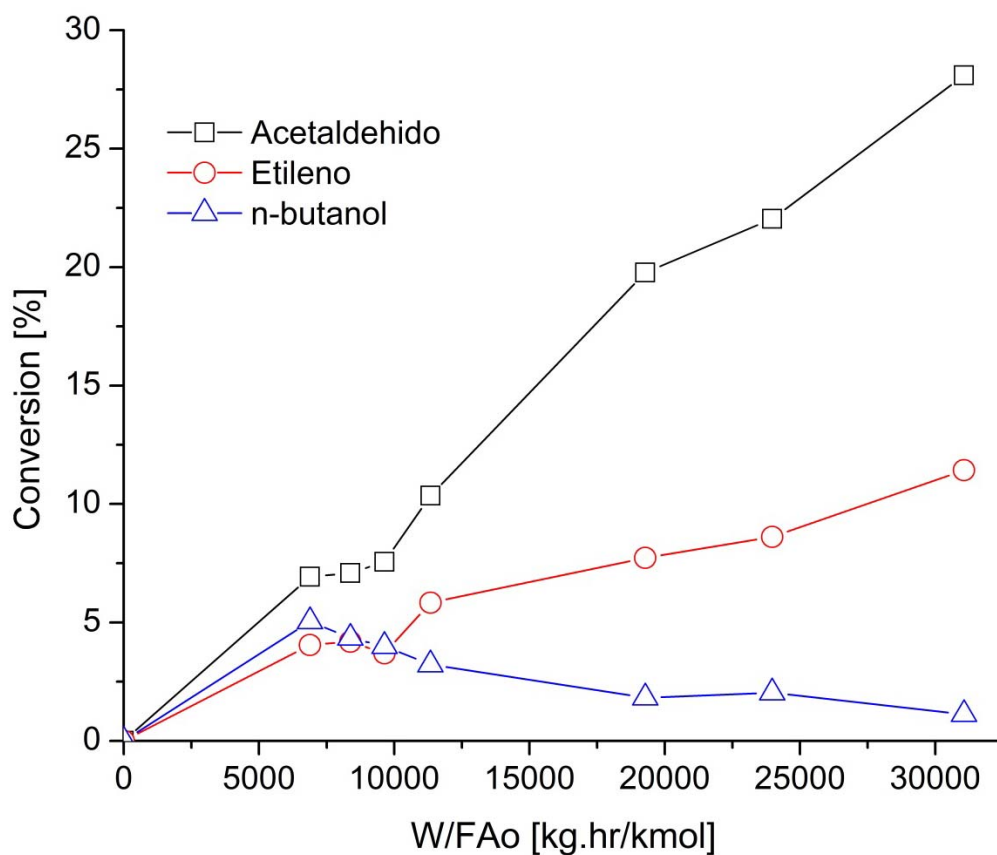


Figura 35. Conversión de etanol hacia los productos principales de reacción a 400°C y presión atmosférica.

De la Figura 35 es claro que con estas condiciones de reacción el etanol se convierte más hacia acetaldehído, respecto a los otros dos principales productos de reacción. Además, solo a valores por debajo de 10000 kg.hr/kmol la conversión es mayor hacia n-butanol que a etileno. Para determinar la influencia en la conversión hacia n-butanol, el cual es nuestro producto de interés, en la Figura 43 se muestra la conversión hacia n-butanol a diferentes temperaturas:

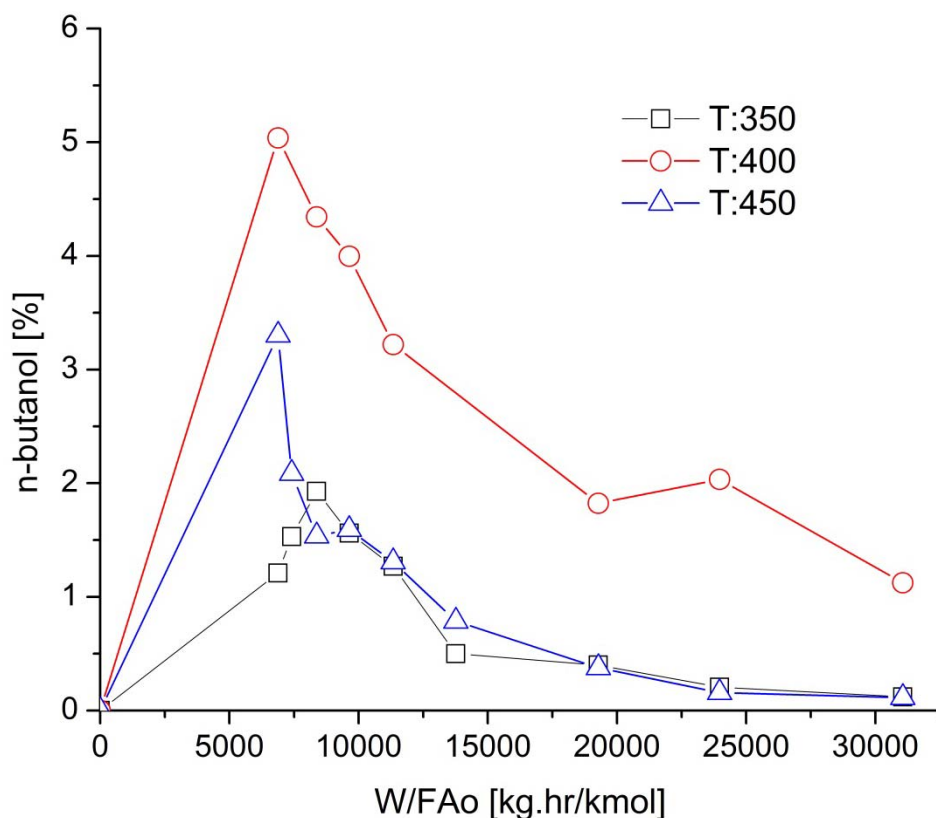


Figura 36. Conversión de etanol hacia n-Butanol sobre HAP a presión atmosférica y diferentes temperaturas de reacción.

Se puede observar que la mayor conversión de etanol hacia n-butanol se logra a una temperatura de reacción de 400°C y un espacio tiempo correspondiente a 7000 kg.hr/kmol, aproximadamente.

4.5.3. Estimación de parámetros y discriminación de modelos

De acuerdo al esquema de la Figura 26, las velocidades netas de formación están dadas como se muestra en la Tabla 17. Las variantes obtenidas anteriormente (Anexo D) corresponden a las r_i de la misma tabla, mientras que las velocidades netas medidas experimentalmente R_i , corresponden a los mostrados en la Tabla 16, para el caso de 400°C de temperatura de reacción.

Tabla 17. Velocidades de formación netas en función de las velocidades por etapa

Componente	Velocidad de reacción neta
Etanol	$R_E = -r_E$
Acetaldehído	$R_A = r_E - r_{A_I} - 2r_{A_{II}}$
Etileno	$R_Y = -r_{A_I}$
2-butanal	$R_D = r_C - r_D$
n-butanol	$R_B = r_D$

El proceso matemático consiste en probar todas las variantes obtenidas (Anexo D) en las ecuaciones de la Tabla 17, y observar las que menor error tengan de acuerdo a los valores experimentales R_i . De manera global, el proceso consiste en realizar la estimación de parámetros para todas las variantes y determinar su error respecto a los datos experimentales. Posteriormente se debe realizar la discriminación de modelos, que no es más que la selección de la variante de cada etapa con menor error respecto a los datos experimentales. El algoritmo de solución se muestra en el esquema de la Figura 37.

La estimación de los parámetros consiste en la minimización de la siguiente función objetivo:

$$S(\theta) = \sum_{h=1}^v \sum_{k=1}^v \sigma^{hk} \sum_{i=1}^n (R_{ih} - r_{ih})(R_{ik} - r_{ik}) \xrightarrow{\theta} Min$$

Ecuación 13

Donde σ^{hk} representa los elementos de la inversa de la matriz covarianza de error, la cual se determina a partir de los experimentos realizados, n representa el número de experimentos, θ representa los parámetros de cada variante y v es el número de respuestas o variables observadas en cada experimento, que en nuestro caso equivalen a las cinco velocidades de reacción.

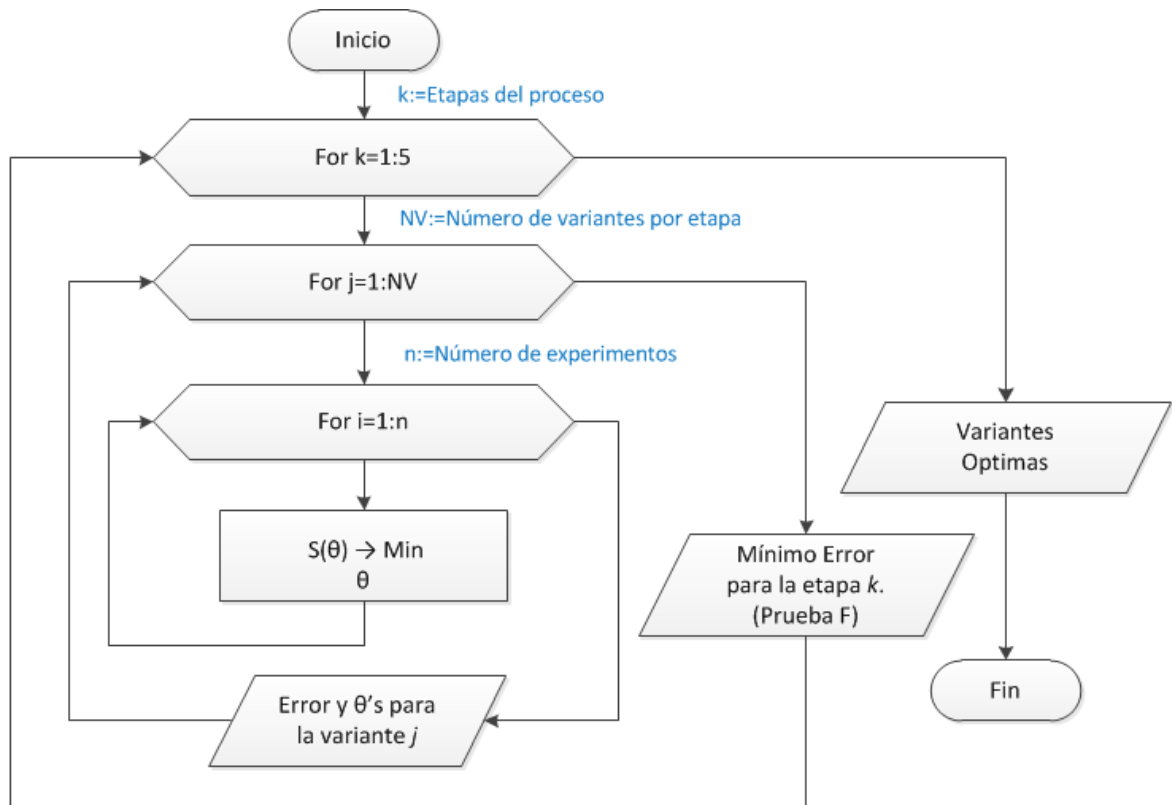


Figura 37. Esquema global del algoritmo de estimación de parámetros y discriminación de modelos

Para determinar la estimación de la matriz de covarianza de errores experimentales se tiene:

$$\sigma^{hk} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n_e} (R_{ih} - \bar{R}_{ih})(R_{ik} - \bar{R}_{ik})}{n_e - 1} \right]$$

Ecuación 14

Donde \bar{R}_h representa el valor promedio de la respuesta h sobre el número de experimentos repetidos n_e .

Con el fin de realizar la discriminación entre variantes, es posible determinar el error puro experimental, puesto que todos los experimentos fueron realizados por triplicado (cada medición se hizo tres veces con las mismas condiciones) y por consiguiente es posible determinar la suficiencia del modelo por una prueba F:

$$F_{suficiencia} = \frac{\frac{\text{suma de los cuadrados de la falta de ajuste}}{nv - p - \sum_{i=1}^{s=r} (n_s - 1)v}}{\frac{\text{suma de los cuadrados del error puro}}{\sum_{i=1}^{s=r} (n_s - 1)v}}$$

Ecuación 15

Donde el valor calculado de $F_{suficiencia}$ excede un porcentaje α tabulado correspondiente a la distribución F, con grados de libertad de $nv - p - \sum_{i=1}^{s=r} (n_s - 1)v$ y $\sum_{i=1}^{s=r} (n_s - 1)v$, así que existe la probabilidad $\alpha - 1$ de que la variante sea inadecuada y por ende rechazada. n_s es el número experimentos repetidos y p es el número de parámetros.

Además es necesario determinar la significancia de la regresión global. Para ello definimos la prueba F de la siguiente manera:

$$F_{Regresion} = \frac{\sum_{h=1}^{h=v} \sum_{k=1}^{k=v} \sigma^{hk} \sum_{i=1}^{i=n} \hat{R}_{ih} \hat{R}_{ik} / p}{\sum_{h=1}^{h=v} \sum_{k=1}^{k=v} \sigma^{hk} \sum_{i=1}^{i=n} (R_{ih} - \hat{R}_{ih})(R_{ik} - \hat{R}_{ik}) / (nv - p)}$$

Ecuación 16

La regresión es considerada significativa cuando el valor de $F_{Regresion}$ excede el valor de alfa tabulado de distribución F, para $(p, nv - p)$ grados de libertad. Entre las variantes rivales, la que tenga mayor valor de $F_{Regresion}$ es considerada la mejor. Sin embargo, los parámetros deben satisfacer las leyes fisicoquímicas que se mencionan más adelante.

Las rutas posibles para encontrar la solución dependen de las reacciones fijadas como pasos controlantes en cada etapa de reacción. En este orden de ideas se tiene en total 5940 rutas posibles:

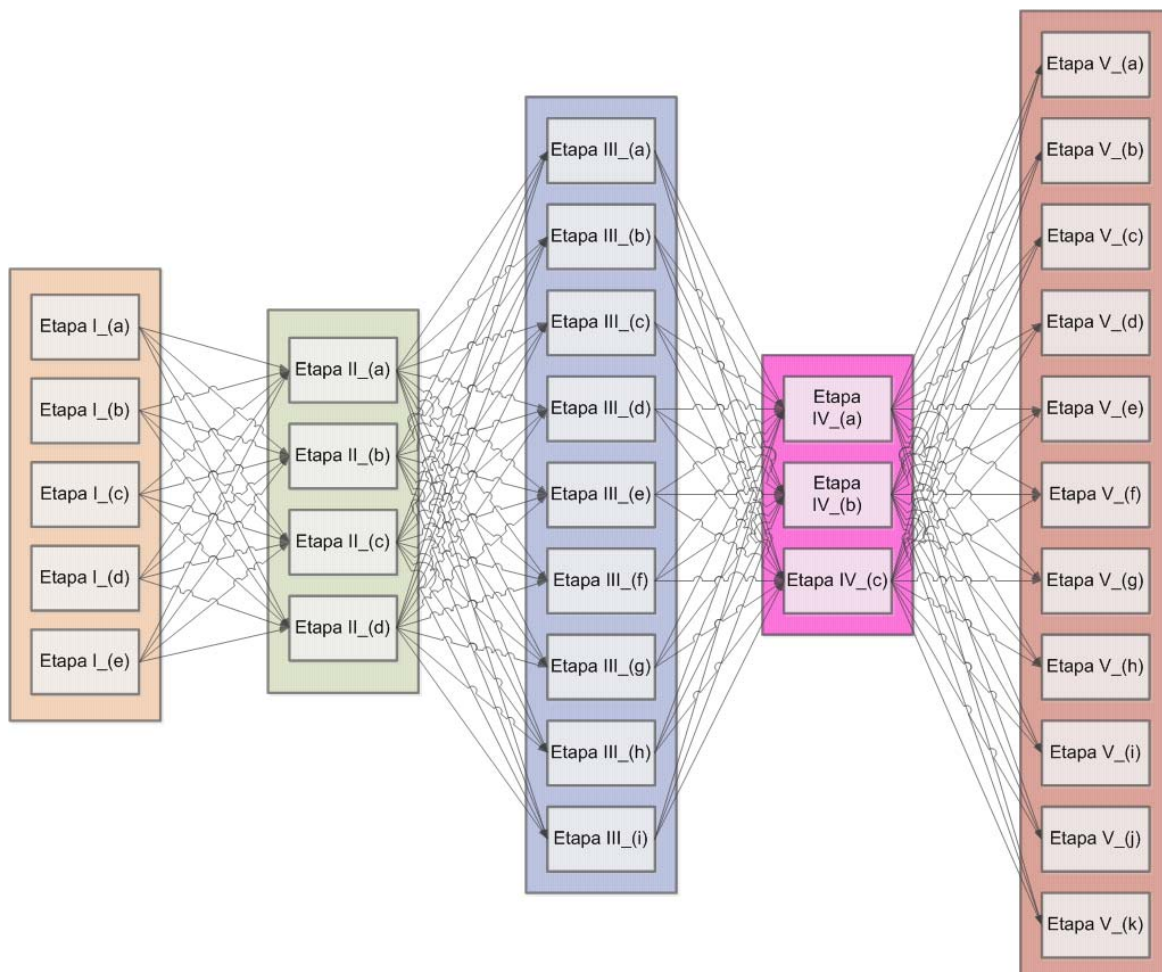


Figura 38. Rutas de reacción posible de acuerdo al paso limitante de cada etapa de reacción

Típicamente se encuentra que los pasos posibles de cada etapa de reacción se adjudican a las reacciones químicas y muy poco, en las etapas de adsorción y desorción [59, 60, 61, 62, 63, 64]. En este orden de ideas, si se tiene en cuenta solo las reacciones químicas en cada etapa de reacción como paso controlante, en número de posibilidades se reduce a 40, lo que corresponde al primer conjunto de rutas posibles por probar.

En la Figura 39 se observa el esquema de estas rutas, teniendo en cuenta que cada que representa el paso de reacción se le adjudica el número de la variante según se almacenaron en el sistema e computo:

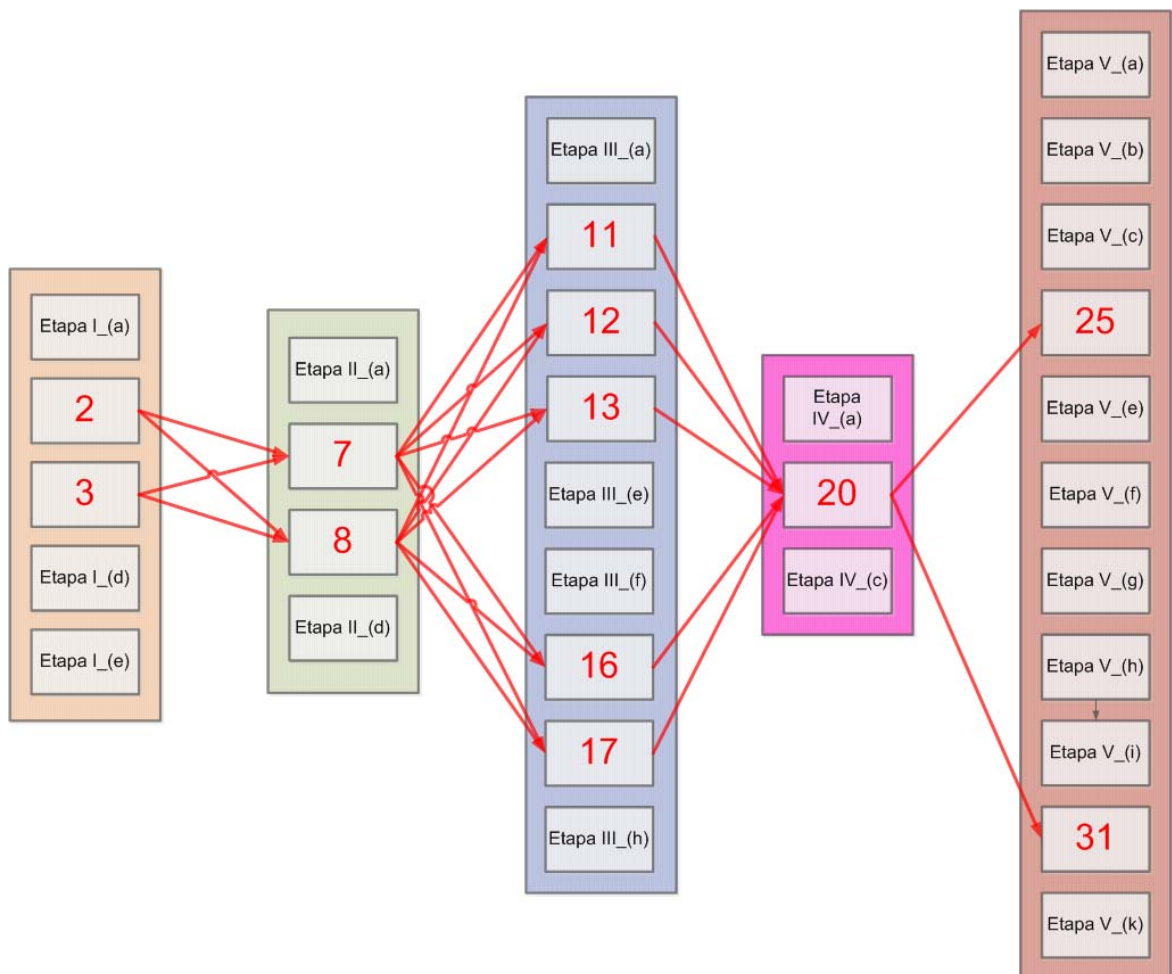


Figura 39. Rutas posibles para cuando el paso controlante de cada etapa es la reacción(es) química(s)

Si llegado el caso no se obtiene una buena respuesta en este conjunto de rutas, es necesario probar en el siguiente conjunto el cual tiene en cuenta las pasos adsorción/desorción.

4.5.3.1. Dependencia de las constantes de velocidad y absorción con la temperatura

La velocidad de reacción depende de la temperatura por medio de su coeficiente o constante de velocidad. Esta relación está descrita por Arrhenius de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A_0$$

Ecuación 17

De donde se tiene que T es la temperatura en kelvin, R es la constante de los gases (8,314 kJ/kmol.K), E_a es la energía de activación en kJ/kmol y A_0 representa una constante denominada factor de frecuencia. Al graficar $\ln k$ versus $1/T$ se obtienen una línea recta con pendiente E_a/R . De esta manera, es posible realizar la siguiente re-parametrización para obtener los parámetros de energía de activación y factor de frecuencia:

$$k_{i,s} = A^\# \exp \left[-\frac{E_a}{R_{gas}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right]$$

Ecuación 18

Donde T_m es la temperatura media de los experimentos (673 K), el subíndice i indica el componente y s representa el sitio activo.

Este mismo enfoque anterior aplica para el caso de las constantes de equilibrio de absorción, donde por medio de la ecuación de van't Hoff y con el fin de obtener la ecuación para la re-parametrización se tiene:

$$K_{i,s} = A^\# \exp \left[-\frac{\Delta H_a^0}{R_{gas}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right]$$

Ecuación 19

En la Ecuación 19, $(-\Delta H_a^0)$ representa el calor de absorción en kJ/kmol.

4.5.3.2. Herramienta para la optimización

La herramienta usada tanto para la estimación de parámetros como para la discriminación entre las variantes está basada en el algoritmo mostrado en la Figura 46:

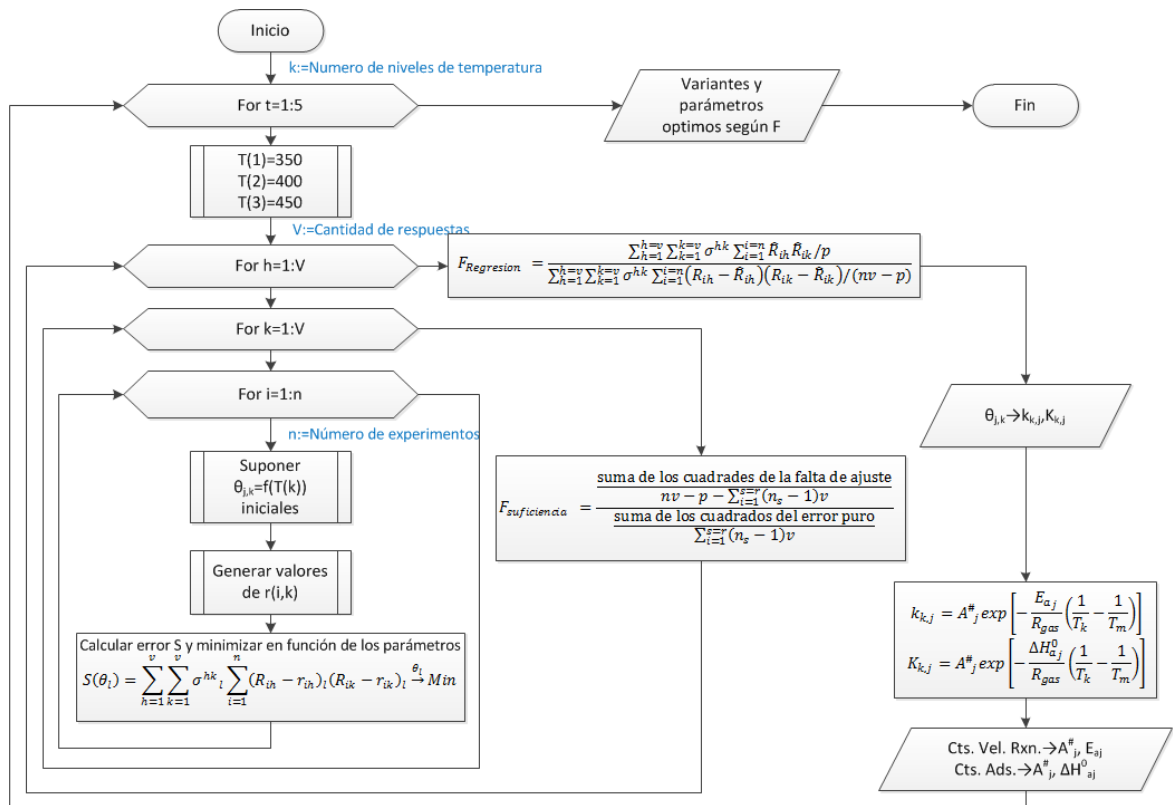


Figura 40. Algoritmo para la estimación de parámetros y discriminación de variantes

El proceso enseñado en la Figura 40 consiste en la minimización del error mostrado en la Ecuación 13 para cada variante, partiendo de valores de los parámetros supuestos inicialmente de manera aleatoria, para luego ser optimizados mediante la herramienta *fminsearch* del software *Matlab*. Este proceso es asemejado a un híbrido con algoritmo genético, procedimiento ya trabajado anteriormente [65, 66, 67].

Esta herramienta se basa en la minimización multidimensional no lineal sin restricciones (Nelder-Mead) que partiendo de un valor inicial y con el uso del método simplex busca la solución del menor valor para la función a minimizar, en este caso, el error de la función multi-objetivo [68].

Estos valores iniciales aleatorios son generados en múltiples ocasiones, con el fin de finalmente escoger el de mejor desempeño, teniendo en cuenta grandes regiones de búsqueda, característica innata de un modelo aleatorio. Este

procedimiento se debe repetir tanta veces como temperaturas de reacción experimentales se probaron en el laboratorio. Además, se debe repetir para cada etapa de reacción teniendo en cuenta sus respectivas variantes por etapa.

En cuanto a la discriminación entre variantes, esta se lleva a cabo mediante una prueba de la F, teniendo en cuenta como base un porcentaje de aceptación, y por ende de rechazo a las que no lo cumplan, establecido en 90%.

Finalmente se determina la significancia con la que se realiza la regresión en forma global, para cada etapa de reacción.

4.5.3.3. Análisis cinético

El resultado de cómputo de las posibles variantes y parámetros se obtiene para cada ruta como función de las pruebas F. Para cada ruta se obtiene el conjunto de parámetros, o sea constantes de velocidad y adsorción, y las correspondientes F para la suficiencia del modelo y para la regresión global, prefiriendo las rutas que presenten un alto valor en la F de regresión y un bajo valor en la F de suficiencia, de acuerdo al planteamiento de esta prueba [60].

La siguiente tabla muestra los valores de estas constantes para cuando la temperatura de reacción experimental fue de 350°C; acá cabe recordar que se debe realizar una regresión por cada temperatura de reacción trabajada con la misma ruta de pasos controlantes por etapa, para posteriormente realizar una nueva regresión, esta vez lineal, y obtener ya sea las energías de formación y factores de frecuencia, en el caso de constantes de velocidad, o entalpías y factores de frecuencia en el caso de constantes de adsorción (Ecuaciones 17-19)

Tabla 18. Constantes de velocidad (k_i) y de adsorción (K_i)

Parámetro	Valor	Unidades	Parámetro	Valor	Unidades
k_e	2.49773×10^1	kmol/(kgcat h)	Kh2ob	9.97027×10^2	bar ⁻¹
k_{AI}	2.44672	kmol/(kgcat h)	Kbb	8.24019×10^2	bar ⁻¹
k_{AII}	1.42200×10^1	kmol/(kgcat h)	Kyb	6.64164×10^2	bar ⁻¹
k_C	4.88045×10^2	kmol/(kgcat h)	Ka2b	8.69072×10^2	bar ⁻¹

k_d	1.39705×10^2	kmol/(kgcat h)	Ka3	5.24730×10^1	bar ⁻¹
K_e	1.98027×10^2	bar ⁻¹	K2a2	1.07823×10^2	bar ⁻¹
K_a	6.34783×10^2	bar ⁻¹	K3a3	9.36966×10^2	bar ⁻¹
K_c	1.09096×10^2	bar ⁻¹	K3a4	4.17274×10^2	bar ⁻¹
K_{h2}	3.32792×10^2	bar ⁻¹	Ka4	9.56529×10^2	bar ⁻¹
K_{h2o}	8.36928×10^2	bar ⁻¹	K4a2	7.18480×10^2	bar ⁻¹
K_b	4.16023×10^2	bar ⁻¹	Kd	1.67381×10^2	bar ⁻¹
K_y	4.69927×10^2	bar ⁻¹	K5a4	4.06117×10^2	bar ⁻¹
K_{eb}	9.05878×10^2	bar ⁻¹	Kh	6.47282×10^1	bar ⁻¹
K_{ab}	3.19981×10^2	bar ⁻¹	Khb	4.40536×10^2	bar ⁻¹

Para las energías de activación, entalpías y factores de frecuencia de cada parámetro se tiene:

Tabla 19. Parámetros principales estimados

Parámetro estimado		
k_e	$A^\#$	10718.4753
	Ea	16.93509505
k_{AI}	$A^\#$	4467.642913
	Ea	8.33907057
k_{AII}	$A^\#$	3724.903957
	Ea	7.80104856
k_C	$A^\#$	8577.599898
	Ea	14.49384467
k_D	$A^\#$	2333.141257
	Ea	5.8993077
$K_{e,a}$	$A^\#$	-1999.67023
	ΔH	5.071810999
$K_{a,a}$	$A^\#$	-5078.567287
	ΔH	8.34776472
$K_{h2,a}$	$A^\#$	-3337.583595

	ΔH	7.361852239
$K_{h2o,a}$	$A^\#$	-4741.74558
	ΔH	9.506896217
$K_{b,a}$	$A^\#$	-2301.016288
	ΔH	5.929653837

4.5.3.4. Validación de las constantes de absorción

Además de que las constantes de equilibrio de adsorción (K_i) deben obedecer la ley de dependencia de temperatura de Vant Hoff, mientras que las constantes de velocidad deben obedecer a la dependencia de temperatura de la ley de Arrhenius, existen también limitaciones para las entalpías y entropías de adsorción de la siguiente manera [60]:

Si la adsorción es exotérmica, la entalpia de adsorción debe satisfacer:

$$E_a > 0$$

$$-\Delta H_a^0 > 0$$

En nuestro caso estas dos condiciones fueron implantadas en el código como restricciones, por consiguiente, como se puede observar en la Tabla 19, se cumple con estos criterios fisicoquímicos establecidos.

Finalmente la prueba F para la suficiencia del modelo arrojó un valor de 0,35465, mientras que para la regresión 14530.73064, con un intervalo de confianza del 90%, trabajando con 17 grados de libertad por falta de ajuste y 10 grados de libertad en el error puro, debido a los triplicados experimentales.

4.5.3.5. Modelo final

El modelo finalmente obtenido consta de las siguientes velocidades de reacción consecutivas que representan cada etapa de reacción planteada, con los parámetros dados en el Anexo G, para un rango de temperaturas que va desde los 350 hasta los 450 ° C. De acuerdo a las constantes de velocidad y las energías de activación, se pudo establecer que las etapas II y III, donde el acetaldehído es transformado a etileno en la primera etapa, y convertido en un intermedio en la segunda, son las etapas críticas del proceso.

Además, mediante el estudio se pudo establecer que las diferentes etapas del proceso se llevan a cabo sobre sitios tanto ácidos como básicos dispuestos en la hidroxiapatita, y que dependiendo de los requerimientos de la reacción, existe una relación de estos sitios que favorece la reacción.

En cuanto a la adsorción/desorción de hidrogeno se pudo establecer, mediante el mecanismo de paso controlante, que este se lleva a cabo de forma recombinación en fase vapor

$$r_E = \frac{k_{a2} C_{t,l} C_{t,\sigma} \left(K_{E,l} p_E - \frac{K_{A,l} p_A p_{H_2}}{K_{a2,\sigma} K_{a3,l} K_{a4,l}} \right)}{\left(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y \right) \left(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y \right)}$$

$$r_{A_I} = \frac{k_{2a2} C_{t,l} C_{t,\sigma} K_{A,l} p_A}{\left(1 + K_{E,l} p_E + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{A,l} p_A + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y \right) \left(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y \right)}$$

$$r_{A_I} = \frac{k_{2a2} C_{t,l} C_{t,\sigma} K_{A,l} p_A}{\left(1 + K_{E,l} p_E + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{A,l} p_A + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y \right) \left(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y \right)}$$

$$r_C = \frac{k_{4a2} C_{t,l} \left(K_C p_C - \frac{K_{D,l} p_D p_{H_2O}}{K_{4a2}} \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$$

$$r_D = \frac{k_{5a4} C_{t,l}^3 C_{t,\sigma}^2 \left(K_D K_{H,l} K_{H,\sigma} p_{H_2}^2 p_D - \frac{K_{B,l} p_B}{K_{5a4}} \right)}{\left(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y \right)^3 \left(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y \right)^2}$$

5. CONCLUSIONES

El método de síntesis y sus parámetros modificados permiten obtener HAP's con diferentes características catalíticas debidas principalmente a la naturaleza acida y/o básica de su sitios activos y su fuerza química, además de la estructura cristalina o amorfa, lo cual fue corroborado mediante las técnicas FT-IR y TPD-NH₃, donde se evidenció la presencia de tres tipos de sitios ácidos, los cuales fueron atribuidos a la fuerza acida del HPO₄²⁻ y los dos tipos de Ca²⁺, y la presencia de sitios básicos atribuidos a los grupos fosfato e hidroxilo.

Cuando las características catalíticas de la HAP favorecen la formación de n-butanol y se obtiene con selectividades cercanas al 50% a una conversión del 30% y a una velocidad espacial del gas de 14000 h⁻¹; en el caso contrario la ruta sintética conduce a la formación de etileno, debido principalmente a la acidez y cristalinidad del catalizador.

El mecanismo de adsorción/desorción de hidrógeno que representa los datos experimentales, es el de recombinación en fase vapor, el cual fue establecido mediante el uso del paso controlante.

Las etapas de deshidratación del acetaldehído y condensación aldol son las críticas del proceso puesto que presentan una constante de velocidad mucho más baja que las otras partes del proceso, es decir, la velocidad global del proceso se rige por la velocidad de estas dos etapas.

Se logró realizar la regresión de los datos experimentales para ajustar los parámetros del modelo mediante una técnica de generación aleatoria de valores iniciales y posterior optimización de la función de error establecida, con intervalos de confianza del 90%.

6. RECOMENDACIONES

Realizar una prueba de análisis químico con el fin de determinar el porcentaje de las fases presentes en la estructura del polvo obtenido en la síntesis de la hidroxiapatita.

Aplicar un modelo de diseño secuencial de experimentos, siempre y cuando se cuente con los equipos necesarios para tal fin, con el objetivo de optimizar los experimentos enfocados tanto en la obtención de los parámetros como en la discriminación de modelos posibles.

Más número de experimentos con el fin de lograr mayor intervalo de confianza en los parámetros estimados.

AGRADECIMIENTOS

El autor y sus directores agradecen principalmente al Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural (MARD) y a la Universidad Industrial de Santander por patrocinar y permitir el desarrollo de esta investigación. Además al Laboratorio de Investigación en Química Sostenible (LiQS), al Laboratorio de Análisis Químico, al laboratorio de Procesos y a las demás personas y entidades que de una u otra manera colaboraron con el desarrollo del proyecto. Infinitas gracias!

REFERENCIAS

- [1] Giovanni Sorda, Martin Banse, and Claudia Kemfert. An overview of biofuel policies across the world. *Energ. Policy*, 38(11):6977–6988, November 2010.
- [2] Ayhan Demirbas. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Appl. Energ.*, 86(1):S108–S117, November 2009.
- [3] Fedebiocombustibles. Cifras informativas del sector biocombustibles: Etanol anhidro de caña. Estadísticas, Federación Nacional de Biocombustibles de Colombiana, Septiembre 2011.
- [4] Dale Turner, Hongming Xu, Roger F. Cracknell, Vinod Natarajan, and Xiangdong Chen. Combustion performance of bio-ethanol at various blend ratios in a gasoline direct injection engine. *Fuel*, 90(5):1999–2006, may 2011.
- [5] M. Al-Hasan. Effect of ethanol–unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission. *Energ. Convers. Manage.*, 44(9):1547–1561, June 2003.
- [6] Fikret Yüksel and Bedri Yüksel. The use of ethanol–gasoline blend as a fuel in an si engine. *Renew. Energ.*, 29(7):1181–1191, June 2004.
- [7] M. Bahattin Celik. Experimental determination of suitable ethanol–gasoline blend rate at high compression ratio for gasoline engine. *Appl. Therm. Eng.*, 28(5-6):396–404, April 2008.
- [8] Ron Cascone. Biobutanol – a replacement for bioethanol? *Chem. Eng. Prog.*, pages S4–S9, August 2008.
- [9] Office of Pollution Prevention and Toxics. Chemical summary for 1-butanol. Summary EPA 749-F-94-007a, US Environmental Protection Agency, August 1994.
- [10] Department of Scientific & Industrial Research. Technology in indian butanol industry. Technology Status Reports 107, Ministry of Science & Technology, India, August 1993.

- [11] Chao Jin, Mingfa Yao, Haifeng Liu, Chia fon F. Lee, and Jing Ji. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 15(8):4080–4106, October 2011.
- [12] Process Evaluation Research Planning Program. Oxo alcohols. Abstract 01/02-8, Nexant Inc., April 2003.
- [13] Matthias Beller, Boy Cornils, Carl D. Frohning, and Christian W. Kohlpaintner. Progress in hydroformylation and carbonylation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 104(1):17–85, December 1995.
- [14] Ferenc Ungváry. Application of transition metals in hydroformylation: Annual survey covering the year 2006. *Coord. Chem. Rev.*, 251(15-16):2087–2102, August 2007.
- [15] Klaus Weissermel and Hans-Jürgen Arpe. *Química orgánica industrial*. Editorial Reverté SA., primera edición, 1981.
- [16] Harold A. Wittcoff, Bryan G. Reuben, and Jeffrey S. Plotkin. *Industrial organic chemicals*. John Wiley & Sons, Inc., second edition, 2004.
- [17] Peter Dürre. Fermentative production butanol—academic perspective. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 22(3):331–336, June 2011.
- [18] Edward M. Green. Fermentative production of butanol—the industrial perspective. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 22(3):337–343, June 2011.
- [19] Verónica García, Johanna Päckilä, Heikki Ojamo, Esa Muurinen, and Riitta L. Keiski. Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency? *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 15(2):964–980, February 2011.
- [20] Peter H. Pfromm, Vincent Amanor-Boadu, Richard Nelson, Praveen Vadlani, and Ronald Madl. Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or clostridium acetobutylicum. *Biomass Bioenerg.*, 24(4):515–524, April 2010.
- [21] S. Veibel and J. I. Nielsen. On the mechanism of the guerbet reaction. *Tetrahedron*, 23(4):1723–1733, October 1967.

- [22] Juben N. Chheda and James A. Dumesic. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catal. Today*, 123(1-4):59–70, May 2007.
- [23] A.S. Ndou, N. Plint, and N.J. Coville. Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts. *Appl. Catal., A*, 251(2):337–345, September 2003.
- [24] C. Yang and Z.Y. Meng. Bimolecular condensation of ethanol to 1-butanol catalyzed by alkali cation zeolites. *J. Catal.*, 142(1):37–44, October 1993.
- [25] Takashi Tsuchida and Shuji Sakuma. Method of synthesizing higher-molecular alcohol, December 2011.
- [26] Sabine Both, Gerog Fleg, Erich Reuter, Frank Bartschik, and Bernhard Gutshe. Method for producing guerbet alcohols, September 2003.
- [27] Norman D Scott. Condensation of alcohols, June 1935.
- [28] Norman D Scott. Condensation of alcohols, January 1939.
- [29] Robert E. Miller and George E. Bennett. Manufacture of alcohols by guerbet condensation, September 1956.
- [30] Martin W. Farrar and Webster Groves. Alcohol manufacture, February 1961.
- [31] Gianfranco Pregaglia, Guglielmo Gregorio, and Francesco Conti. Process for the condensation of primary alcohols, November 1969.
- [32] Roger T. Clark. Vapor-phase conversion of methanol and ethanol to higher linear primary alcohols by heterogeneous catalysis, August 1976.
- [33] Erich Scherf, Hans-Jürgen Letsch, Clemens Schröder, and Albert Thomas Herrmann. Method for producing metal-free guerbet alcohols, July 2002.
- [34] M.M. Doheim, S.A. Hanafy, and G.A. El-Shobaky. Catalytic conversion of ethanol and isopropanol over the $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system doped with Na_2O . *Mater. Lett.*, 55(5):304–311, August 2002.

- [35] Takashi Tsuchida, Shuji Sakuma, Tatsuya Takeguchi, and Wataru Ueda. Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(25):8634–8642, October 2006.
- [36] Takashi Tsuchida, Tetsuya Yoshioka, Shuji Sakuma, Tatsuya Takeguchi, and Wataru Ueda. Synthesis of biogasoline from ethanol over hydroxyapatite catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(5):1443–1452, January 2008.
- [37] Shuhei Ogo, Ayumu Onda, and Kazumichi Yanagisawa. Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts. *Appl. Catal., A*, 402(1-2):188–195, July 2011.
- [38] S. J. Joris and C. H. Amberg. The nature of deficiency in nonstoichiometric hydroxyapatites. i. catalytic activity of calcium and strontium hydroxyapatites. *J. Phys. Chem. US.*, 75(20):3167–3171, September 1971.
- [39] Yasuyuki Matsumura, Hiroyoshi Kanai, and John B. Moffat. Formation of radical oxygen species on hydroxyapatite. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 115(2):L229–L232, January 1997.
- [40] María Vallet-Regi and José María González-Calbet. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Prog. Solid State Chem.*, 32(1-2):1–31, September 2004.
- [41] Kiyotomi Kaneda, Kohki Ebitani, Tomoo Mizugaki, and Kohsuke Mori. Design of high-performance heterogeneous metal catalysts for green and sustainable chemistry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79(7):981–1016, 2006.
- [42] John L. Meyer and Bruce O. Fowler. Lattice defects in nonstoichiometric calcium hydroxylapatites. a chemical approach. *Inorg. Chem.*, 21(8):3029–3035, September 1982.
- [43] Takashi Tsuchida, Jun Kubo, Tetsuya Yoshioka, Shuji Sakuma, Tatsuya Takeguchi, and Wataru Ueda. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by ca/p ratio of catalyst. *J. Catal.*, 259(2):183–189, October 2008.

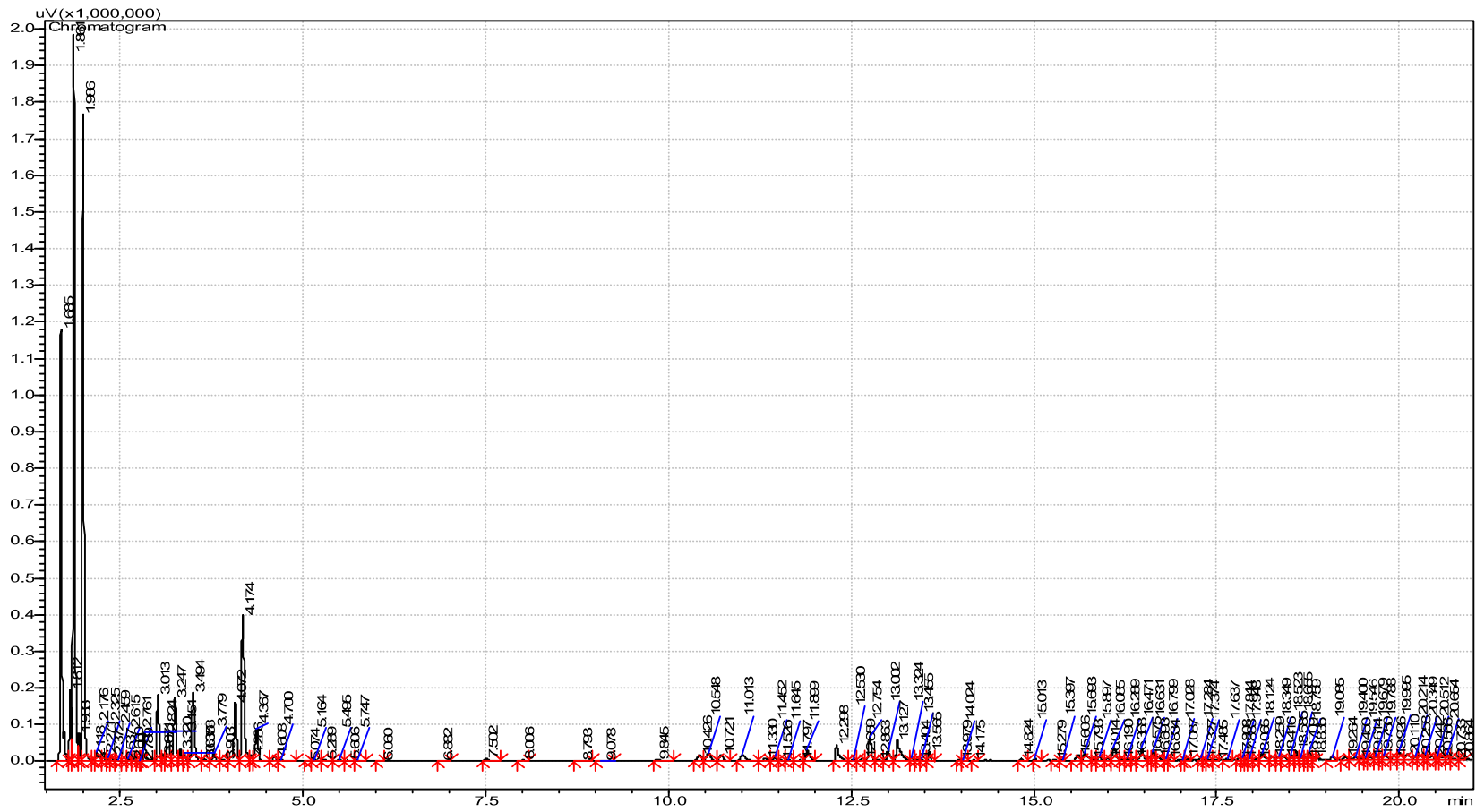
- [44] Alba Luz Amaya García and Martha Beatriz Sarmiento Rondón. Síntesis y caracterización de hidroxiapatitas no estequiométricas por los métodos de precipitación, sol-gel y combustión. Proyecto de grado, Facultad De Ciencias, Escuela De Química, Universidad Industrial De Santander, Bucaramanga, 2009.
- [45] Douglas A. Skoog, F. James Holler, and Timothy A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*. Mc, quinta edición edition, 1992.
- [46] Anna Slosarczyk, Czestawa Paluszkiwicz, Marek Gawlicki, and Zofia Paszkiewicz. The FTIR spectroscopy and qXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different ca/p ratios. *Ceram. Int.*, 23(4):297–304, November 1997.
- [47] R. Kumar, K. H. Prakash, P. Cheang, and K. A. Khor. Temperature driven morphological changes of chemically precipitated hydroxyapatite nanoparticles. *Langmuir*, 20(13):5196–5200, May 2004.
- [48] Jasper K. Khongwar, K.R. Kannan, and G. Buvanewari. Synthesis and characterization of bulk and coatings of hydroxyapatite using methanol precursor. *Mater. Res. Bull.*, 43(2):418–424, February 2008.
- [49] S. J. Joris and C. H. Amberg. The nature of deficiency in nonstoichiometric hydroxyapatites ii. spectroscopic studies of calcium and strontium hydroxyapatites. *J. Phys. Chem. US.*, 75(20):3172–3178, September 1971.
- [50] K. H. Prakash, R. Kumar, C. P. Ooi, P. Cheang, and K. A. Khor. Apparent solubility of hydroxyapatite in aqueous medium and its influence on the morphology of nanocrystallites with precipitatio temperature. *Langmuir*, 22(26):11002–11008, November 2006.
- [51] G . Busca. *The Surface Acidity and Basicity of Solid Oxides and Zeolites*, chapter 9, page 247–318. CRC Press, 2006.
- [52] T. S. Glazneva, N. S. Kotsarenko, and E. A. Paukshtis. Surface acidity and basicity of oxide catalysts: From aqueous suspensions to in situ measurements. *Kinet. Catal.*, 49(6):859–867, November 2008.

- [53] Warren L. McCabe, Julian C. Smith, and Peter Harriot. *Operaciones Unitarias en ingeniería química*. Mc Graw Hill, septima edición edition, 2007.
- [54] David R LIDE. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 84th edition edition, 2004.
- [55] Xian Zhang, Rijie Wang, Xiaoxia Yang, and Fengbao Zhang. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *Microporous Mesoporous Mater.*, 116(1-3):210–215, December 2008.
- [56] Yu Chen, Yulong Wua, Ling Tao, Bin Dai, Mingde Yang, Zhen Chen, and Xiaoyan Zhu. Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified sapo catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.*, 16(5):717–722, September 2010.
- [57] Robert Thornton Morrison and Robert Neilson Boyd. *Química Orgánica*. Pearson, 1998.
- [58] Ira N. Levine. *Fisicoquímica*, volume Volumen 1. Mc Graw Hill, 1996.
- [59] H. Scott Fogler. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Pearson Education Inc., cuarta edición edition, 2008.
- [60] Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff, and Juray De Wilde. *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley & Sons, Inc., 3rd edition, 2011.
- [61] Ignace A. Van Parijs and Gilbert F. Froment. Kinetics of hydrodesulfurization on a $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. 1.kinetics of the hydrogenolysis of thiophene. *Ind. Eng. Chem. Prod. Rd.*, 25(3):431–436, September 1986.
- [62] Gilbert F. Froment, Guy A. Depauw, and Valerie Vanrysselberghe. Kinetic modeling and reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33(12):2975–2988, December 1994.
- [63] Valerie Vanrysselberghe and Gilbert F. Froment. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Reaction network and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(10):3311–3318, October 1996.

- [64] Prasenjeet Ghosh, Arthur T. Andrews, Richard J. Quann, and Thomas R. Halbert. Detailed kinetic model for the hydro-desulfurization of fcc naphtha. *Energy Fuels*, 23(12):5743–5759, November 2009.
- [65] R. Moros, H. Kalies, H.G. Rex3, and St. Schaffarczyk. A genetic algorithm for generating initial parameter estimations for kinetic models of catalytic processes. *Comput. Chem. Eng.*, 20(10):1257–1270, October 1996.
- [66] Tae-Yun Park and Gilbert F. Froment. A hybrid genetic algorithm for the estimation of parameters in detailed kinetic models. *Comput. Chem. Eng.*, 1(15):S103–S110, March 1998.
- [67] Santhoji Katare, Aditya Bhan, James M. Caruthers, W. Nicholas Delgass, and Venkat Venkatasubramanian. A hybrid genetic algorithm for efficient parameter estimation of large kinetic models. *Comput. Chem. Eng.*, 28(15):2569–2581, November 2004.
- [68] JEFFREY C. LAGARIAS, JAMES A. REEDS, MARGARET H. WRIGHT, and PAUL E. WRIGHT. Convergence properties of the nelder-mead simplex method in low dimensions. *SIAM J.of Optimiz.*, 9(1):112–147, November 1998.

ANEXOS

Anexo A. Cromatograma típico de productos de reacción



Anexo B. Productos de reacción

#	Tiempo Ret. [min]	Componente	Formula	PM [g/mol]	Familia
1	1.682	Etileno	C2H4	28.0532	Alquenos
2	1.729	Propeno	C3H6	42.0797	Alquenos
3	1.809	1,3-Butadiene	C4H6	54.0904	Alquenos
4	1.858	Acetaldehído	C2H4O	44.0526	Aldehídos
5	1.930	Éter	C4H10O	74.1216	Éter
6	1.987	Etanol	C2H6O	46.0684	Alcoholes
7	2.112	Etil-Ciclopropano	C5H10	70.1329	Alcanos
8	2.172	Etil-Éter	C4H10O	74.1216	Éter
9	2.204	Iso-propil Alcohol	C3H8O	60.095	Alcoholes
10	2.244	1,3-Pentadieno	C5H8	68.117	Alquenos
11	2.266	2,3-Pentadieno	C5H8	68.117	Alquenos
12	2.321	3-metil-1-Pentene	C6H12	84.1595	Alquenos
13	2.368	1-Propanol	C3H8O	60.095	Alcoholes
14	2.455	1,5-Hexadieno	C6H10	82.1436	Alquenos
15	2.530	3-Buten-2-ol (-E)	C4H8O	72.1057	Alcoholes Insaturados
16	2.602	1-Hexeno	C6H12	84.1595	Alquenos
17	2.655	3-Buten-2-ol	C4H8O	72.1057	Alcoholes Insaturados
18	2.817	Butanal	C4H8O	72.1057	Aldehídos
19	2.871	3-metileno-Pentane	C6H12	84.1595	Alcanos
20	3.007	3-Hexeno	C6H12	84.1595	Alquenos
21	3.066	2-Butanol	C4H10O	74.1216	Alcoholes
22	3.145	2,4-Hexadieno, (E,Z)-	C6H10	82.1436	Alquenos
23	3.241	3-metil-2-Penteno	C6H12	84.1595	Alquenos
24	3.313	1,4-Hexadieno	C6H10	82.1436	Alquenos
25	3.371	4-metil-1,3-Pentadieno	C6H10	82.1436	Alquenos
26	3.487	2-metil-1-Propanol	C4H10O	74.1216	Alcoholes
27	3.616	3-Buten-1-ol	C4H8O	72.1057	Alcoholes Insaturados

28	3.771	1,2-Ciclohexadieno	C6H8	80.13	Alquenos
29	3.895	2,4-Hexadieno, (Z,Z)-	C6H10	82.1436	Alquenos
30	4.011	2-Butenal	C4H6O	70.0898	Aldehídos Insaturados
31	4.064	2,4-Hexadieno, (E,E)-	C6H10	82.1436	Alquenos
32	4.202	1-Butanol	C4H10O	74.1216	Alcoholes
33	4.276	2,4-Hexadieno	C6H10	82.1436	Alquenos
34	4.359	4-Metileno-ciclopenteno	C6H8	80.1277	Alquenos
35	4.597	2-Buten-1-ol, (E)-	C4H8O	72.1057	Alcoholes Insaturados
36	4.675	3-metil-1,3-Pentadieno	C6H10	82.1436	Alquenos
37	5.064	Etenil-Ciclobutano	C6H10	82.1436	Alcanos
38	5.153	2-Buten-1-ol	C4H8O	72.1057	Alcoholes Insaturados
39	5.268	3-Pentanona	C5H10O	86.1323	Cetonas
40	5.484	1-Hepteno	C7H14	98.1861	Alquenos
41	5.592	2-Pentanona	C5H10O	86.1323	Cetonas
42	5.734	1-ethoxy-Butano	C6H14O	102.1748	Alcanos
43	6.245	3-Hepteno	C7H14	98.1861	Alquenos
44	6.822	3-Hepteno, (E)-	C7H14	99.1861	Alquenos
45	7.476	2-Pentanol	C5H12O	88.1482	Alcoholes
46	7.792	1-Butene-3-ethoxy	C6H14O	102.1748	Alquenos
47	7.988	2-metil-2-Propen-1-ol	C4H8O	72.1057	Alcoholes Insaturados
48	8.171	2,2-dimetil-Pentano	C7H16	100.2019	Alcanos
49	8.623	2-metil-1-Butanol	C5H12O	88.1482	Alcoholes
50	8.771	3-metil-1,5-Heptadieno	C8H14	110.1968	Alquenos
51	9.057	2-etil-Butanal	C6H12O	100.1589	Aldehídos Insaturados
52	9.806	1-Penteno	C5H10	70.1329	Alquenos
53	10.406	3-Hexanona	C6H12O	100.1589	Cetonas
54	10.530	3-metilene-Heptano	C8H16	112.2126	Alcanos
55	10.704	1-Octeno	C8H16	112.2126	Alquenos

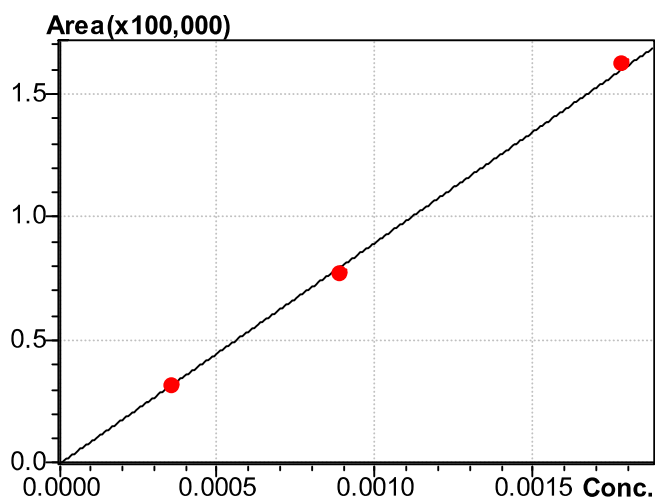
56	10.882	3-metil-3-hepteno	C8H16	112.2126	Alquenos
57	10.999	3-Octene	C8H16	112.2126	Alquenos
58	11.316	3-Hexanol	C6H14O	102.1748	Alcoholes
59	11.439	Hexanal	C6H12O	100.1589	Aldehídos
60	11.513	2-Octene	C8H16	112.2126	Alquenos
61	11.631	3,5-Octadieno	C8H14	110.1968	Alquenos
62	11.784	3-Heptene,3-metil-	C8H16	112.2126	Alquenos
63	11.887	1,3-Trans,5-cis-octatrieno	C8H12	108.1809	Alquenos
64	12.160	2-etil-2-Butenal	C6H10O	98.143	Aldehídos Insaturados
65	12.286	1,2-dimetil-Ciclohexeno	C8H14	110.1968	Alquenos
66	12.520	3-Ciclohepten-1-ona	C7H10O	110.1537	Cetonas Insaturadas
67	12.635	1,3-Octadieno	C8H14	110.1968	Alquenos
68	12.744	Cicloocteno, (E)-	C8H16	112.2126	Alquenos
69	12.849	2-ethoxy-Propano	C5H12O	88.1482	Alcanos
70	12.993	2,4-Octadieno	C8H14	110.1968	Alquenos
71	13.041	2-etil-1-Butanol	C6H14O	102.1748	Alcoholes
72	13.119	4-metil-1,4-Heptadieno	C8H14	110.1968	Alquenos
73	13.317	4-Etilidene Ciclohexano, (E,Z)-	C8H12	108.1809	Alquenos
74	13.397	3-Hexen-1-ol, (E)-	C6H12O	100.1589	Alcoholes Insaturados
75	13.449	Cicloocteno, (Z)-	C8H16	112.2126	Alquenos
76	13.557	2-Octenal	C8H14O	126.1962	Aldehídos
77	13.877	3-Hexen-1-ol, (Z)-	C6H12O	100.1589	Alcoholes Insaturados
78	13.972	4-metil-3-Penten-1-ol	C6H12O	100.1589	Alcoholes Insaturados
79	14.017	2,4-Octadieno	C8H14	110.1968	Alquenos
80	14.166	Etilbenceno	C8H10	106.165	Aromáticos
81	14.538	2-Hexen-1-ol, (E)-	C6H12O	100.1589	Alcoholes Insaturados
82	14.815	2-Hexen-1-ol, (Z)-	C6H12O	100.1589	Alcoholes

					Insaturados
83	15.005	1-Hexanol	C6H14O	102.1748	Alcoholes
84	15.187	2-metil-1-Penteno	C6H12	84.1595	Alquenos
	15.268	1,3-Trans,5-cis-octatrieno	C8H12	108.1809	Alquenos
86	15.393	1,3-Cis,5-cis-octatrieno	C8H12	108.1809	Alquenos
87	15.601	2-Heptanona	C7H14O	114.1855	Cetonas
88	15.689	1-ethoxy Hexano	C8H18O	130.2279	Alcanos
89	15.790	o-Xyleno	C8H10	106.165	Alquenos
90	15.891	Octa-2,4,6-trieno	C8H12	108.1809	Alquenos
91	16.010	1,2-Dimetil-1,4-ciclohexadieno	C8H12	108.1809	Alquenos
92	16.076	Butane, 1-[(2-metil-2-propenil)oxy]	C8H13	109.1809	Alcanos
93	16.185	2,2,3,3-tetrametil-Hexano	C10H22	142.2817	Alcanos
94	16.265	3-etilidene-metil-Ciclopenteno	C8H12	108.1809	Alquenos
95	16.325	3,3-dimetil-1-Butanol	C6H14O	102.1748	Alcoholes
96	16.364	3-Etilideneciclohexeno, (E,Z)-	C8H12	108.1809	Alquenos
97	16.469	3-metil-4-Heptanona	C8H16O	128.212	Cetonas
98	16.611	2,4,6-Octatrieno, (E,E,E)-	C8H12	108.1809	Alquenos
99	16.688	1,3,5,7-Ciclooctatetraeno	C8H8	104.1491	Alquenos
100	16.806	3-etil-2-metil-Heptano	C10H22	142.2817	Alcanos
101	17.078	2-etil-Hexanal	C8H16O	128.212	Aldehídos
102	17.193	4-metil-1-Heptanol	C8H18O	130.2279	Alcoholes
103	17.367	3,3-dimetil-Cyclobutanona	C6H10O	98.143	Cetonas
104	17.483	1-etil-1-metil-Cyclopropano	C6H12	84.1595	Alcanos
105	17.632	3-metil-2-Deceno	C11H22	154.2924	Alquenos
106	17.804	5-metil-2-Hexeno, (E)-	C7H14	98.1861	Alquenos
107	17.836	1-Deceno	C10H20	140.2658	Alquenos
108	17.879	2,6-Dimetil-1,6-heptadieno	C9H16	124.2233	Alquenos
109	17.944	3-metil-Ciclohexeno	C7 H12	96.17018	Alquenos
110	18.06	Octanal	C8H16O	128.212	Aldehídos
111	18.123	1-butyl-Ciclohexeno	C10H18	138.2499	Alquenos
112	18.210	5,5-dimetil-1,3-Ciclopentadiene	C7H10	94.1543	Alquenos

113	18.255	1,3-Nonadieno	C9H16	124.2233	Alquenos
114	18.371	2-etil-1-Hexanol	C8H18O	130.2279	Alcoholes
115	18.520	1,2-dietil-Benzeno	C10H14	134.2182	Aromáticos
116	18.580	1-metil-3-(metiletilideno)- Ciclohexadieno	C10H14	134.2182	Alquenos
117	18.651	3-etil-2,5-dimetil-1,3- Hexadieno	C10H18	138.2499	Alquenos
118	18.706	butil-Benceno	C10H14	134.2182	Aromáticos
119	18.754	3-Decen-2-ol, (Z)-	C10H20O	156.2652	Alcoholes Insaturados
120	18.833	1-metil-2-propil-Benzeno	C10H14	134.2182	Aromáticos
121	18.907	4-Nonanona	C9H18O	142.2386	Cetonas
122	19.080	1-metil-2-(1-metiletil)-Benceno	C10H14	134.2182	Aromáticos
123	19.159	1,4,-Decadien-1-ol, (E,Z)-	C10H18O	154.2493	Alcoholes Insaturados
124	19.258	4-etil-1,2-dimetil-Benceno	C10H14	134.2182	Aromáticos
125	19.389	Ciclooctano	C8H16	112.2126	Alcanos
126	19.447	2-etil-1,3-dimetil-Benceno	C10H14	134.2182	Aromáticos
127	19.572	pentil-Ciclopropano	C8H16	112.2126	Alcanos
128	19.607	(2-metil-1-propenil)-Benceno	C10H12	132.2023	Aromáticos
129	19.692	2-butenil-Benceno	C10H12	132.2023	Aromáticos
130	19.736	1-metil-2-(2-propenil)-Benceno	C10H12	132.2023	Aromáticos
131	19.782	1-Metoximetil-2-metilbenceno	C9H12O	136.089	Aromáticos
132	19.990	2-metil-, 5-Undeceno, (Z)-	C12H24	168.319	Alquenos
133	20.107	3-metileno-Undecano	C12H24	168.319	Alquenos
134	20.208	3-Dodeceno	C12H24	168.319	Alquenos
135	20.254	1-metil-Cycloundeceno	C12H22	166.3031	Alquenos
136	20.345	Ciclododeceno	C10H18	138.2499	Alquenos
137	20.436	Biciclo[6,4,0]dodeca-9,11- dieno	C12H18	162.141	Alquenos

Anexo C. Curvas de calibración

Citral para los aldehídos:



$$Y = aX + b$$

$$a = 8.993458e+007$$

$$b = 0.0$$

$$R^2 = 0.9990070$$

$$R = 0.9995034$$

External Standard

Calib. Curve: Linear

Origin: Force Through

Weight: None

Mean RF : 8.794014e+007

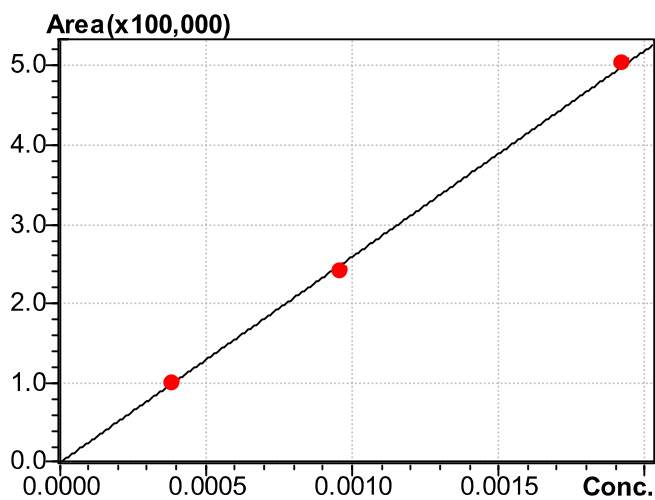
RF SD : 5361365

RF %RSD : 6.096608

Date Processed :

17/12/2011 16:05:43

Carvona para las cetonas:



$$Y = aX + b$$

$$a = 2.601023e+008$$

$$b = 0.0$$

$$R^2 = 0.9991862$$

$$R = 0.9995930$$

External Standard

Calib. Curve: Linear

Origin: Force Through

Weight :None

Mean RF : 2.586368e+008

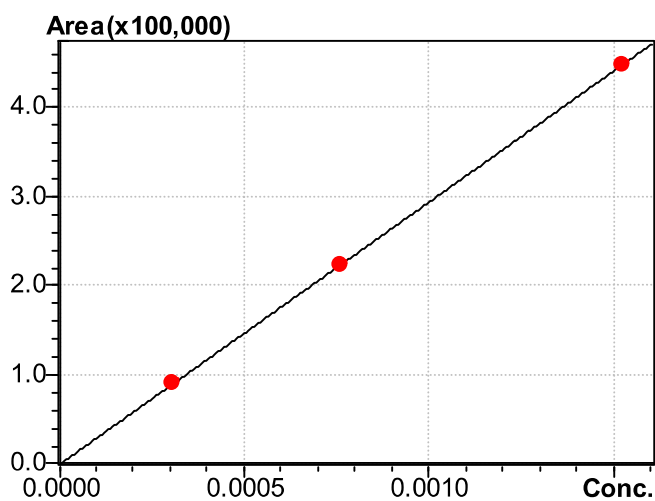
RF SD : 1.295770e+007

RF %RSD : 5.010001

Date Processed :

17/12/2011 16:07:24

n-tetradecano para los alifáticos:

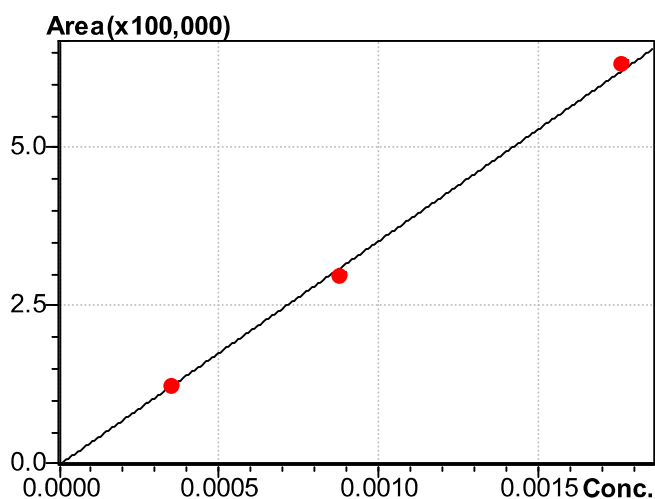


$Y = aX + b$
 $a = 2.94677e+008$
 $b = 0.0$
 $R^2 = 0.9999739$
 $R = 0.9999869$

External Standard
 Calib. Curve: Linear
 Origin: Force Through
 Weight: None

Mean RF : $2.960985e+008$
 RF SD : $1.358225e+007$
 RF %RSD : 4.587071
 Date Processed :
 17/12/2011 16:08:59

Geraniol para los alcoholes:

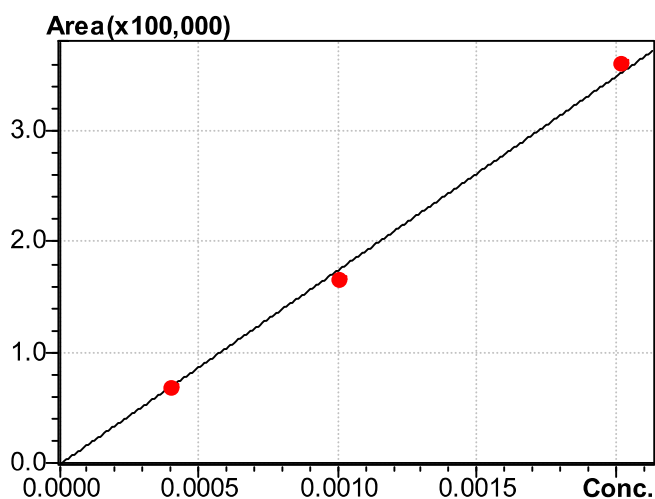


$Y = aX + b$
 $a = 3.539362e+008$
 $b = 0.0$
 $R^2 = 0.9985230$
 $R = 0.9992612$

External Standard
 Calib. Curve: Linear
 Origin: Force Through
 Weight: None

Mean RF : $3.467892e+008$
 RF SD : $1.950228e+007$
 RF %RSD : 5.623670
 Date Processed :
 17/12/2011 16:10:43

Carveol para los aromáticos:

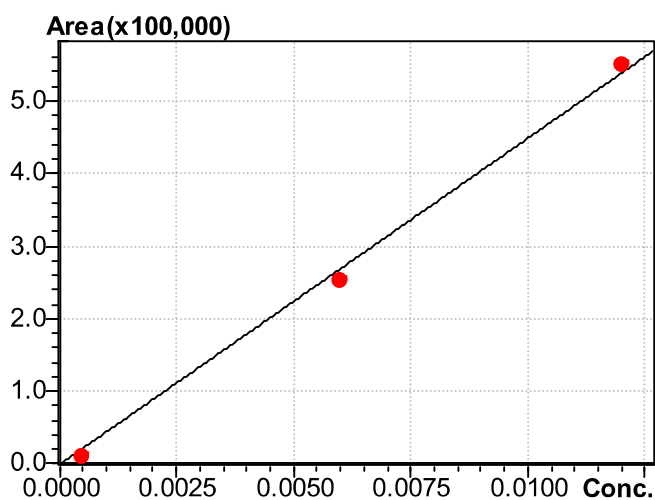


$Y = aX + b$
 $a = 1.746343e+008$
 $b = 0.0$
 $R^2 = 0.9977999$
 $R = 0.9988994$

External Standard
 Calib.Curve: Linear
 Origin: Force Through
 Weight: None

Mean RF : 1.692943e+008
 RF SD : 1.026737e+007
 RF %RSD : 6.064803
 Date Processed : 17/12/2011
 16:11:56

Diethyl-éter o éter etílico para los éteres:

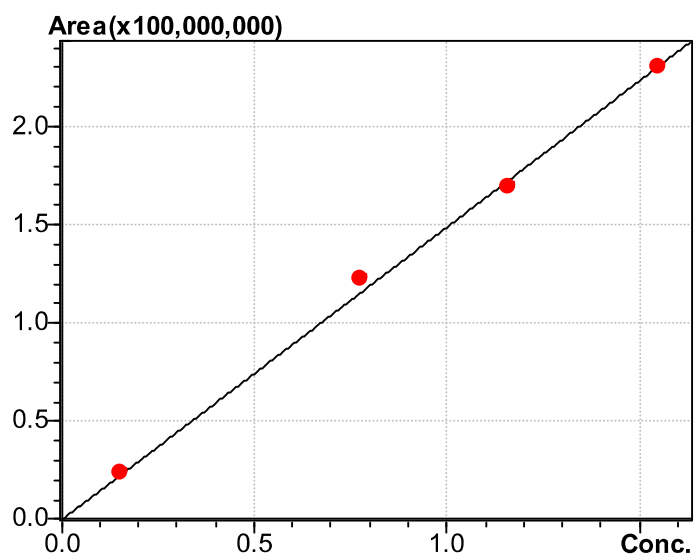


$Y = aX + b$
 $a = 4.494853e+007$
 $b = 0.0$
 $R^2 = 0.9986159$
 $R = 0.9993077$

External Standard
 Calib. Curve: Linear
 Origin: Force Through
 Weight: None

Mean RF : 3.526878e+007
 RF SD : 1.155840e+007
 RF %RSD : 3.77233
 Date Processed :
 17/12/2011 15:53:30

Y finalmente, para el caso del etanol se hizo una calibración aparte debido a que este componente presenta altas concentraciones en algunas corridas:



$Y = aX + b$
 $a = 1.490836e+008$
 $b = 0.0$
 $R^2 = 0.9974622$
 $R = 0.9987303$

External Standard
Calib. Curve: Linear
Origin: Force Through
Weight: None

Mean RF : 1.492822e+008
RF SD : 9604459
RF %RSD : 6.433761
Date Processed :
17/12/2011 21:21:26

Anexo D. Variantes del modelo cinético de reacción

Etapa I, deshidrogenación de etanol (r_E)		
1	a1	$r_E = \frac{k_{a1} C_{t,l} \left(p_E - \frac{K_{A,l} p_A p_{H_2}}{K_{E,l} K_{a2,\sigma} K_{a3,l} K_{a4,l}} \right)}{1 + \frac{K_{A,l} p_A p_{H_2}}{K_{a2,\sigma} K_{a3,l} K_{a4,l}} + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$
2	a2	$r_E = \frac{k_{a2} C_{t,l} C_{t,\sigma} \left(K_{E,l} p_E - \frac{K_{A,l} p_A p_{H_2}}{K_{a2,\sigma} K_{a3,l} K_{a4,l}} \right)}{\left(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y \right) \left(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y \right)}$
3	a3	$r_E = \frac{k_{a3} C_{t,l}^2 \left(K_{a2,\sigma} K_{a4,l} K_{E,l} p_E \sqrt{\frac{K_{H_2,l}}{p_{H_2}}} - \frac{K_{A,l} p_A \sqrt{K_{H_2,l} p_{H_2}}}{K_{a3,l}} \right)}{\left(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y \right)^2}$
4	a4	$r_E = \frac{k_{a4} C_{t,\sigma} C_{t,l} \left(\frac{K_{a2,\sigma} K_{a3,l} K_{E,l} p_E}{K_{A,l} p_A} - \frac{p_{H_2}}{K_{a4,l}} \right)}{\left(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y \right) \left(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y \right)}$
5	a5	$r_E = \frac{k_{a5} C_{t,l} \left(\frac{K_{a2,\sigma} K_{a3,l} K_{a4,l} K_{E,l} p_E}{K_{A,l} p_{H_2}} - p_A \right)}{1 + K_{E,l} p_E + \frac{K_{a3,l} K_{a2,\sigma} K_{a4,l} K_{E,l} p_E}{p_{H_2}} + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$

Etapa II, deshidratación del acetaldehído (r_{A_I})		
6	a1	$r_{A_I} = \frac{k_{2a1}C_{t,l}p_A}{1 + K_{E,l}p_E + K_{H_2,l}p_{H_2} + K_{H_2O,l}p_{H_2O} + K_{B,l}p_B + K_{Y,l}p_Y}$
7	a2	$r_{A_I} = \frac{k_{2a2}C_{t,l}C_{t,\sigma}K_{A,l}p_A}{(1 + K_{E,l}p_E + K_{H_2,l}p_{H_2} + K_{A,l}p_A + K_{H_2O,l}p_{H_2O} + K_{B,l}p_B + K_{Y,l}p_Y)(1 + K_{E,\sigma}p_E + K_{A,\sigma}p_A + K_{H_2O,\sigma}p_{H_2O} + K_{B,\sigma}p_B + K_{Y,\sigma}p_Y)}$
8	a3	$r_{A_I} = \frac{k_{2a3}C_{t,l}C_{t,\sigma}p_{H_2}}{(1 + K_{E,l}p_E + K_{H_2,l}p_{H_2} + K_{A,l}p_A + K_{H_2O,l}p_{H_2O} + K_{B,l}p_B + K_{Y,l}p_Y)(1 + K_{E,\sigma}p_E + K_{A,\sigma}p_A + K_{H_2O,\sigma}p_{H_2O} + K_{B,\sigma}p_B + K_{Y,\sigma}p_Y)}$
9	a4	$r_{A_I} = \frac{k_{2a4}C_{t,\sigma}^2 C_{t,l}^2 K_{A,l} K_{2a2,\sigma} K_{a4,\sigma} p_{H_2} p_A}{(1 + K_{E,l}p_E + K_{A,l}p_A + K_{H_2,l}p_{H_2} + K_{H_2O,l}p_{H_2O} + K_{B,l}p_B + K_{Y,l}p_Y)^2 (1 + K_{E,\sigma}p_E + K_{A,\sigma}p_A + K_{H_2O,\sigma}p_{H_2O} + K_{B,\sigma}p_B + K_{Y,\sigma}p_Y)^2}$

Etapa III, condensación aldol ($r_{A_{II}}$)		
10	a1	$r_{A_{II}} = \frac{k_{3a1}C_{t,l} \left(p_A - \sqrt{\frac{K_{C,l}p_C}{K_{2a2,\sigma}K_{3a3,l}K_{3a4,l}} \frac{1}{K_{A,l}}} \right)}{1 + K_{E,l}p_E + \sqrt{\frac{K_{C,l}p_C}{K_{2a2,\sigma}K_{3a3,l}K_{3a4,l}}} + K_{H_2,l}p_{H_2} + K_{H_2O,l}p_{H_2O} + K_{B,l}p_B + K_{Y,l}p_Y}$
11	a2	$r_{A_{II}} = \frac{k_{3a2}C_{t,l}C_{t,\sigma} \left(K_{A,l}p_A - \frac{K_{C,l}p_C}{K_{2a2,\sigma}K_{3a3,l}K_{3a4,l}K_{A,l}p_A} \right)}{(1 + K_{E,l}p_E + K_{A,l}p_A + K_{H_2,l}p_{H_2} + K_{H_2O,l}p_{H_2O} + K_{B,l}p_B + K_{Y,l}p_Y)(1 + K_{E,\sigma}p_E + K_{A,\sigma}p_A + K_{H_2O,\sigma}p_{H_2O} + K_{B,\sigma}p_B + K_{Y,\sigma}p_Y)}$
12	a3	$r_{A_{II}} = \frac{k_{3a3}C_{t,l}^2 \left(\sqrt{\frac{K_{H_2,l}}{p_{H_2}}} K_{2a2,\sigma} K_{a4,l} K_{A,l}^2 p_A^2 - \sqrt{\frac{K_{H_2,l}}{p_{H_2}}} \frac{K_{a4,l} K_{C,l} p_C}{K_{3a3,l} K_{3a4,l}} \right)}{(1 + K_{E,l}p_E + K_{A,l}p_A + K_{H_2,l}p_{H_2} + K_{H_2O,l}p_{H_2O} + K_{B,l}p_B + K_{Y,l}p_Y)^2}$

13	a4	$r_{AII} = \frac{k_{3a4} C_{t,l} C_{t,\sigma} \left(K_{3a3,l} K_{2a2,\sigma} K_{A,l}^2 p_A^2 - \frac{K_{C,l} p_C}{K_{3a4,l}} \right)}{\left(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y \right) \left(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y \right)}$
14	a5	$r_{AII} = \frac{k_{3a5} C_{t,l} \left(\frac{K_{3a4,l} K_{3a3,l} K_{2a2,\sigma} K_{A,l}^2 p_A^2}{K_{C,l}} - p_C \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$
15	b1	$r_{AII} = \frac{k_{3b1} C_{t,l} \left(p_A - \frac{1}{K_{A,l}} \sqrt{\frac{K_{C,l} p_C}{K_{3b3,l} K_{2a2,l}}} \right)}{1 + K_{E,l} p_E + \sqrt{\frac{K_{C,l} p_C}{K_{3b3,l} K_{2a2,\sigma}} + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}}$
16	b2	$r_{AII} = \frac{k_{3b2} C_{t,l} C_{t,\sigma} \left(K_{A,l} p_A - \frac{K_{C,l} p_C}{K_{2a2,l} K_{3b3,l} K_{A,l} p_A} \right)}{\left(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y \right) \left(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y \right)}$
17	b3	$r_{AII} = \frac{k_{3b3} C_l^2 C_\sigma \left(\frac{K_{2a2,l} K_{A,l}^2 p_A^2}{p_{H_2}} - \frac{K_{C,l} p_C}{K_{3b3,l}} \right)}{\left(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y \right)^2 \left(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y \right)}$
18	b4	$r_{AII} = \frac{k_{3b4} C_{t,l} \left(\frac{K_{3b3,l} K_{2a2,l} K_{A,l}^2 p_A^2}{K_{C,l}} - p_C \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$

Etapa IV, deshidratación del aldol (r_C)		
19	a1	$r_C = \frac{k_{4a1} C_{t,l} \left(p_C - \frac{K_{D,l} p_D p_{H_2O}}{K_C K_{4a2}} \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$
20	a2	$r_C = \frac{k_{4a2} C_{t,l} \left(K_C p_C - \frac{K_{D,l} p_D p_{H_2O}}{K_{4a2}} \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$
21	a3	$r_C = \frac{k_{4a3} C_{t,l} \left(\frac{K_{4a2} K_C p_C}{K_D p_{H_2O}} - p_D \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$

Etapa V, hidrogenación del aldehído insaturado (r_D)		
22	a1	$r_D = \frac{k_{5a1} C_{t,l} \left(p_D - \frac{K_{B,l} p_B}{K_{D,l} K_{5a4} K_{H,l} K_{H,\sigma} p_{H_2}^2} \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$
23	a2	$r_D = \frac{k_{5a2} C_{t,l}^2 \left(p_{H_2} - \frac{K_{B,l} p_B}{K_{H,l} K_{H,\sigma} K_{5a4} K_{D,l} p_D p_{H_2}} \right)}{(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y)^2}$
24	a3	$r_D = \frac{k_{5a3} C_{t,\sigma}^2 \left(p_{H_2} - \frac{K_{B,l} p_B}{K_{H,\sigma} K_{H,l} K_{5a4} K_{D,l} p_D p_{H_2}} \right)}{(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y)^2}$
25	a4	$r_D = \frac{k_{5a4} C_{t,l}^3 C_{t,\sigma}^2 \left(K_D K_{H,l} K_{H,\sigma} p_{H_2}^2 p_D - \frac{K_{B,l} p_B}{K_{5a4}} \right)}{(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y)^3 (1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y)^2}$

26	a5	$r_D = \frac{k_{5a5} C_{t,l} \left(\frac{K_{5a4} K_{D,l} K_{H,l} K_{H,\sigma} p_{H_2}^2 p_D}{K_{B,l}} - p_B \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{5a4} K_{D,l} K_{H,l} K_{H,\sigma} p_{H_2}^2 p_D + K_{Y,l} p_Y}$
27	b1	$r_D = \frac{k_{5b1} C_{t,l} \left(p_D - \frac{K_{B,l} p_B}{K_{5a4} K_{H,l} K_{H_2,l} K_{H,\sigma} p_{H_2}^2} \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$
28	b2	$r_D = \frac{k_{5b2} C_{t,l} \left(p_{H_2} - \frac{K_{B,l} p_B}{K_{H_2,l} K_{5a4} K_{D,l} K_{H,l} K_{H,\sigma} p_{H_2} p_D} \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + \frac{K_{B,l} p_B}{K_{5a4} K_{D,l} K_{H,l} K_{H,\sigma} p_{H_2} p_D} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y}$
29	b3	$r_D = \frac{k_{5b3} C_{t,l}^2 \left(K_{H_2,l} p_{H_2} - \frac{K_{B,l} p_B}{K_{H,\sigma} K_{H,l} K_{5a4} K_{D,l} p_D p_{H_2}} \right)}{(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y)^2}$
30	b4	$r_D = \frac{k_{5b4} C_{t,\sigma}^2 \left(p_{H_2} - \frac{K_{B,l} p_B}{K_{H,\sigma} K_{5a4} K_{D,l} K_{H,l} K_{H_2,l} p_{H_2} p_D} \right)}{(1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y)^2}$
31	b5	$r_D = \frac{k_{5b5} C_{t,l}^3 C_{t,\sigma}^2 \left(K_{D,l} K_{H,l}^2 K_{H_2,l} p_{H_2}^2 p_D - \frac{K_{B,l} p_B}{K_{5a4}} \right)}{(1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{B,l} p_B + K_{Y,l} p_Y)^3 (1 + K_{E,\sigma} p_E + K_{A,\sigma} p_A + K_{H_2O,\sigma} p_{H_2O} + K_{B,\sigma} p_B + K_{Y,\sigma} p_Y)^2}$
32	b6	$r_D = \frac{k_{5b6} C_{t,l} \left(\frac{K_{5a4} K_{D,l} K_{H,l} K_{H_2,l} K_{H,\sigma} p_{H_2}^2 p_D}{K_{B,l}} - p_B \right)}{1 + K_{E,l} p_E + K_{A,l} p_A + K_{H_2,l} p_{H_2} + K_{H_2O,l} p_{H_2O} + K_{5a4} K_{D,l} K_{H,l} K_{H_2,l} K_{H_2,\sigma} p_{H_2}^2 p_D + K_{Y,l} p_Y}$

Unidades:

P_i [=] bar; K_i [=] bar⁻¹; k_i [=] kmol/hr*kg.cat; r_i [=] kmol/hr*kg.cat

Anexo E. Definición de los parámetros del modelo

Etapa I

Constantes de velocidad (representan k_E)

$Ka1p=ka1 \cdot Ct,a$; constante de velocidad para la adsorción de etanol (a1) como etapa controlante

$ka2p=ka2 \cdot Ct,a \cdot Ct,b$ constante de velocidad para la re-adsorción de etanol en sitios básicos (a2) como etapa controlante

$ka3p=ka3 \cdot Ct,a^2$ constante de velocidad para la reacción de formación de acetaldehído (a3) como etapa controlante

$ka4p=ka4 \cdot Ct,a \cdot Ct,b$ constante de velocidad para la reacción de formación de hidrogeno (a4) como etapa controlante

$ka5p=ka5 \cdot Ct,a^2$ constante de velocidad para la desorción de acetaldehído (a5) como etapa controlante

Constantes de equilibrio

K_e , Constante de equilibrio: Adsorción de etanol en sitios asidos

$Ka2b$, Constante de equilibrio: Reacción de formación de radical de etanol en sitios básicos (re-adsorción de etanol en sitios básicos)

$Ka3$, Constante de equilibrio: Reacción de formación de acetaldehído en sitios ácidos

$Ka4$, Constante de equilibrio: reacción de formación de hidrogeno en sitios ácidos

K_a , Constante de equilibrio: Adsorción de acetaldehído en sitios ácidos

$Kh2$, Constante de equilibrio: Adsorción de hidrogeno en sitios ácidos

$Kh2o$, Constante de equilibrio: Adsorción de agua en sitios ácidos

K_b , Constante de equilibrio: Adsorción de butanol en sitios ácidos

K_y , Constante de equilibrio: Adsorción de etileno en sitios ácidos

Keb , Constante de equilibrio: Adsorción de etanol en sitios básicos

Kab , Constante de equilibrio: Adsorción de acetaldehído en sitios básicos

$Kh2ob$, Constante de equilibrio: Adsorción de agua en sitios básicos

Kbb , Constante de equilibrio: Adsorción de butanol en sitios básicos

Kyb , Constante de equilibrio: Adsorción de etileno no en sitios básicos

Etapa II

Constantes de velocidad (representan k_{AI})

$k_{2a1p} = k_{2a1} \cdot C_{t,a}$; constante de velocidad para la adsorción de acetaldehído (a1) como etapa controlante

$k_{2a2p} = k_{2a2} \cdot C_{t,a} \cdot C_{t,b}$ constante de velocidad para la re-adsorción de acetaldehído en sitios básicos (a2) como etapa controlante

$k_{2a3p} = k_{2a3} \cdot C_{t,a} \cdot C_{t,b}$ constante de velocidad para la adsorción de hidrogeno (a3) como etapa controlante

$k_{2a4p} = k_{2a4} \cdot C_{t,a}^2 \cdot C_{t,b}^2$ constante de velocidad para la reacción de formación de etileno (a4) como etapa controlante

Constantes de equilibrio

K_{2a2} , Constante de equilibrio: Reacción de formación de radical de acetaldehído

Etapa III

Constantes de velocidad (representan k_{AII})

$k_{3a1p} = k_{a1} \cdot C_{t,a}$; constante de velocidad para la adsorción de acetaldehído (a1) como etapa controlante

$k_{3a2p} = k_{a2} \cdot C_{t,a} \cdot C_{t,b}$ constante de velocidad para la re-adsorción de acetaldehído en sitios básicos (a2) como etapa controlante

$k_{3a3p} = k_{a3} \cdot C_{t,a}^2$ constante de velocidad para la reacción de formación de radical 3-hidroxibutanal (a3) como etapa controlante

$k_{3a4p} = k_{a4} \cdot C_{t,a} \cdot C_{t,b}$ constante de velocidad para la reacción de formación de 3-hidroxibutanal (a4) como etapa controlante

$k_{3a5p} = k_{a5} \cdot C_{t,a}$ constante de velocidad para la desorción de 3-hidroxibutanal

$k_{3b1p} = k_{b1}$ constante de velocidad para la adsorción de acetaldehído (a1) como etapa controlante

$k_{3b2p} = k_{b2}$ constante de velocidad para la re-adsorción de acetaldehído en sitios básicos (a2) como etapa controlante

$k_{3b3p} = k_{b3}$ constante de velocidad para constante de velocidad para la reacción de formación de 3-hidroxibutanal (a3) como etapa controlante

$k_{3b4p}=k_{b4}$ * constante de velocidad para desorción de 3-hidroxi butanal

Constantes de equilibrio

K_c , Constante de equilibrio: Adsorción de 3-hidroxi butanal

K_{3a3} , Constante de equilibrio: Reacción de formación de radical de 3-hidroxi butanal

K_{3a4} , Constante de equilibrio: Reacción de formación de 3-hidroxi butanal

K_{3b3} , Constante de equilibrio: Reacción de formación de 3-hidroxi butanal en sitios básicos (directa)

Etapas IV

Constantes de velocidad (representan k_c)

$k_{4a1p}=k_{4a1}$ * $C_{t,a}$ constante de velocidad para la adsorción de etanol (a1) como etapa controlante

$k_{4a2p}=k_{4a2}$ * $C_{t,a}$ constante de velocidad para la re-adsorción de etanol en sitios básicos (a2) como etapa controlante

$k_{4a3p}=k_{4a3}$ * $C_{t,a}$ constante de velocidad para la reacción de formación de acetaldehído (a3) como etapa controlante

Constantes de equilibrio

K_d , Constante de equilibrio: Adsorción de 2-butenal

K_{4a2} , Constante de equilibrio: Reacción de formación de 2-butenal

Etapas V

Constantes de velocidad (representan k_D)

$k_{5a1p}=k_{5a1}$ * $C_{t,a}$; constante de velocidad para la adsorción de 2-butenal (a1) como etapa controlante

$k_{5a2p}=k_{5a2}$ * $C_{t,a}^2$ constante de velocidad para la adsorción disociativa (atómica) de hidrogeno en sitios ácidos (a2) como etapa controlante

$k_{5a3p}=k_{5a3}$ * $C_{t,b}^2$ constante de velocidad para adsorción disociativa (atómica) de hidrogeno en sitios básicos (a3) como etapa controlante

$k_{5a4p} = k_{5a4} \cdot C_{t,a}^3 \cdot C_{t,b}^2$ constante de velocidad para la reacción de formación de butanol (a4) como etapa controlante

$k_{5a5p} = k_{5a5} \cdot C_{t,a}$ constante de velocidad para la desorción de butanol (a5) como etapa controlante

$k_{5b1p} = k_{5b1} \cdot C_{t,a}$ constante de velocidad para la adsorción de 2-butenal (b1) como etapa controlante

$k_{5b2p} = k_{5b2} \cdot C_{t,a}$ constante de velocidad para la adsorción (molecular) de hidrogeno en sitios ácidos (b2) como etapa controlante

$k_{5b3p} = k_{5b3} \cdot C_{t,a}^2$ constante de velocidad para la adsorción disociativa (atómica) de hidrogeno en sitios ácidos (b3) como etapa controlante

$k_{5b4p} = k_{5b4} \cdot C_{t,b}^2$ constante de velocidad para adsorción disociativa (atómica) de hidrogeno en sitios básicos (b4) como etapa controlante

$k_{5b5p} = k_{5b5} \cdot C_{t,a}^3 \cdot C_{t,b}^2$ constante de velocidad para la formación de butanol (b5) como etapa controlante

$k_{5b6p} = k_{b6}$ constante de velocidad para la desorción de butanol (b6) como etapa controlante

Constantes de equilibrio

K_{5a4} , Constante de equilibrio: Reacción de formación de n-butanol

K_{ha} , Constante de equilibrio: Adsorción disociativa (atómica) de hidrogeno en sitios ácidos

K_{hb} , Constante de equilibrio: Adsorción disociativa (atómica) de hidrogeno en sitios básicos

Anexo F. Presiones parciales y velocidades de reacción experimentales para el estudio cinético

a) Temperatura de reacción 350°C

Presiones parciales [bar]							
Exp	Etanol	Acetaldehído	Etileno	2-butenal	n-butanol	Agua	Hidrógeno
1	0.534910	0.054039	0.020596	0.000183	0.024851	0.230951	0.090021
2	0.540502	0.045968	0.018955	0.000145	0.025761	0.238495	0.085593
3	0.503254	0.037005	0.016551	0.000140	0.023753	0.275151	0.090082
4	0.741009	0.026636	0.015842	0.000075	0.018997	0.144924	0.032835
5	0.823111	0.019085	0.013880	0.000044	0.013670	0.105958	0.013451
6	0.794903	0.016267	0.012039	0.000053	0.014848	0.127906	0.017720
7	0.777368	0.015564	0.011391	0.000034	0.018300	0.140929	0.017958
8	0.837182	0.010259	0.008788	0.000024	0.014845	0.112110	0.004971
9	0.873770	0.008200	0.008703	0.000023	0.011857	0.090612	0.000000

Velocidades de formación netas, Ri [kmol/kg.hr]							
Exp	Etanol	Acetaldehído	Etileno	2-butenal	n-butanol	Agua	Hidrógeno
1	-1.19E-03	2.05E-04	7.81E-05	6.95E-07	9.42E-05	8.76E-04	3.41E-04
2	-1.54E-03	2.24E-04	9.25E-05	7.08E-07	1.26E-04	1.16E-03	4.17E-04
3	-2.10E-03	2.27E-04	1.01E-04	8.58E-07	1.46E-04	1.69E-03	5.52E-04
4	-1.47E-03	2.08E-04	1.24E-04	5.83E-07	1.49E-04	1.13E-03	2.57E-04
5	-1.24E-03	1.76E-04	1.28E-04	4.09E-07	1.26E-04	9.76E-04	1.24E-04
6	-1.70E-03	1.77E-04	1.31E-04	5.81E-07	1.62E-04	1.40E-03	1.93E-04
7	-2.16E-03	1.96E-04	1.43E-04	4.27E-07	2.30E-04	1.77E-03	2.26E-04
8	-1.85E-03	1.43E-04	1.22E-04	3.29E-07	2.06E-04	1.56E-03	6.91E-05
9	-1.58E-03	1.22E-04	1.29E-04	3.43E-07	1.76E-04	1.34E-03	0.00E+00

b) Temperatura de reacción 400°C

c) Presiones parciales [bar]							
Exp	Etanol	Acetaldehído	Etileno	2-butenal	n-butanol	Agua	Hidrógeno
1	0.090403	0.179385	0.072959	0.000916	0.007174	0.336491	0.235402
2	0.166431	0.176316	0.068919	0.000812	0.016265	0.278226	0.174725
3	0.125660	0.133124	0.052036	0.000613	0.012280	0.378425	0.211783
4	0.335836	0.049735	0.032856	0.000116	0.038112	0.352913	0.123889
5	0.512140	0.085714	0.048292	0.000213	0.026653	0.193847	0.100235

6	0.305243	0.058887	0.028794	0.000219	0.031126	0.372500	0.126369
7	0.413777	0.057872	0.034223	0.000133	0.035486	0.304989	0.097757
8	0.472616	0.050119	0.030523	0.000112	0.044328	0.276495	0.078992
9	0.509817	0.059245	0.034601	0.000163	0.043080	0.237674	0.077222

Velocidades de formación netas, Ri [kmol/kg.hr]							
Exp	Etanol	Acetaldehído	Etileno	2-butenal	n-butanol	Agua	Hidrógeno
1	-2.76E-03	9.05E-04	3.68E-04	4.62E-06	3.62E-05	1.70E-03	1.19E-03
2	-3.30E-03	9.19E-04	3.59E-04	4.23E-06	8.48E-05	1.45E-03	9.11E-04
3	-4.22E-03	1.03E-03	4.01E-04	4.72E-06	9.46E-05	2.92E-03	1.63E-03
4	-4.15E-03	4.62E-04	3.05E-04	1.08E-06	3.54E-04	3.28E-03	1.15E-03
5	-3.36E-03	9.13E-04	5.15E-04	2.27E-06	2.84E-04	2.07E-03	1.07E-03
6	-6.31E-03	7.84E-04	3.84E-04	2.92E-06	4.15E-04	4.96E-03	1.68E-03
7	-5.89E-03	8.45E-04	5.00E-04	1.95E-06	5.18E-04	4.45E-03	1.43E-03
8	-5.97E-03	7.98E-04	4.86E-04	1.78E-06	7.06E-04	4.40E-03	1.26E-03
9	-5.87E-03	1.01E-03	5.88E-04	2.76E-06	7.32E-04	4.04E-03	1.31E-03

d) Temperatura de reacción 450°C

Presiones parciales [bar]							
Exp	Etanol	Acetaldehído	Etileno	2-butenal	n-butanol	Agua	Hidrógeno
1	0.012146	0.178340	0.090159	0.001500	0.000691	0.384580	0.243237
2	0.011754	0.173258	0.080600	0.001699	0.000964	0.394765	0.242844
3	0.023879	0.173679	0.076400	0.001505	0.002332	0.383816	0.242334
4	0.051363	0.162887	0.075288	0.001085	0.004934	0.379366	0.236441
5	0.076414	0.159120	0.069959	0.000851	0.008428	0.372243	0.225047
6	0.093557	0.146904	0.064364	0.000743	0.010454	0.376933	0.217578
7	0.095792	0.143098	0.065808	0.000834	0.010092	0.380158	0.214477
8	0.119270	0.131812	0.060071	0.000697	0.014082	0.381838	0.202321
9	0.117019	0.138448	0.063063	0.000698	0.022445	0.376018	0.198901

Velocidades de formación netas, Ri [kmol/kg.hr]							
Exp	Etanol	Acetaldehído	Etileno	2-butenal	n-butanol	Agua	Hidrógeno
1	-3.15E-03	9.48E-04	4.79E-04	7.97E-06	3.67E-06	2.04E-03	1.29E-03
2	-4.09E-03	1.18E-03	5.48E-04	1.15E-05	6.55E-06	2.68E-03	1.65E-03
3	-4.99E-03	1.45E-03	6.39E-04	1.26E-05	1.95E-05	3.21E-03	2.03E-03
4	-6.67E-03	1.89E-03	8.71E-04	1.26E-05	5.71E-05	4.39E-03	2.74E-03

5	-7.77E-03	2.18E-03	9.58E-04	1.16E-05	1.15E-04	5.10E-03	3.08E-03
6	-8.90E-03	2.32E-03	1.02E-03	1.17E-05	1.65E-04	5.96E-03	3.44E-03
7	-1.02E-02	2.60E-03	1.19E-03	1.51E-05	1.83E-04	6.90E-03	3.89E-03
8	-1.11E-02	2.64E-03	1.20E-03	1.39E-05	2.82E-04	7.63E-03	4.04E-03
9	-1.20E-02	2.96E-03	1.35E-03	1.49E-05	4.80E-04	8.04E-03	4.25E-03

Anexo G. Parámetros estimados

		Parámetro estimado
k_e	$A^\#$	1.07185E+04
	Ea	1.69351E+03
k_{AI}	$A^\#$	4.46764E+02
	Ea	8.33907
k_{All}	$A^\#$	3.72490E+04
	Ea	7.80105
k_C	$A^\#$	8.57760E+03
	Ea	1.44938E+01
k_D	$A^\#$	2.33314E+03
	Ea	5.89931
$K_{e,a}$	$A^\#$	-1.99967E+03
	ΔH	5.07181
$K_{a,a}$	$A^\#$	-5.07857E+03
	ΔH	8.34776
$K_{h2,a}$	$A^\#$	-3.33758E+03
	ΔH	7.36185
$K_{h20,a}$	$A^\#$	-4.74175E+03
	ΔH	9.50690
$K_{b,a}$	$A^\#$	-2.30102E+03
	ΔH	5.92965
$K_{y,a}$	$A^\#$	-3.77919E+03
	ΔH	7.93416
$K_{e,b}$	$A^\#$	-5.21913E+03
	ΔH	9.84477
$K_{a,b}$	$A^\#$	-8.17720E+02
	ΔH	3.93901
$K_{h20,b}$	$A^\#$	-3.76242E+03
	ΔH	8.03787

$K_{b,b}$	$A^\#$	-3.99768E+03
	ΔH	8.44799
$K_{y,b}$	$A^\#$	-6.68053E+03
	ΔH	1.20282E+01
$K_{a2,b}$	$A^\#$	-5.62400E+03
	ΔH	1.05881E+01
$K_{a3,a}$	$A^\#$	-5.39472E+03
	ΔH	1.01617E+01
$K_{2a2,a}$	$A^\#$	-8.19400E+03
	ΔH	1.39795E+01
$K_{3a3,b}$	$A^\#$	-7.54874E+03
	ΔH	1.31690E+01
$K_{3a4,a}$	$A^\#$	-2.48328E+03
	ΔH	6.19902
$K_{a4,b}$	$A^\#$	-3.68423E+03
	ΔH	7.90407
$K_{4a2,b}$	$A^\#$	-8.84091E+03
	ΔH	1.49863E+01
K_d	$A^\#$	-2.92441E+03
	ΔH	6.77025
K_{5a4}	$A^\#$	-4.00139E+03
	ΔH	8.42819
K_h	$A^\#$	-2.58029E+01
	ΔH	2.57906
$K_{h,b}$	$A^\#$	-2.57071E+03
	ΔH	6.34369
