

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y MODELADO DE LA CINÉTICA DE CATALIZADORES BASADOS EN SULFURO DE MOLIBDENO PARA LA SÍNTESIS DE ETANOL

Autora:

M^a Ángeles Portillo Crespo

Directores:

Dr. Fernando Vidal Barrero

Dr. Ángel Luis Villanueva Perales

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2017

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS	<i>i</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>vii</i>
ÍNDICE DE TABLAS	<i>xi</i>
1. RESUMEN	1
2. ESTRUCTURA DE LA TESIS	7
3. ANTECEDENTES, OBJETIVO Y ALCANCE	11
3.1. Antecedentes	13
3.2. Objetivo y alcance	15
4. PRODUCCIÓN DE BIOETANOL	17
4.1. Producción mundial de etanol	19
4.2. Usos del etanol	24
4.2.1. Uso del etanol como biocombustible	24
4.2.2. Uso del etanol como bioproductos	26
4.3. Proceso termoquímico de producción de etanol: síntesis catalítica.	26
4.4. Síntesis directa de etanol y alcoholes superiores	31
4.4.1. Reacciones de síntesis y estudio termodinámico	31
4.4.2. Tipos de catalizadores para la síntesis directa de etanol	35
4.5. Catalizadores de Sulfuro de Molibdeno	38
4.5.1. Esquema de reacción y distribución de productos	39
4.5.2. Estructura atómica	41
4.5.3. Composición del catalizador	42
4.5.3.1. Promotores alcalinos	43
4.5.3.2. Promotores pertenecientes al grupo de los metales de transición	44
4.5.4. Mecanismo de reacción	45
4.5.5. Modelado cinético	49
4.5.6. Recirculación de metanol	52
4.5.7. Conclusiones	53
5. MATERIALES Y METODOLOGÍA	55
5.1. Estudios a escala laboratorio	57
5.1.1. Instalación a escala laboratorio	57
5.1.1.1. Sistema de análisis (cromatógrafo de gases)	61
5.1.2. Procedimiento de arranque y operación	66
5.1.3. Caracterización del catalizador	67
5.1.3.1. Técnicas de rayos X: Difracción y Fluorescencia	67
5.1.3.2. Técnica BET mediante adsorción de N ₂	68
5.1.4. Análisis de las condiciones de reacción	69
5.1.4.1. Estabilidad del catalizador	72
5.1.4.2. Efecto y optimización de las condiciones de operación.	73
5.1.5. Estudio de la coalimentación de metanol y gas de síntesis	76
5.1.6. Determinación del modelo cinético	77
5.1.6.1. Esquema de reacción	77

5.1.6.2. Ecuaciones cinéticas _____	78
5.1.6.3. Obtención de parámetros cinéticos por método riguroso _____	79
5.1.6.4. Obtención de parámetros cinéticos iniciales por método simplificado. _____	86
5.2. Estudios a escala bench _____	88
5.2.1. Instalación experimental a escala bench _____	88
5.2.1.1. Alimentación de gases y líquidos _____	90
5.2.1.2. Sistema de purificación de gases _____	91
5.2.1.3. Reactor _____	91
5.2.1.4. Separación de productos _____	92
5.2.1.5. Sistema de recirculación de gases _____	93
5.2.1.6. Sistema de análisis _____	93
5.2.1.7. Sistema de control _____	93
5.2.2. Ensayos experimentales a escala bench _____	95
5.3. Cuantificación de los ensayos con el cromatógrafo de gases _____	96
5.3.1. Cuantificación en la instalación a escala laboratorio. _____	98
5.3.2. Cuantificación en la instalación a escala bench. _____	99
5.3.3. Cálculo de la conversión, selectividad, productividad y rendimiento. _____	100
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN _____	101
6.1. Ensayos experimentales a escala laboratorio _____	103
6.1.1. Diseño de experimentos _____	103
6.1.1.1. Estabilidad del catalizador y distribución de ASF _____	104
6.1.1.2. Efecto de las condiciones de operación _____	105
6.1.1.3. Ajuste de la superficie de respuesta y optimización de las condiciones de operación. _____	111
6.1.2. Efecto de la coalimentación de metanol con gas de síntesis _____	117
6.2. Determinación del modelo cinético _____	121
6.2.1. Ensayos experimentales utilizados para la determinación del modelo cinético _____	121
6.2.2. Resultados del método simplificado _____	125
6.2.3. Resultados del método riguroso _____	128
6.2.4. Determinación de los intervalos de confianza y coeficiente de determinación de Pearson _____	131
6.2.5. Comprobación de las hipótesis del modelo de regresión _____	133
6.3. Ensayos experimentales a escala bench _____	136
6.3.1. Estudio de la escalabilidad de los resultados _____	136
6.3.2. Validación del modelo cinético _____	136
7. CONCLUSIONES _____	141
7.1. Trabajo futuro. _____	147
8. ANEXOS _____	149
Anexo 1: Ecuación cinética para la reacción de WGS _____	151
Anexo 2: Algoritmo simplex de Nelder-Mead. _____	153
Anexo 3: Estimación de los efectos de difusión externa e interna en los ensayos catalíticos _____	156
A.3.1 Difusión externa _____	156
A.3.2 Difusión interna _____	163

Anexo 4: Código en Matlab® para la regresión de los parámetros cinéticos	165
A.4.1. Script Reactor	165
A.4.2. Función objetivo	166
A.4.3. Función síntesis_etanol	170
A.4.3.1. Determinación de los intervalos de confianza	172
9. NOMENCLATURA	174
10. BIBLIOGRAFÍA	178

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.- Evolución de la producción mundial de biocombustibles entre 2004-2014	19
Fig. 2.- Producción anual en 2014 de los principales países productores de bioetanol a nivel mundial.	20
Fig. 3.- Productos químicos producidos a partir de etanol.....	26
Fig. 4.- Esquema general de la producción de químicos o combustibles por la ruta termoquímica a partir de biomasa.	27
Fig. 5.- Combustibles y productos químicos obtenidos a partir de gas de síntesis.....	28
Fig. 6.- Rutas catalíticas para la producción de etanol a partir de gas de síntesis.	29
Fig. 7.- Cambios de la energía libre de Gibbs estándar en la conversión de gas de síntesis a metano, metanol y etanol.....	33
Fig. 8.- Composiciones de equilibrio para la síntesis directa de etanol a 42 bar y relación H_2/CO de 2 en la alimentación	33
Fig. 9.- Fracción molar en el equilibrio para la hidrogenación de CO α : (A) metanol (B) metanol y etanol, calculadas a 30 bar y una alimentación con relación $H_2/CO=2$	34
Fig. 10.- Distribución ASF de los principales alcoholes producidos	40
Fig. 11.- Estructura del disulfuro de molibdeno.....	42
Fig. 12.- Mecanismo de inserción CO -condensación aldólica propuesto por Jakob Christensen	48
Fig. 13.- Mecanismo de reacción propuesto por Ranjan para la determinación del modelo cinético.....	49
Fig. 14.- Esquema conceptual de la planta a escala laboratorio	57
Fig. 15.- Esquema de la planta experimental a escala laboratorio para la síntesis de etanol.....	58
Fig. 16.- Fotografía de la planta experimental a escala laboratorio para la síntesis de etanol.....	58
Fig. 17.- Disposición de los lechos en el reactor catalítico a escala laboratorio	59
Fig. 18.- Esquema de válvulas, columnas y detectores del cromatógrafo de gases Agilent 7890A	63
Fig. 19.- V4 (Dean Switch). Esquema del sistema de compensación de presión	64
Fig. 20.- Fases cristalinas presentes en el catalizador fresco.	68
Fig. 21.- Tipos de diseños de experimentos en función de su objetivo.....	70
Fig. 22.- Ejemplo de gráfico de Pareto estandarizado.....	74
Fig. 23.- Esquema del diseño conceptual de la planta a escala bench.....	88
Fig. 24.- Esquema de la planta experimental a escala bench para la síntesis de etanol	89
Fig. 25.- Fotografía de la planta experimental a escala bench para la síntesis de etanol	89
Fig. 26.- Disposición de los lechos en el reactor catalítico a escala bench.....	91
Fig. 27.- Esquema de control de la planta bench	94
Fig. 28.- Distribución de ASF de los alcoholes en el punto central.	105
Fig. 29.- Efecto de la temperatura en la conversión de monóxido de carbono y productividad de etanol (a) y selectividad a productos (b).	106

<i>Fig. 30.- Efecto de la presión en la conversión de monóxido de carbono y productividad de etanol (a) y selectividad a productos (b).</i>	108
<i>Fig. 31.- Efecto de la relación H_2/CO en la conversión de monóxido de carbono y productividad de etanol (a) y selectividad a productos (b).</i>	109
<i>Fig. 32.- Efecto de la velocidad espacial (GHSV) en la conversión de monóxido de carbono y productividad de etanol (a) y selectividad a productos (b).</i>	111
<i>Fig. 33.- Gráfico de Pareto para la conversión de monóxido de carbono.</i>	113
<i>Fig. 34.- Gráfico de Pareto estandarizado para la selectividad a etanol.</i>	113
<i>Fig. 35.- Gráfico de Pareto estandarizado para la selectividad metanol</i>	114
<i>Fig. 36.- Gráfico de Pareto estandarizado para la selectividad a metano.</i>	114
<i>Fig. 37.- Gráfico de Pareto estandarizado para la productividad a etanol.</i>	115
<i>Fig. 38.- Efecto de la coalimentación de metanol junto con gas de síntesis en la conversión de monóxido de carbono (a), productividad de etanol (b), alcoholes superiores (c) e hidrocarburos (d), conversión de metanol (e) y consumo neto de metanol (f).</i>	119
<i>Fig. 39.- Representación gráfica de y_i frente a W/F de los principales productos de la reacción</i>	126
<i>Fig. 40.- Comparativa entre los valores obtenidos experimentalmente y los predichos por el modelo para los diferentes compuestos.</i>	130
<i>Fig. 41.- Matriz de correlación de Pearson</i>	133
<i>Fig. 42.- Gráfico de normalidad q-q</i>	134
<i>Fig. 43.- Valores predichos por el modelo frente a los residuos de la regresión</i>	135
<i>Fig. 44.- Validación del modelo cinético con ensayos a escala bench</i>	138
<i>Fig. 45.- Validación del modelo con los parámetros de la Tabla 35 sobre los ensayos realizados en planta bench</i>	140
<i>Fig. A.2.1.- Diagrama de flujo del método simplex de Nelder-Mead</i>	155

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.- Capacidad de producción de etanol de los principales productores europeos en 2014.</i>	21
<i>Tabla 2.- Plantas comerciales de producción de etanol de segunda generación.</i>	23
<i>Tabla 3.- Propiedades características de combustibles para gasolinas y alcoholes.</i>	25
<i>Tabla 4.- Catalizadores para la síntesis de alcoholes.</i>	38
<i>Tabla 5.- Productos principales obtenidos con los diferentes promotores.</i>	45
<i>Tabla 6.- Comparativa de las energías de activación (kJ/mol) sobre catalizadores de base MoS₂.</i>	51
<i>Tabla 7.- Columnas presentes en el cromatógrafo de gases.</i>	62
<i>Tabla 8.- Porcentaje en peso de los componentes presentes en el catalizador con número atómico igual o superior a 8.</i>	68
<i>Tabla 9.- Comparativa entre los ratios atómicos de la patente y los medidos.</i>	69
<i>Tabla 10.- Factores seleccionados y sus correspondientes niveles.</i>	70
<i>Tabla 11.- Niveles para los distintos ensayos.</i>	71
<i>Tabla 12.- Diseño de experimentos realizado.</i>	72
<i>Tabla 13.- Experimentos para la determinación de los parámetros cinéticos iniciales.</i>	87
<i>Tabla 14.- Ensayos experimentales a escala bench.</i>	96
<i>Tabla 15.- Resultados del diseño de experimentos realizado.</i>	103
<i>Tabla 16.- Estabilidad catalítica del catalizador.</i>	104
<i>Tabla 17.- Efecto de las condiciones de operación alrededor del punto central (300 °C, 90 bar, 1036 h⁻¹ y H₂/CO = 1,25).</i>	105
<i>Tabla 18.- Parámetros estimados de la superficie de respuesta con todos los factores.</i>	112
<i>Tabla 19.- Parámetros estimados de la superficie de respuesta.</i>	116
<i>Tabla 20.- Condiciones óptimas de operación del catalizador.</i>	117
<i>Tabla 21.- Influencia de la alimentación de metanol en la selectividad a productos.</i>	120
<i>Tabla 22.- Condiciones de reacción y resultados de los ensayos del grupo 1 (Ensayos para obtener valores iniciales).</i>	122
<i>Tabla 23.- Condiciones de reacción y resultados de los ensayos del grupo 2 (Diseño de experimentos).</i>	123
<i>Tabla 24.- Condiciones de reacción y resultados de los ensayos del grupo 3 (Ensayos de coalimentación de metanol).</i>	124
<i>Tabla 25.- Velocidades de reacción netas de los principales compuestos en los experimentos del grupo 1.</i>	125
<i>Tabla 26.- Velocidades de reacción globales de los principales compuestos.</i>	127
<i>Tabla 27.- Presiones parciales de los ensayos utilizados para la determinación de los parámetros iniciales.</i>	127
<i>Tabla 28.- Valores iniciales de los parámetros cinéticos.</i>	128
<i>Tabla 29.- Valores calculados de los parámetros cinéticos por el método riguroso.</i>	129
<i>Tabla 30.- Comparativa de las energías de activación (kJ/mol) sobre catalizadores de base MoS₂ obtenidas en el presente trabajo y en bibliografía.</i>	131

<i>Tabla 31.- Parámetros óptimos estimados junto a su intervalo de confianza.</i>	<i>132</i>
<i>Tabla 32.- Contraste de hipótesis de normalidad (test de Shapiro-Wilk).....</i>	<i>133</i>
<i>Tabla 33.- Comparativa resultados planta experimental a escala laboratorio y a escala bench</i>	<i>136</i>
<i>Tabla 34.- Condiciones de reacción y resultados de los ensayos del grupo 4 (Ensayos planta bench).....</i>	<i>137</i>
<i>Tabla 35.- Valores calculados de los parámetros cinéticos obtenidos sin los ensayos de coalimentación de metanol.</i>	<i>139</i>
<i>Tabla 36.- Cambio relativo entre los parámetros cinéticos determinados con todos los ensayos y los determinados excluyendo aquellos en los que se coalimenta metanol .</i>	<i>140</i>
<i>Tabla A.3.1.- Caudales a la salida obtenidos con el equipo cromatográfico.</i>	<i>157</i>
<i>Tabla A.3.2.- Valores de las velocidades observadas.</i>	<i>157</i>
<i>Tabla A.3.3.- Determinación de la concentración del pseudo-reactivo A en el seno del fluido.</i>	<i>158</i>
<i>Tabla A.3.4.- Fracciones molares a la salida</i>	<i>159</i>
<i>Tabla A.3.5.- Densidad de los compuestos y densidad promedio de la mezcla</i>	<i>159</i>
<i>Tabla A.3.6.- Viscosidad de los compuestos y viscosidad promedio de la mezcla</i>	<i>160</i>
<i>Tabla A.3.7.- Parámetros para la determinación de la difusividad.....</i>	<i>161</i>
<i>Tabla A.3.8.- Determinación del coeficiente de difusión</i>	<i>161</i>
<i>Tabla A.3.9.- Determinación de los números adimensionales Re y Sc</i>	<i>161</i>
<i>Tabla A.3.10.- Determinación del número adimensional Sh</i>	<i>162</i>
<i>Tabla A.3.11.- Determinación del coeficiente de transferencia de materia (kc).....</i>	<i>162</i>
<i>Tabla A.3.12.- Determinación de C_{Mears}</i>	<i>162</i>
<i>Tabla A.3.13.- Valores de la difusión de Knudsen</i>	<i>164</i>
<i>Tabla A.3.14.- Valores de la difusividad efectiva.....</i>	<i>164</i>
<i>Tabla A.3.15.- Valores de C_{WP}.....</i>	<i>164</i>

1. RESUMEN

Con el aumento de los precios del petróleo en las últimas décadas, y los recursos limitados de combustibles fósiles, la investigación sobre biocombustibles, en especial la producción de etanol y otros alcoholes superiores utilizados como aditivos y sustitutos de la gasolina, empezó a ser cada vez más importante. En los últimos años el precio del petróleo ha descendido, así como la competitividad de los biocombustibles. A pesar de ello, es necesario seguir estudiando el uso de biocombustibles alternativos para luchar contra el cambio climático, reducir la dependencia energética exterior y preservar el mundo para generaciones futuras.

La gasificación de biomasa, seguido de la conversión catalítica de gas de síntesis en alcoholes superiores, es un proceso prometedor para la producción de combustibles y productos químicos [1]. En la síntesis catalítica, el producto más favorecido desde un punto de vista termodinámico es el metano, por lo que su producción debe ser controlada mediante el uso de un catalizador apropiado que imponga una barrera cinética a su formación [2]. Así, el uso de catalizadores efectivos es el mayor reto en esta ruta. Según la literatura científica, los catalizadores de hidrodesulfuración modificados, basados en sulfuro de molibdeno (MoS_2), son especialmente selectivos para la obtención de alcoholes lineales, y entre ellos, el etanol. Por ello, y con objeto de afrontar el diseño óptimo de un proceso industrial, fue necesario estudiar aspectos relevantes de esta ruta termoquímica que no se han tratado en detalle en bibliografía. Así, en la presente tesis se ha investigado la recirculación de metanol, debido a que éste es un intermedio de reacción y su recirculación puede ser beneficiosa para mejorar la productividad a etanol. Por otra parte, se ha obtenido un modelo cinético con experimentos realizados a escala laboratorio con coalimentación de metanol, y se ha validado dicho modelo cinético con experimentos realizados a mayor escala (bench), con el objeto de poder usarlo posteriormente en el diseño de plantas industriales.

Para cumplir con los objetivos de la tesis se llevaron a cabo diferentes tareas. En primer lugar, se seleccionó un catalizador patentado basado en MoS_2 dopado con K y Co, producido por un fabricante industrial. Se desarrollaron distintos programas experimentales realizados en una instalación a escala laboratorio y en otra a escala bench. Con estos ensayos experimentales se estudió la estabilidad del catalizador, el efecto de las variables de operación (temperatura, presión, relación H_2/CO y velocidad espacial), el efecto de alimentación de metanol como reactivo, y se obtuvo un modelo cinético, teniendo en cuenta los ensayos con recirculación de metanol.

Para la obtención de dicho modelo cinético se propuso un esquema de reacción, teniendo en cuenta la bibliografía disponible y un modelo de ecuaciones empíricas de tipo potencial.

La determinación de los parámetros del modelo mediante regresión se obtuvo minimizando una función de máxima verosimilitud, que implicaba a su vez resolver las ecuaciones diferenciales de balance en flujo pistón para los principales compuestos que intervienen en la reacción (monóxido de carbono, hidrógeno, metanol, etanol, propanol, metano, dióxido de carbono y agua). Una vez obtenido el modelo, se comprobaron las hipótesis del mismo mediante un test de normalidad y homocedasticidad, y se determinó la relevancia estadística de los parámetros obtenidos mediante el cálculo de los intervalos de confianza. Tras esto, se validó el modelo obtenido mediante un conjunto de ensayos experimentales a escala bench. Dicha validación se llevó a cabo con un doble propósito: (I) verificar el modelo cinético a una mayor escala y (II) en unas condiciones de operación similares a las que se obtendrían en un proceso industrial, es decir, recirculando subproductos como metanol, dióxido de carbono e hidrocarburos. El modelo cinético obtenido en la presente investigación predice correctamente los ensayos experimentales. La metodología aplicada en esta tesis para obtener dicho modelo cinético es general y aplicable a cualquier otro catalizador de síntesis de alcoholes superiores.

With the continuous climbing of crude oil price in recent decades and the limited resources of fossil fuels, research on alternative energy resources began to be more and more important, such as biofuels, especially ethanol and other higher alcohols used as additives and substitutes for gasoline. In recent years, oil prices have fallen, and so the competitiveness of biofuels. However, further study on alternative biofuels is needed to prevent climate change, reduce dependence on imported oil and preserve the world for future generations.

The gasification of biomass, followed by catalytic conversion of synthesis gas into higher alcohols, is a promising process for the production of fuels and chemicals [1]. In the catalytic synthesis, the most favored product from a thermodynamic point of view is methane, so its production must be controlled using an appropriate catalyst to impose a kinetic barrier to its formation [2]. Thus, the use of effective catalysts is the biggest challenge on this route. According to the scientific literature, hydrodesulfurization modified catalysts based on molybdenum sulfide (MoS_2), are especially selective for producing linear alcohols, and among them, ethanol. Therefore, and in order to determine the optimal design of an industrial process, it was necessary to study relevant aspects of this thermochemical route that have not been discussed in detail in literature.

Thus, in this thesis, methanol co-feeding was investigated because methanol is an intermediate product and its recirculation may be beneficial to improve ethanol productivity. Moreover, a kinetic model was obtained with methanol co-feeding experiments, carried out on laboratory scale, and the validation of the kinetic model with experiments on a larger scale (bench). The kinetic model would be used to design industrial plants.

In order to achieve the aims of the thesis, different tasks were carried out. A patented catalyst based on MoS_2 doped with K and Co, was produced by an industrial manufacturer. Several groups of experiments were carried out at a laboratory set-up and others at bench scale facility. With these experimental tests the stability of the catalyst, the effect of operating variables (temperature, pressure, H_2/CO and space velocity) and the effect of methanol co-feeding was studied. Moreover, a kinetic model was determined, also considering the tests with methanol co-feeding.

To obtain this kinetic model, a reaction scheme for higher alcohol synthesis over sulfide molybdenum catalysts was taken from the literature and a power-law model was assumed for the reaction rate of compounds. A differential mole balance equations in the tubular reactor for the main products (carbon monoxide, hydrogen, methanol, ethanol, propanol, methane, carbon dioxide and water) needed to be solved.

The kinetic parameters were obtained by minimizing a maximum likelihood function. Once the kinetic model was determined, it was necessary to validate the assumptions of the regression model by residual analysis so, the tests of normality and homoscedasticity were applied and the statistical significance of the regression parameters was determined by calculating confidence intervals. After that, a set of bench scale experiment tests was used to validate the kinetic model. This validation was performed with a dual purpose: (i) verify the kinetic model on a larger scale and (ii) under similar operating conditions to those obtained in an industrial process, that is to say, recirculating products such as methanol, carbon dioxide and hydrocarbons. The kinetic model obtained in this research predicts correctly the experimental tests. The methodology used in this thesis to obtain a kinetic model is general and applicable to any other catalyst of higher alcohols synthesis.

2. ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta tesis se ha dividido en los siguientes puntos:

-Antecedentes, objetivo y alcance: Se justifica la temática de la tesis y se exponen los objetivos y el alcance de la misma.

-Producción de bioetanol: Se explican las distintas rutas de producción de etanol, y se desarrolla de forma más detallada la etapa de síntesis catalítica dentro de la ruta termoquímica, en la cual se ha centrado la presente tesis, debido al interés existente en la mejora de los catalizadores de dicha ruta para hacer el proceso comercialmente viable. Posteriormente, se realiza un estudio bibliográfico acerca de los catalizadores de MoS₂.

-Materiales y metodología: Se explica en detalle las instalaciones experimentales (escala laboratorio y bench) en las cuales se han llevado a cabo los ensayos, cuáles se han realizado en cada una de dichas instalaciones y cómo se ha determinado el modelo cinético y su validación.

-Resultados y discusión: Se presentan y discuten los resultados de los programas experimentales realizados en las instalaciones, así como la determinación de los parámetros del modelo cinético y su validación.

-Conclusiones: Se exponen las conclusiones generales del trabajo de tesis y se proponen líneas futuras de trabajo.

-Referencias bibliográficas.

-Publicaciones: Copia completa de los trabajos publicados relacionados con la presente tesis:

- M.A Portillo Crespo, A. L. Villanueva Perales, F. Vidal-Barrero, M. Campoy “Effects of methanol co-feeding in ethanol synthesis from syngas using alkali-doped MoS₂ catalysts”, Fuel Processing Technology, 134, 2015, 270–274
- M.A. Portillo, A.L. Villanueva Perales, F. Vidal-Barrero, M. Campoy “A kinetic model for the synthesis of ethanol from syngas and methanol over an alkali-Co doped molybdenum sulfide catalyst: Model building and validation at bench scale” Fuel Processing Technology 151, 2016, 19–30
- Portillo M.A, Vidal-Barrero F., Villanueva Perales A.L., Ollero P., Ladrón de Guevara F., Sanz J.L., Arjona R., Pinna M.G., Congreso 2-CIAB (Segundo Congreso Iberoamericano de Biorrefinerías), “Síntesis de etanol sobre un catalizador de sulfuro de molibdeno en un reactor de lecho fijo a escala laboratorio”, Jaen, Abril 2013
- Plumed M. J., Portillo M. A., Vidal-Barrero F., Villanueva Perales A.L., Ollero P., Ladrón de Guevara F., Sanz J.L., Arjona R., Pinna M.G., Congreso 2-CIAB (Segundo Congreso Iberoamericano de Biorefinerías) “Síntesis de etanol sobre un catalizador de sulfuro de molibdeno en un reactor de lecho fijo a escala bench”, Jaen, Abril 2013

3. ANTECEDENTES, OBJETIVO Y ALCANCE

3.1. Antecedentes

En la actualidad, la demanda energética mundial en general, y el consumo de combustible para el transporte en particular, muestra una clara tendencia al aumento y es satisfecha en gran parte por el consumo de recursos fósiles. Los mayores problemas del uso desmesurado de los mismos son, entre otros, el agotamiento de las reservas de petróleo, la alta dependencia exterior, lo que conlleva elevados riesgos de suministro, y las altas emisiones de gases de efecto invernadero en su combustión. Para hacer frente a esta situación, en el sector transporte, se están buscando alternativas al uso de los combustibles fósiles, fomentando el uso de biocombustibles, que son aquellos producidos a partir de energía primaria renovable.

De todos los biocombustibles existentes, el bioetanol muestra un considerable interés para su uso en automoción, usándose como aditivo o sustituto potencial de las gasolinas. El uso del etanol como biocombustible para el transporte es el mayoritario, aunque también se utiliza en menor medida como materia prima para la producción de bebidas alcohólicas y para la fabricación de una gran variedad de productos químicos. Por tanto, hay un creciente interés por la obtención de etanol a partir de materias primas renovables, especialmente de la biomasa, lo que conlleva a un creciente aumento en investigación y desarrollo.

En este marco, el Grupo de Bioenergía del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (DIQA) de la Universidad de Sevilla ha colaborado en numerosos proyectos de investigación [3]. La actividad del Grupo de Bioenergía del DIQA en el campo de la síntesis de biocombustibles se inicia en Enero del 2004 con la participación en el Proyecto RENEW, del VI Programa Marco de la Unión Europea. Dicho proyecto tuvo una duración de 4 años y su objetivo fue desarrollar, comparar y, en algunos casos, desarrollar varias vías de producción de biocombustibles de automoción a partir de biomasa lignocelulósica. El Grupo de Bioenergía del DIQA participó en el subproyecto cuatro del proyecto RENEW "SP4: Optimisation of Bioethanol Production", liderado por la empresa Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías (ABNT). En dicho subproyecto (i) se estudió experimentalmente la conversión catalítica de gas de síntesis a etanol en un reactor de lecho fijo con catalizadores desarrollados por ABNT; (ii) se realizó el análisis técnico-económico y ambiental de alternativas de proceso para la producción de etanol por vía termoquímica y (iii) se realizaron ensayos experimentales en un gasificador de lecho fluidizado con el objetivo de producir gas de síntesis para su posterior conversión a etanol.

De forma paralela, y siguiendo con la línea iniciada en el Proyecto RENEW, surgió el Proyecto del Plan Nacional “Producción por vía termoquímica de bioetanol para automoción” (Proyecto BIOCOM) el cual tuvo una duración de tres años (2006-2008) y en el que el Grupo de Bioenergía del DIQA estudió el comportamiento de catalizadores de síntesis directa en un reactor tipo Slurry, en lugar de un reactor de lecho fijo, y se realizó el análisis técnico económico y de ciclo de vida de nuevas alternativas de proceso surgidas a partir de los nuevos datos de laboratorio. Ambos proyectos fueron los predecesores del Proyecto CENIT “Investigación y Desarrollo de Etanol para Automoción” (Proyecto I+DEA). Dicho proyecto tuvo una duración de 4 años (2007-2010). El proyecto estuvo equitativamente cofinanciado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial (CDTI) perteneciente al Ministerio de Industria, Turismo y Comercio de España y por Abengoa Bioenergía. Dentro de dicho proyecto, el Grupo de Bioenergía desarrolló las siguientes tareas:

- Elaboración de una base de datos, con información técnica y económica obtenida de ingenierías, proveedores y tecnólogos para la evaluación de los procesos seleccionados.
- Evaluación tecno-económica y medioambiental de las configuraciones de proceso seleccionadas.
- Diseño básico del proceso de producción industrial.
- Programa experimental de evaluación de catalizadores.
- Desarrollo de un modelo cinético a partir de los datos generados por los catalizadores identificados como más prometedores.
- Diseño básico del reactor de síntesis del proceso industrial para su integración en simulación con Aspen Plus.

Dentro de este último proyecto se enmarca la presente tesis. Una de las tareas del proyecto fue la evaluación experimental de catalizadores. Por petición de Abengoa Bioenergía, el Instituto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia desarrolló y fabricó distintas formulaciones de catalizadores de sulfuro de molibdeno con el objetivo de evaluarlos y seleccionar cuál de ellos era el más prometedor. El resultado de esta investigación fue la patente presentada en 2012 por Abengoa Bioenergía [4] pues las nuevas formulaciones de catalizadores mejoraron el estado del arte. En particular, en la patente aparecen cuatro catalizadores de sulfuro de molibdeno, correspondiente a los ejemplos 1 a 4, los cuales fueron fabricados por dos empresas dedicadas a la producción industrial de catalizadores (Albemarle y Grace). Estos catalizadores, nombrados aquí como catalizadores 1 a 4, se evaluaron en la planta a escala laboratorio del Grupo de Bioenergía. Los catalizadores número 1 y 2 sólo contenían K, Mo y Co, mientras que los catalizadores 3 y 4 contenían también Zn y Ga respectivamente. La diferencia entre los catalizadores 1 y 2 era únicamente el método de fabricación.

Para la selección del catalizador, se llevaron a cabo ensayos en una misma condición de operación, típica para los catalizadores de MoS₂. El criterio seguido para la selección del mejor catalizador fue el de mayor selectividad a etanol con una conversión por paso de CO aceptable a nivel industrial (>20%). Finalmente se eligió el catalizador 1 fabricado por Albemarle, con el que se obtenía una conversión de CO del 35% y una selectividad en base carbono a etanol del 28,5%. Este catalizador es el que se usó para los estudios realizados en esta tesis.

Dentro del mismo proyecto I+DEA se llevó a cabo otra tesis [5] que tenía como objetivo estudiar la viabilidad técnica, económica y ambiental de diferentes alternativas de proceso para la producción catalítica de bioetanol mediante la ruta termoquímica. En dicha tesis se diseñaron, modelaron y simulaban mediante Aspen Plus distintas alternativas de proceso. Además se estimaron los costes de inversión y operación con el objetivo de identificar las alternativas más prometedoras económicamente. Entre las conclusiones obtenidas cabe destacar que al evaluar las configuraciones de proceso para el estado del arte de catalizadores de mezclas de alcoholes basados en rodio y basados en sulfuro de molibdeno se concluyó que con los primeros se conseguían mayores conversiones de biomasa a etanol, consecuencia de su mayor selectividad a etanol, pero debido al elevado precio del rodio, los menores costes de producción se obtenían con catalizadores de sulfuro de molibdeno.

En los estudios se encontró la necesidad de saber para estos últimos cómo afectaba la recirculación de metanol al reactor y el efecto de sus condiciones de operación a la eficiencia de todo el proceso, aspectos que se han abordado en la actual tesis como se detalla a continuación.

3.2. Objetivo y alcance

El objetivo principal de la tesis es determinar una metodología general para obtener modelos cinéticos de catalizadores de síntesis de alcoholes superiores basados en sulfuro de molibdeno, con el fin de usarlos para el diseño a escala industrial del proceso catalítico objeto de estudio.

Así, en la presente tesis se determinó un modelo cinético que permite predecir cómo afectan la composición de la alimentación al reactor y sus condiciones de operación a la productividad y selectividad de etanol y otros productos, con el objeto de poder diseñar de manera eficiente el proceso termoquímico de producción de bioetanol a escala industrial. En particular, en el caso de catalizadores de síntesis de mezcla de alcoholes basados en sulfuro de molibdeno dopados con álcalis, se generan fundamentalmente alcoholes lineales mediante un mecanismo de inserción de CO al alcohol precursor.

Debido a que se produce metanol como producto final, surge la idea de recircular dicho metanol para aumentar la productividad a etanol, evitando de esta forma obtener un producto final no deseado. En la literatura no existen estudios donde se investigue con cierto detalle la recirculación de metanol, ni se ha obtenido ningún modelo cinético usando este tipo de ensayos experimentales.

Para cumplir el objetivo principal de la tesis se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Estudio bibliográfico de las rutas termoquímicas de producción de etanol, en especial, de la síntesis directa basada en catalizadores de sulfuro de molibdeno.
- Para el catalizador seleccionado, realización de ensayos experimentales en un amplio rango de condiciones de operación (temperatura, presión, H_2/CO y velocidad espacial) a escala laboratorio con el fin de estudiar la estabilidad del catalizador y el efecto de las condiciones de operación.
- Aplicación de una metodología de superficie de respuesta para determinación de un modelo de caja negra con el objetivo de optimizar las condiciones de operación en base a máxima conversión de etanol, selectividad o productividad a etanol.
- Estudio a escala laboratorio de la síntesis de etanol a partir de gas de síntesis coalimentando metanol y gas de síntesis sobre catalizadores de sulfuro de molibdeno dopados con álcalis.
- Planteamiento de un modelo cinético para la síntesis de alcoholes superiores a partir de gas de síntesis y metanol, así como la regresión de sus parámetros a partir de los ensayos experimentales previos a escala laboratorio. Validación estadística del modelo.
- Validación del modelo cinético con ensayos realizados a escala bench donde se simula una operación a escala industrial, con recirculación de reactivos no convertidos, subproductos gaseosos y metanol.

4. PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

4.1. Producción mundial de etanol

En la actualidad son necesarias fuentes de energías alternativas para mitigar el cambio climático, reducir la dependencia energética exterior y conservar el mundo para generaciones futuras. En el sector del transporte, una opción puede ser el uso de biocombustibles como bioetanol y biodiésel. Esta tesis se centra en el bioetanol, que en general, puede producirse según tres rutas:

- Ruta termoquímica mediante conversión catalítica de gas de síntesis producido a partir de gas natural, carbón o biomasa
- Ruta bioquímica mediante fermentación de azúcares de la biomasa amilácea (trigo, maíz, etc...), azucarada (caña de azúcar, remolacha), o lignocelulósica.
- Ruta mixta (termoquímica-bioquímica) en la que a partir de biomasa se genera gas de síntesis y mediante microorganismos se transforma en etanol

Como se puede observar en la Fig. 1, la evolución de la producción de etanol no ha sido uniforme en los últimos años. No obstante, desde el año 2012 hasta la actualidad, ha seguido una tendencia creciente después de un periodo de estancamiento (2010-2012). Dicho incremento se debió en gran medida a la buena cosecha de maíz y caña de azúcar y los bajos precios del petróleo crudo, haciendo que los costes de producción se mantuviesen bajos [6].

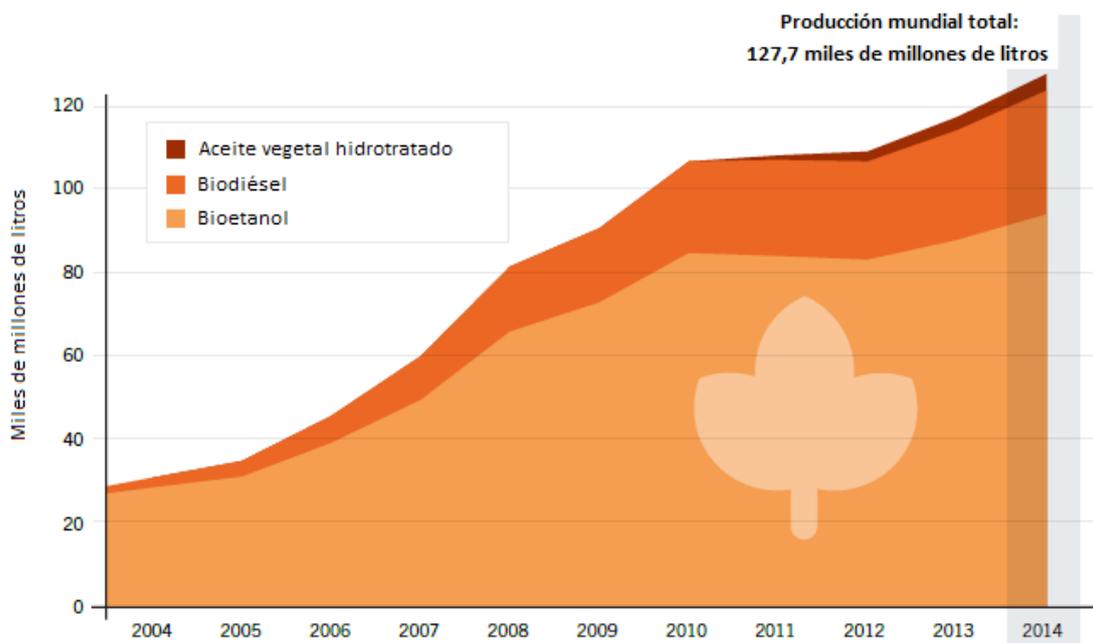


Fig. 1.- Evolución de la producción mundial de biocombustibles entre 2004-2014 [6]

El etanol es el biocombustible con mayor producción mundial. Su producción actual en volumen es aproximadamente el triple de la producción de biodiesel. Estados Unidos es el principal productor (54.300 millones de litros en 2014), seguido de Brasil (26.500 millones de litros en 2014). Ambos países generan el 86% de la producción total, como se muestra en la Fig. 2. La mayor parte del etanol se produce a partir de cultivos de azúcar (aproximadamente el 61%) mientras que el resto se produce a partir de cereales. Las materias primas utilizadas varían considerablemente en función del país o región. Por ejemplo, en Estados Unidos se utiliza principalmente el maíz, mientras que en Brasil se utiliza la caña de azúcar y en China el sorgo o yuca [6].

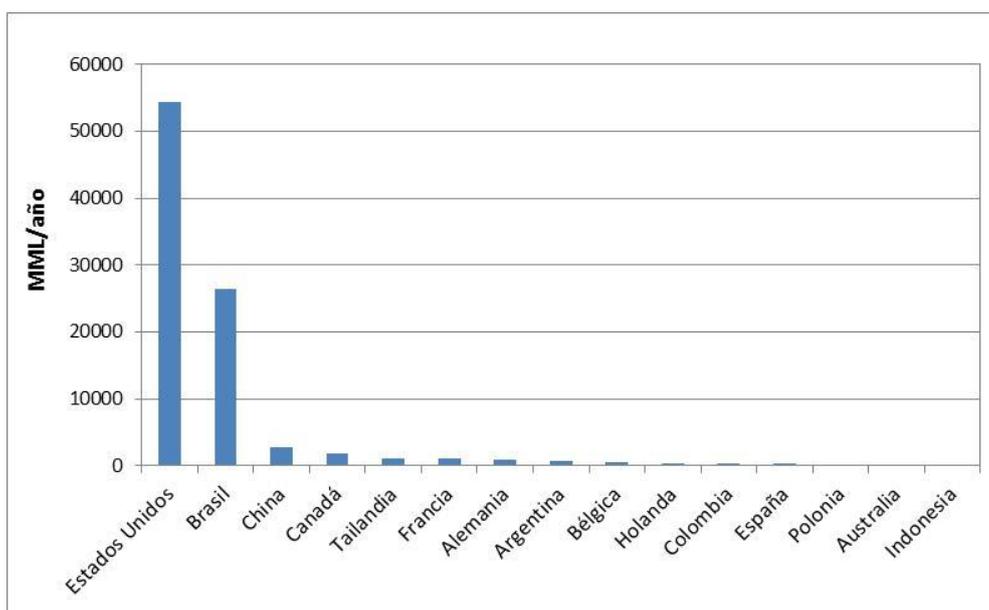


Fig. 2.- Producción anual en 2014 de los principales países productores de bioetanol a nivel mundial. Adaptada de [6].

En cuanto a la Unión Europea, la capacidad de producción de etanol fue 5661 millones de litros (Tabla 1), un 10% de la capacidad total instalada en Estados Unidos en 2014 [7]. El consumo de biocombustibles para el transporte ha aumentado un 6,1% entre los años 2013 y 2014, según lo publicado por EurObserv'ER [7], llegando a un total de 14 millones de toneladas. Del consumo total, el 19,1% es bioetanol lo que supone un total de 2,67 millones de toneladas o 3388 millones de litros [7].

Tabla 1.- Capacidad de producción de etanol de los principales productores europeos en 2014.

Compañía	País	Producción en 2014 (10⁶ L)	Materia prima
Abengoa Bioenergía	España	1281	Cebada, trigo, cereales, maíz.
Tereos	Francia	1260	Azúcares refinados, remolacha, cereales, trigo.
CropEnergies	Alemania	1200	Azúcares refinados, remolacha, trigo.
Cristanol	Francia	550	Azúcares refinados, remolacha, glucosa.
Vivergo	Reino Unido	420	Trigo.
Agrana	Austria	400	Trigo, maíz.
Verbio	Alemania	340	Azúcares refinados, cereales.
Agroetanol	Suecia	210	Cereales.

Todas las plantas anteriormente mencionadas producen etanol de primera generación, es decir, empleando como materias primas cultivos alimenticios como el maíz o la caña de azúcar. Sin embargo, la obtención de biocombustibles mediante materias primas alimenticias ha creado una gran controversia por varias razones: (1) Compiten con productos alimenticios; (2) Contribuyen a un aumento del precio de dichos productos alimenticios; (3) Traslada las cargas medioambientales hacia el impacto sobre el uso de la tierra; (4) Controversia en cuanto a la reducción de GHG [8].

Debido a dicha controversia, surgen los llamados biocombustibles de segunda generación los cuales no utilizan materias primas alimenticias, sino que utilizan materias primas que contienen celulosa como por ejemplo, paja, restos de cosechas, tallos de maíz, bagazo de caña, residuos orgánicos municipales etc. La producción de biocombustibles de segunda generación está en vía de desarrollo existiendo multitud de proyectos de investigación en el mundo [7].

Existen pocas plantas produciendo etanol de segunda generación. En Europa, la primera planta de tamaño comercial se encuentra en Crescentino, en el norte de Italia, la cual está en funcionamiento desde octubre de 2013 con una capacidad de 80 millones de litros al año perteneciente a la empresa Beta Renewables. Biochemtex y Beta Renewables han firmado un contrato en octubre de 2014 con Energochemica SE para construir una planta en Strážske, Eslovaquia. La planta tendrá 55000 toneladas de producción anual (70 millones de litros/año). Se prevé que esté en pleno funcionamiento en la primera mitad del 2017 [9].

En Estados Unidos existen algunas plantas de tamaño comercial que han comenzado a funcionar recientemente. En Florida, se encuentra la planta de INEOS-Bio con una capacidad de producción de 30 millones de litros, la cual se puso en marcha en julio de 2013. Dicha planta emplea la ruta mixta entre bioquímica y termoquímica (gasificación de biomasa para producción de gas de síntesis y fermentación del gas de síntesis para producir etanol) [10]. En Iowa, se encuentra la planta de POET/DSM que está operativa desde septiembre de 2014, con una capacidad de producción de 75 millones de litros de etanol. La planta procesa 770 toneladas de biomasa todos los días [7]. Un mes más tarde, en octubre de 2014, la empresa española Abengoa puso en marcha su primera planta en Hugoton, Kansas (siete años después de haber construido su planta piloto en York). Dicha planta costó 685 millones de dólares y tiene una capacidad de producción de 95 millones de litros. En diciembre de 2015, Abengoa decidió suspender la producción en dicha planta debido a problemas financieros [11]. En octubre de 2015, Dupont inaugura en Nevada una nueva planta para la producción de bioetanol celulósico con una capacidad de producción de 114 millones de litros [7].

En Brasil, GranBio puso en marcha su primera planta para producción de etanol celulósico en septiembre de 2014 con una capacidad de producción de 82 millones de litros por año. En diciembre de 2014, Raizen energía S.A. puso en marcha una planta para la producción de etanol en Sao Paulo, Brasil con una capacidad de 40 millones de litros al año. La tecnología de dicha planta ha sido probada con anterioridad en una planta de demostración que posee la compañía en Ottawa [12]. Todas las plantas operativas mencionadas anteriormente se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2.- Plantas comerciales de producción de etanol de segunda generación.

Compañía	País	Localización	Capacidad (ML)	Ruta
Beta Renewables	Italia	Crescentino	80	Bioquímica
INEOS-Bio	EEUU	Florida	30	Mixta
POET/DSM	EEUU	Iowa	75	Bioquímica
Dupont	EEUU	Nevada	114	Bioquímica
GranBio	Brasil	Alagoas	82	Bioquímica
Raizen energía S.A.	Brasil	Sao Paulo	40	Bioquímica

Como se puede observar en la Tabla 2 no existe actualmente operativa ninguna planta para la producción de etanol de segunda generación mediante la ruta termoquímica [13,14]. La empresa Kior puso en marcha en Columbus una planta con una capacidad de 50 millones de litros que permite la transformación de astillas de madera en etanol y otros bioproductos. Sin embargo, a comienzo de 2014, se produjo la parada de la misma hasta conseguir la inversión necesaria para realizar una serie de mejoras que permitieran dar mayor competitividad al producto. Finalmente, a comienzos de 2015, la empresa ha sido declarada en bancarrota y dicha planta se encuentra parada. La compañía Enerkem inauguró en Junio de 2014 una planta comercial diseñada para la producción de metanol y etanol a partir de residuos sólidos urbanos. Actualmente, se encuentra produciendo metanol mientras que el módulo para la producción de etanol se espera que esté operativo para 2017 [15]. Enerkem propone una ruta indirecta para la producción de etanol pasando por metilacetato como intermedio de reacción. El gas de síntesis se produce mediante gasificación de biomasa. Parte del CO y del H₂ del gas de síntesis producido, se utiliza para producir metanol. Dicho metanol reacciona con monóxido de carbono para producir metilacetato, el cual reacciona con H₂, para producir etanol [16].

Que no exista ninguna planta termoquímica produciendo etanol mediante síntesis directa es debido a dos razones. La primera, es que es necesaria una inversión muy grande para poder aprovechar la economía de escala. La segunda es que la vía termoquímica parte de tecnologías maduras para la generación de gas de síntesis, sistema de limpieza y acondicionamiento del mismo, pero es necesario desarrollar catalizadores eficientes para la conversión de gas de síntesis a etanol mejorando la selectividad al producto deseado, evitando la formación de productos secundarios (hidrocarburos y dióxido de carbono principalmente).

La Unión Europea (UE) se ha comprometido a que en 2020 el 10% del combustible para el transporte provenga de fuentes renovables. El 28 de abril de 2015, el Parlamento Europeo votó a favor del consenso alcanzado con los Gobiernos de la UE para limitar el volumen de combustible producido a partir de cultivos alimentarios como la semilla de colza o el aceite de palma. La nueva legislación entrará en vigor en 2017 [17]. Por tanto, es necesario continuar investigando la producción de etanol de segunda generación para hacer de esta ruta una alternativa comercialmente viable.

4.2. Usos del etanol

El bioetanol muestra un considerable interés para su uso en automoción, usándose como aditivo o sustituto potencial de las gasolinas. El uso del etanol como biocombustible para el transporte es el mayoritario, aunque también se utiliza en menor medida como materia prima para la producción de bebidas alcohólicas y para la fabricación de una gran variedad de productos químicos.

4.2.1. Uso del etanol como biocombustible

La utilización del etanol como combustible ha pasado por varias etapas a lo largo de la historia. Henry Ford (fundador de la compañía Ford Motor) y Charles F. Kettering (jefe de investigación en General Motors) afirmaban en los años 20 que el etanol era el combustible del futuro [18]. La Standard Oil empleó a principios de los años veinte, mezclas de 25% de etanol en gasolina, pero los elevados precios del maíz (producto del que se obtenía) hicieron abandonar el proyecto; además, el petróleo irrumpió en el mercado como un combustible más barato, eficiente y con mayor disponibilidad. Posteriormente, en la década de los 70, con la crisis del petróleo disminuyó la oferta, por lo que se disparó su precio incrementándose el de la gasolina un 100% [19]. Debido a esto, a finales de 1979, los biocombustibles se volvían a presentar como una alternativa. En 1990, la guerra de Kuwait elevó más todavía los precios de los hidrocarburos, afianzando la idea de nuevas fuentes de energía alternativas.

Hasta los años 80, la principal motivación para la producción de etanol fue su uso como combustible alternativo para automoción disminuyendo la dependencia exterior. A partir de mediados de los 80, a esta motivación se unieron las políticas de mejoras medioambientales, principalmente en lo relativo a emisiones gaseosas. El creciente interés que han generado en los últimos años los problemas derivados del cambio climático, producido por las emisiones de gases de efecto invernadero, ha hecho que se busquen combustibles más respetuosos con el medio ambiente aumentando así el interés por el bioetanol.

Los alcoholes pueden ser usados como combustibles en motores de combustión, ya sea puros o mezclados en diferentes proporciones con gasolina. En la Tabla 3 se comparan las propiedades de la gasolina y diferentes alcoholes. Como se puede observar, la densidad de la gasolina es similar a la de otros alcoholes superiores. En cuanto al número de octano, que es una medida de la capacidad antidetonante del combustible cuando se comprime dentro del cilindro de un motor, los alcoholes muestran un número de octano superior al de la gasolina, que los hacen muy atractivos, ya sean puros o como potenciador del octanaje de la gasolina. El número de octano decrece con el aumento de longitud de la cadena del alcohol como se puede observar en la Tabla 3. El elevado número de octano y el elevado calor de vaporización de los alcoholes permiten que se pueda aumentar la relación de compresión en el motor sin provocar problemas de autoignición, lo que supone una mejora en la eficiencia global del motor [20]. Por otro lado, la densidad energética de los alcoholes es más baja que la de la gasolina, por lo que es necesario quemar más combustible para obtener la misma cantidad de energía. La presión de vapor es otra propiedad crucial de los combustibles de automoción que afecta al arranque del motor en ambientes fríos.

La presión de vapor Reid es un parámetro muy utilizado para la evaluación de combustibles. La presión de vapor del combustible debe ser lo suficientemente alta para asegurar un fácil arranque del motor, pero no muy alta pues una formación excesiva de vapores puede bloquear el sistema de alimentación de combustible. Aunque tanto los alcoholes como la gasolina muestran presiones de vapor Reid bajas, la mezcla de ambos provoca un incremento en dicha presión debido al comportamiento no ideal de la mezcla. La adición de pequeñas cantidades de metanol o etanol a la mezcla (< 1%) aumenta la presión de vapor del combustible en gran medida.

Tabla 3.- Propiedades características de combustibles para gasolinas y alcoholes [20].

Combustible	Gasolina	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol
Densidad a 20 °C	0,74-0,80	0,79	0,79	0,79	0,81
Número octano (RON)	91-99	109	108	105	98
Punto de ebullición (°C)	38 – 204	65	78	97	118
Calor de combustión, PCI (MJ/L)	32,8	15,7	21,0	24,6	27-29
Calor de vaporización (MJ/L)	0,20-0,28	0,93	0,73	0,63	0,57
Presión de vapor Reid a 37,8 °C (kPa)	55-56	32	16	6	2

4.2.2. Uso del etanol como bioproductos

El uso mayoritario del etanol, como se mencionó anteriormente, es como combustible aunque también se utiliza para la fabricación de una gran variedad de productos químicos como se muestra en la Fig. 3 [21]. Entre los productos químicos producidos a partir de etanol destacan el hidrógeno obtenido mediante pilas de combustibles tipo DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell), etileno, 1,3-butadieno, propileno e hidrocarburos superiores, butanol, acetaldehído, ácido acético etc... [21, 22]. El principal reto a superar para el aumento del uso del bioetanol como materia prima para la producción de químicos es el desarrollo de nuevos catalizadores de alto rendimiento. Además es necesaria la reducción de costes en el proceso para que sean competitivos con los procesos de obtención de dichos productos mediante rutas no renovables [21]. Los químicos más prometedores para ser producidos a partir del bioetanol, según un estudio realizado recientemente, son el dietiléter, 1,3-butadieno, acetato de etilo, propileno y etileno, mientras que los más desfavorables son ácido acético, n-butanol, isobutileno, hidrógeno y acetona [23].

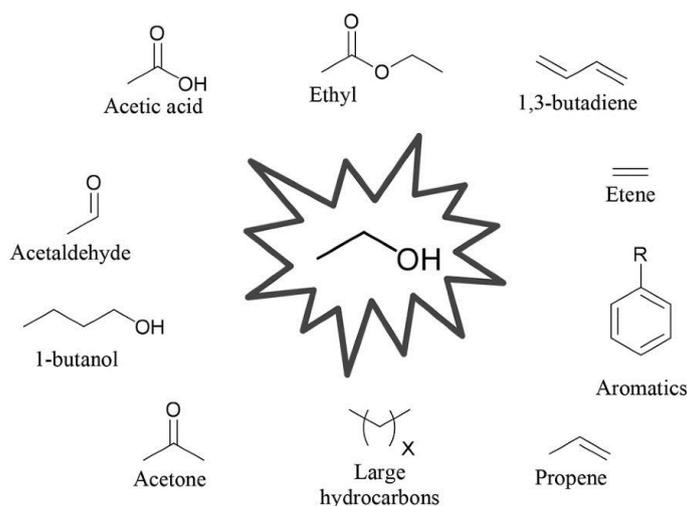


Fig. 3.- Productos químicos producidos a partir de etanol [21]

4.3. Proceso termoquímico de producción de etanol: síntesis catalítica.

El presente trabajo se enmarca dentro de la ruta termoquímica a partir de biomasa. Dicha ruta se basa en la gasificación de la biomasa, limpieza y acondicionamiento del gas y, mediante el uso de catalizadores de síntesis directa, obtención de bioetanol. Esta ruta termoquímica de producción de etanol, en proceso de investigación, tiene un creciente interés en los últimos años ya que se pueden producir combustibles cuyas emisiones netas de gases invernadero sean casi neutrales debido a que el CO_2 liberado a la atmósfera se recicla a través de la fotosíntesis [24], a diferencia de las rutas que parten de los combustibles fósiles, que tienen un balance positivo de emisiones.

Como se puede observar en la Fig. 4, el primer paso de la ruta termoquímica es la gasificación de la biomasa para producir un gas de síntesis que contiene principalmente H_2 y CO , aunque también otras impurezas y contaminantes. Tras esto, se somete a una etapa de limpieza para eliminar los contaminantes como H_2S , alquitranes, álcalis o NH_3 . A continuación, se somete a un proceso de acondicionamiento del gas para conseguir un gas adecuado para la etapa de síntesis catalítica, en la cual el gas de síntesis se transforma mayoritariamente en el producto deseado, aunque también se producirán otros subproductos. Finalmente, se separan los distintos compuestos. El gas de síntesis que no ha reaccionado se recircula al proceso o puede ser usado para la generación de calor o electricidad, mientras que los distintos productos y subproductos son sometidos a una etapa de acondicionamiento para su posterior venta en el mercado.

La presente tesis se centra en la etapa de síntesis catalítica de la ruta termoquímica (rodeada en rojo en la Fig. 4).

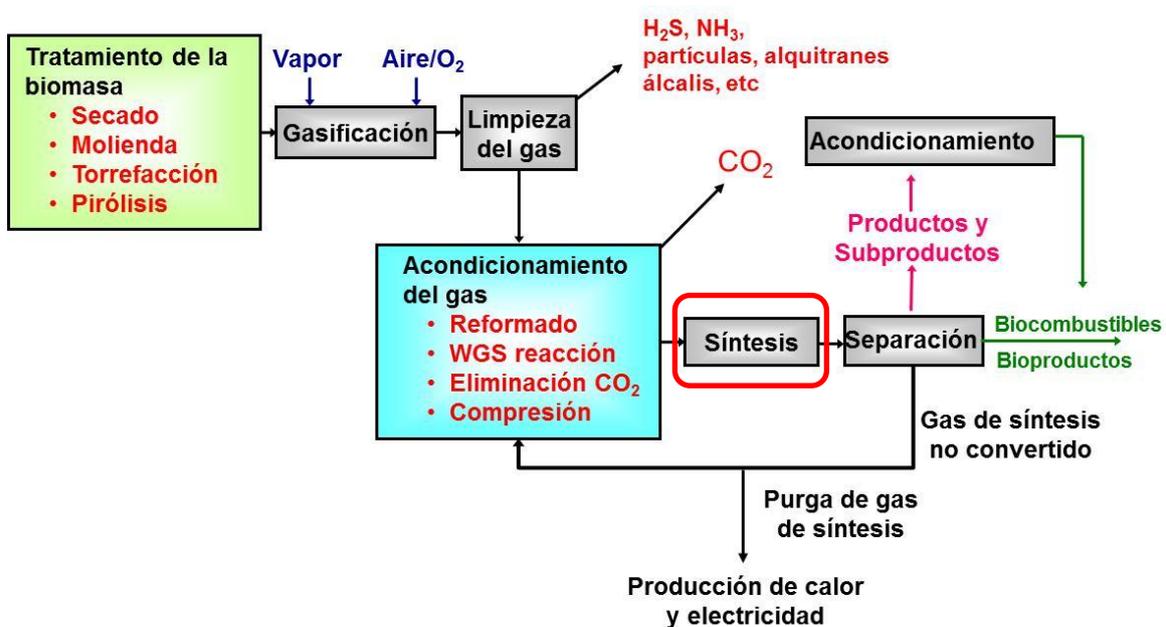


Fig. 4.- Esquema general de la producción de químicos o combustibles por la ruta termoquímica a partir de biomasa.

La conversión catalítica de gas de síntesis a alcoholes superiores es un campo en investigación desde el comienzo del siglo XX. Como se ha mencionado anteriormente (apartado 4.1), en la actualidad no existe en funcionamiento ninguna planta comercial para la producción de etanol mediante la ruta termoquímica [13,14]. Son necesarias mejoras en el diseño del catalizador y en el proceso para que la ruta termoquímica de producción de etanol sea comercialmente viable [14].

El gas de síntesis producido mediante gasificación de biomasa puede ser catalíticamente convertido en una amplia gama de combustibles líquidos y productos químicos (Fig. 5). Dependiendo del catalizador utilizado se favorecerá la producción de unos productos u otros [14].

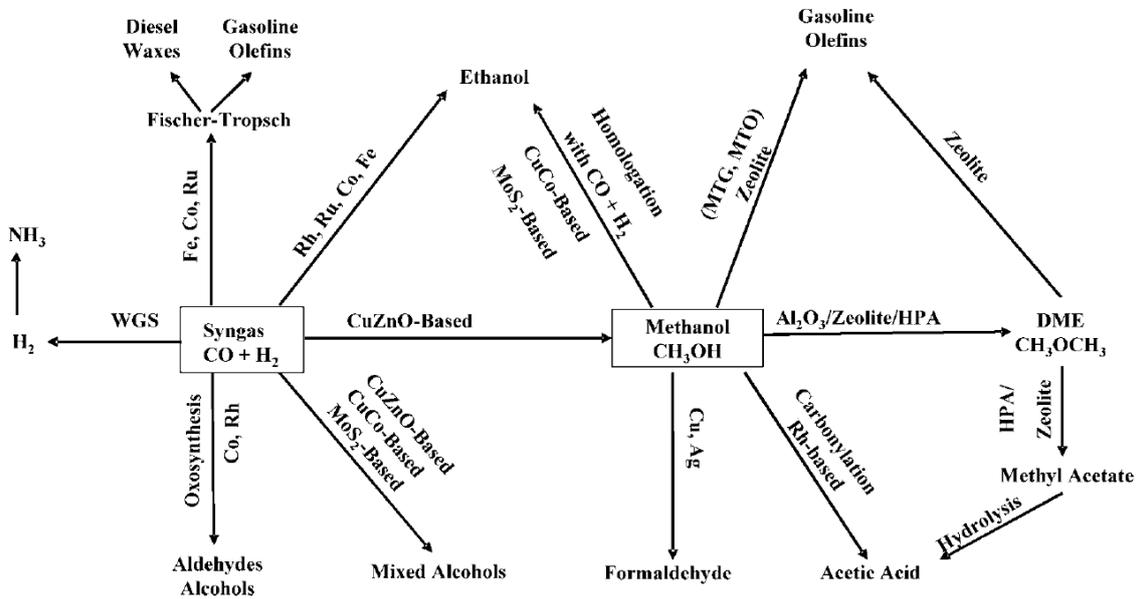


Fig. 5.- Combustibles y productos químicos obtenidos a partir de gas de síntesis [14]

La obtención de etanol y alcoholes superiores a partir de gas de síntesis (Fig. 6) puede llevarse a cabo en una sola etapa catalítica (ruta directa) o en varias etapas (ruta indirecta). En la síntesis directa, el producto deseado (etanol) se produce directamente a partir de gas de síntesis, mientras que la ruta indirecta se caracteriza por la producción de intermedios de reacción generados a partir de gas de síntesis. Las rutas indirectas para la producción de etanol tienen como producto intermedio el metanol y/o el dimetiléter (DME) (Fig. 6). Esto es debido a que la obtención de metanol a partir de gas de síntesis es una ruta comercial ampliamente utilizada. Suele utilizarse un catalizador de Cu-ZnO soportado en alúmina (Al_2O_3), logrando selectividades a metanol de más del 99 % [25]. Además el metanol se puede deshidratar fácilmente para producir DME, por lo que según ciertos autores se pueden considerar el mismo intermedio de reacción [25].

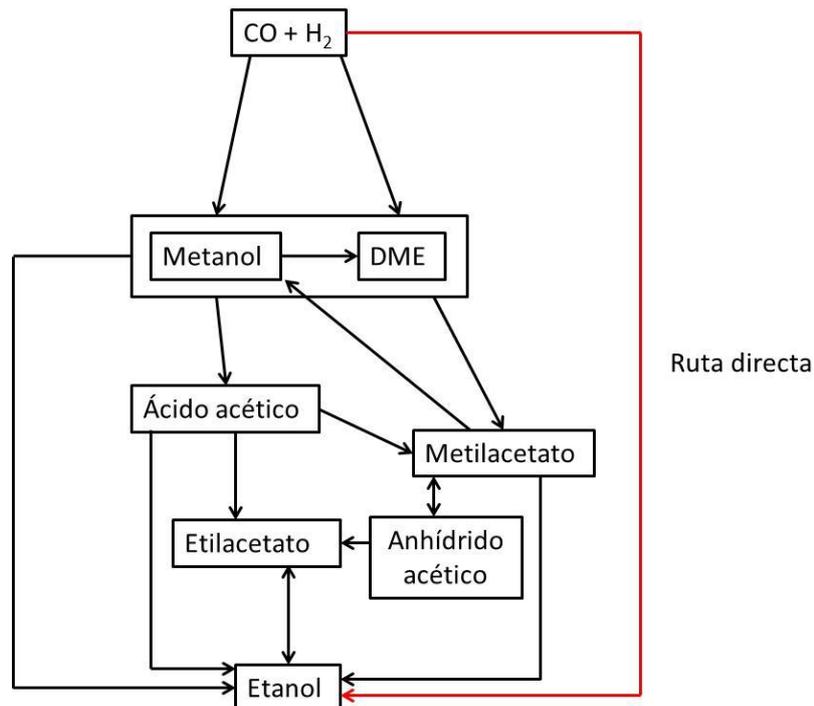


Fig. 6.- Rutas catalíticas para la producción de etanol a partir de gas de síntesis.

A continuación, se describen brevemente las principales rutas catalíticas indirectas de producción de etanol (Fig. 6). La ruta directa (línea roja en la Fig. 6) se describe en detalle en el apartado 4.4 por ser la ruta objeto de la presente tesis.

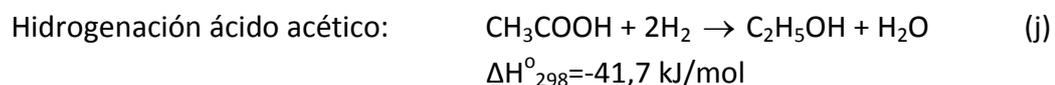
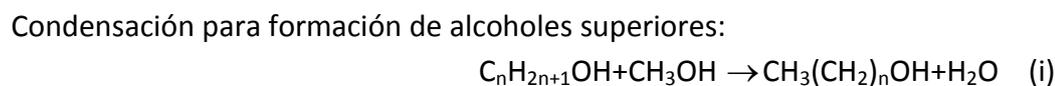
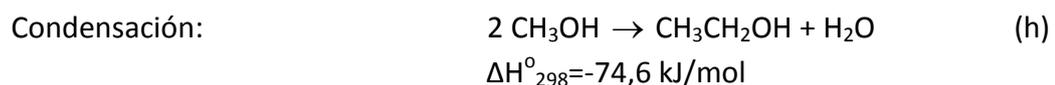
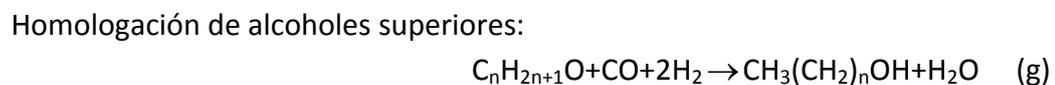
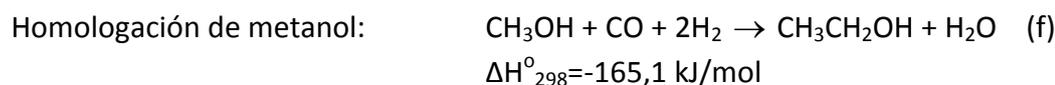
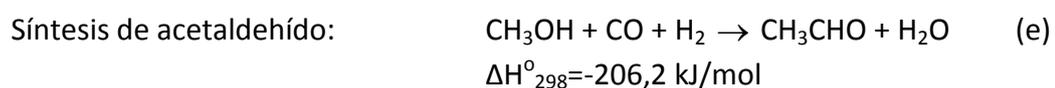
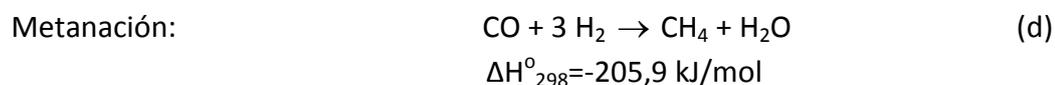
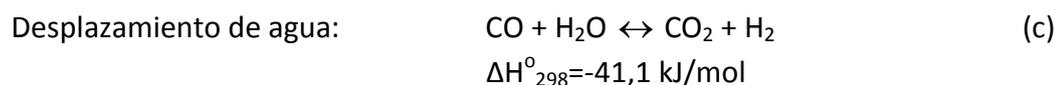
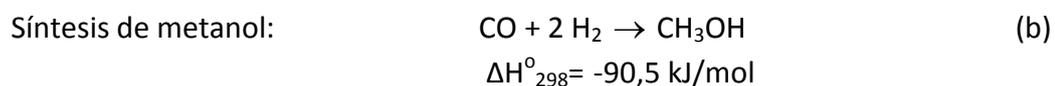
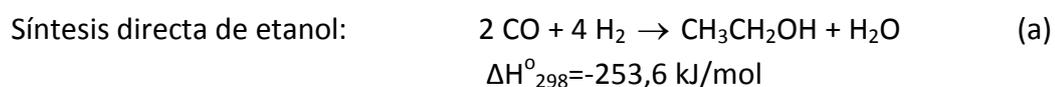
- Homologación de metanol:** Fue la primera ruta indirecta estudiada para la producción de etanol. Esta ruta comprende dos etapas: (1) obtención de metanol a partir de gas de síntesis, y (2) reacción del metanol generado con el gas de síntesis no reaccionado (homologación de metanol). A pesar del gran interés de dicha ruta en la década de los 80, no existe en la actualidad ninguna planta comercial ni piloto que produzca etanol mediante dicha ruta [25]. Para hacerla comercialmente viable, es necesario el desarrollo de catalizadores homogéneos no tóxicos que puedan ser recuperados fácilmente o catalizadores heterogéneos con producciones similares a las alcanzadas por los homogéneos.
- Hidrogenación de ácido acético:** Al igual que la homologación de metanol, esta ruta fue desarrollada en la década de los 80 y comprende varias etapas: (1) obtención de metanol a partir de gas de síntesis, (2) el metanol reacciona con CO para dar lugar al ácido acético, (3) hidrogenación de ácido acético para producir etanol. La ventaja de esta ruta en comparación con la homologación de metanol es el empleo de catalizadores heterogéneos. Su principal inconveniente es que la mezcla de reacción es corrosiva afectando de forma negativa a la vida del catalizador. Al igual que en el caso de la homologación de metanol, el final de la crisis del petróleo hizo que se abandonara esta ruta [25].

- **Esterificación de ácido acético:** Esta ruta comprende varias etapas: (1) obtención de metanol a partir de gas de síntesis, (2) el metanol reacciona con monóxido de carbono para dar lugar a ácido acético, (3) el ácido acético se esterifica con uno de los alcoholes para dar lugar a ésteres, es decir, en el caso de que el alcohol sea el metanol se producirá metilacetato mientras que si es el etanol se producirá etilacetato, y (4) hidrogenación del éster (hidrogenolisis), en el caso de la hidrogenación del metilacetato, daría lugar a una molécula de metanol que se recircularía y otra de etanol que sería el producto final, mientras que en el caso del etilacetato daría lugar a dos moléculas de etanol (una se recircularía y otra sería el producto final). Por tanto, por cada mol de éster se producen dos moles de alcohol, uno de los cuales se utiliza para la esterificación del ácido acético y el otro sería el producto final. Aunque esta ruta fue desarrollada en los años ochenta, actualmente no hay ninguna planta comercial produciendo etanol mediante esta vía. Enerkem [26] en su planta de Canadá pretende añadir un módulo para la producción de etanol por esta vía utilizando como materia prima RSU. Se espera que esté en funcionamiento en 2017.
- **Hidrocarbonización de DME:** Es una ruta investigada recientemente por lo que no existe ninguna planta comercial que produzca etanol mediante esta vía [25]. Esta ruta comprende varias etapas: (1) obtención de metanol a partir de gas de síntesis, (2) deshidratación del metanol para dar DME, (3) carbonilación de DME para dar metilacetato, y (4) hidrogenación de metilacetato para dar etanol y metanol, siendo este último recirculado al proceso. Algunos estudios han analizado tecno-económicamente esta ruta y los resultados demuestran que es competitiva para la producción de etanol a partir de biomasa, debido a las condiciones de operación moderadas y a la elevada selectividad global [27,28].
- **Esterificación de anhídrido acético:** La producción de etanol a partir de metanol vía esterificación de anhídrido acético es una ruta propuesta por Halcon SD en los años ochenta [25]. Esta ruta pone de manifiesto la capacidad del anhídrido acético para producir acetatos vía esterificación con alcoholes. Se pueden aplicar diferentes configuraciones de proceso a esta vía, sin embargo, ninguna ha sido investigada en profundidad.

4.4. Síntesis directa de etanol y alcoholes superiores

4.4.1. Reacciones de síntesis y estudio termodinámico

El sistema de reacción que tiene lugar en la síntesis de etanol es complejo y está formado por numerosas reacciones (a- j). Dependiendo del catalizador utilizado se dan preferentemente unas reacciones u otras. Según la mayoría de los autores en bibliografía (apartado 4.5.4), para los catalizadores de sulfuro de molibdeno modificados se da preferiblemente la inserción de CO en alcoholes de bajo número de carbono para dar alcoholes superiores (f-g) en lugar de la condensación de alcoholes (h-i).



Como se puede comprobar, además de las reacciones que dan como productos etanol y alcoholes superiores, están presentes una serie de reacciones secundarias que dan lugar a productos no deseados y que deben ser evitadas. Esto se consigue mediante el diseño del catalizador y las condiciones de operación. Una de estas reacciones es la metanación mediante hidrogenación de CO que es altamente exotérmica y consume una cantidad significativa de H₂. Otra reacción lateral que ocurre en este tipo de procesos es la reacción de desplazamiento de agua o “water-gas shift” (WGS) ya que suele estar promovida por el tipo de catalizadores empleados en la síntesis de alcoholes [14].

En cuanto a la termodinámica de las reacciones en la síntesis directa de etanol, Subramani [14] realizó estudios de los cambios en la entalpía, energía libre de Gibbs y constantes de equilibrio para un rango de temperaturas entre 25 °C y 400 °C. Desde el punto de vista de la entalpía quedó de manifiesto que la reacción de síntesis de directa de etanol (I) es altamente exotérmica con cambios de entalpía entre -260 y -270 kJ/mol de etanol, por lo que su formación es termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas.

En la Fig. 7 se muestran los cambios en la energía libre de Gibbs estándar de la síntesis de metanol (línea 1), síntesis de etanol (línea 2) y reacción de metanación (línea 3). Los resultados indican que para la síntesis directa de etanol, la reacción no es termodinámicamente favorable a temperaturas superiores a 280 °C porque requeriría elevadas presiones de operación para incrementar la producción a etanol. La reacción de metanación está favorecida en todo el rango estudiado y la de síntesis de metanol está limitada a partir de 150 °C. Debido a que el metano es el producto más favorecido termodinámicamente, su producción debe ser controlada por el uso de un catalizador apropiado que imponga una barrera cinética a la formación de dicho producto [2]. La formación de metanol, etanol y otros productos oxigenados es termodinámicamente posible por hidrogenación de CO a altas presiones y temperaturas reducidas, debido al aumento del número de moles y al carácter altamente exotérmico de las reacciones de conversión de gas de síntesis a alcoholes [2].

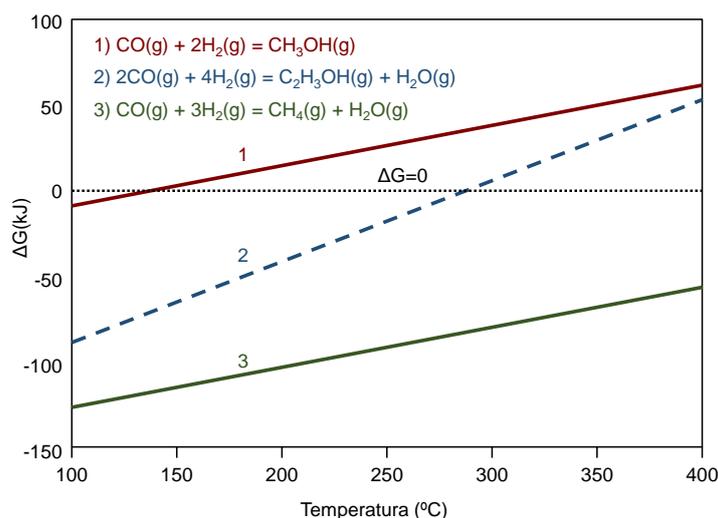


Fig. 7.- Cambios de la energía libre de Gibbs estándar en la conversión de gas de síntesis a metano, metanol y etanol [14].

Subramani [14] también analizó las concentraciones y la conversión en el equilibrio para la hidrogenación de CO únicamente a etanol. El estudio fue realizado a 42 bar, relación H_2/CO de 2 en la alimentación y un rango de temperatura entre 100 y 600 $^{\circ}\text{C}$. Los ensayos demostraron que tanto la conversión de CO como la fracción molar de etanol disminuyen con el aumento de la temperatura. Si solo se tiene en cuenta consideraciones termodinámicas para la reacción de producción de etanol a partir de CO e H_2 , sería preferible trabajar a 100 $^{\circ}\text{C}$ ya que a esta temperatura se consigue conversiones de CO de 70% y fracciones molares a etanol del 45% (Fig. 8). Sin embargo, en la síntesis directa de etanol no solo se da esta reacción y, como se muestra en la Fig. 7, el metano es más favorable termodinámicamente que el etanol. Por tanto, se recomienda operar por debajo de 350 $^{\circ}\text{C}$ [14] y con catalizadores selectivos al producto deseado.

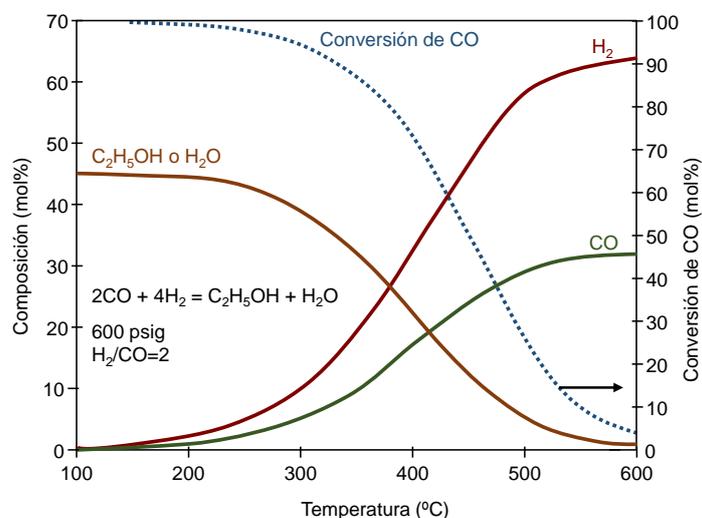


Fig. 8.- Composiciones de equilibrio para la síntesis directa de etanol a 42 bar y relación H_2/CO de 2 en la alimentación [14].

Otro estudio similar fue realizado por Zaman et al [2] en el que se determinaron las fracciones molares en el equilibrio en las reacciones de síntesis directa de metanol y etanol (Fig. 9). Los datos muestran que por encima de 550 K (≈ 280 °C) (Fig. 9A), la fracción de metanol producto es baja ($<0,05$). En el caso del metanol y etanol (Fig. 9B), no se produce metanol y la fracción molar de etanol es menor que 0,05 por encima de 800 K (≈ 530 °C).

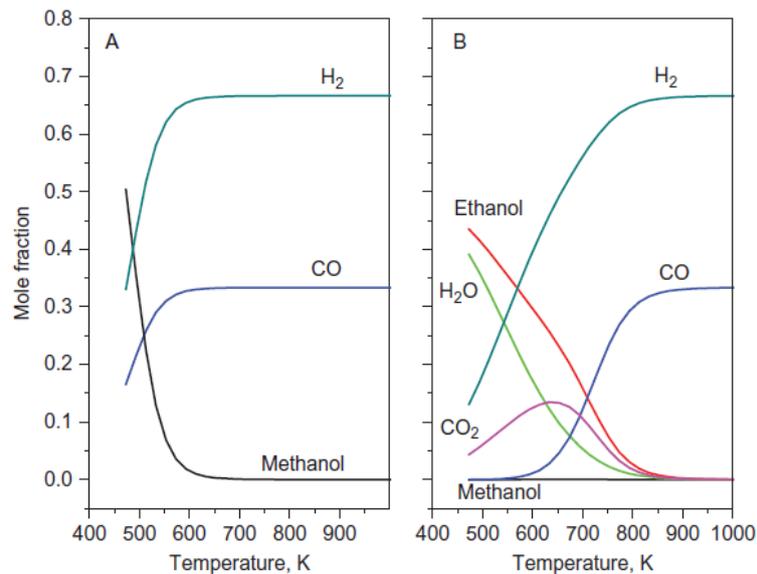


Fig. 9.- Fracción molar en el equilibrio para la hidrogenación de CO a: (A) metanol (B) metanol y etanol, calculadas a 30 bar y una alimentación con relación $H_2/CO=2$ [2].

Anderson [20] realizó un estudio termodinámico de la conversión de gas de síntesis a alcoholes e hidrocarburos. La formación de metano e hidrocarburos son los productos más favorecidos termodinámicamente en la reacción de hidrogenación de CO. Los alcoholes son termodinámicamente más favorecidos al aumentar la longitud de cadena. El orden de los productos desde el más favorable termodinámicamente al menos favorable termodinámicamente es:



La conclusión que se puede extraer de estos resultados es que los productos más termodinámicamente favorecidos son los hidrocarburos, por lo que su formación debe ser cinéticamente limitada. Para ello es necesario utilizar un catalizador que imponga una barrera cinética a su formación y, a la vez, favorezca la formación de etanol y otros alcoholes superiores. La formación de metanol está favorecida a baja temperatura y elevada presión; sin embargo, a elevadas presiones, se incrementa la formación de alcoholes superiores a medida que se incrementa la temperatura a expensas de reducir la formación de metanol y aumentar la de hidrocarburos.

4.4.2. Tipos de catalizadores para la síntesis directa de etanol

El mayor obstáculo para el desarrollo de la tecnología de la síntesis de alcoholes mediante la síntesis directa es la selección del tipo de catalizador, ya que es necesario el uso de catalizadores selectivos que favorezcan la formación de etanol reduciendo principalmente la velocidad de formación de alcoholes superiores, hidrocarburos, dióxido de carbono y agua. Además, tanto las especificaciones del gas a la entrada del reactor como la mezcla de alcoholes y otros productos generados dependerán del catalizador utilizado.

Por ello, se han estudiado tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos [14]. Con los homogéneos se obtienen mejores selectividades a etanol, pero son catalizadores caros que operan a altas presiones (≈ 300 bar) y cuya operación es complicada debido a la separación del catalizador para su regeneración, lo que hace que no sean interesantes para aplicaciones comerciales [14]. En el caso de los catalizadores heterogéneos, dan lugar a productividades y selectividades bajas debido a la cinética lenta de la formación de los enlaces C-C y al rápido crecimiento de cadena a alcoholes superiores [14].

Algunos estudios se han realizado con catalizadores homogéneos aunque debido a los inconvenientes mostrados anteriormente, estos catalizadores son poco atractivos comercialmente [14]. Los catalizadores heterogéneos se pueden dividir en varias categorías:

- Catalizadores de síntesis de metanol modificados y dopados con álcalis ($\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$)
- Catalizadores Fischer-Tropsch modificados, basados en combinaciones de diferentes metales (fundamentalmente óxidos de Co y Fe) y dopados con álcalis ($\text{CuO/CoO/Al}_2\text{O}_3$)
- Catalizadores de Oxo síntesis modificados, basados en Rh
- Catalizadores de hidrodesulfuración modificados, como son los catalizadores de sulfuro de molibdeno

A continuación, se van a describir las principales características de cada uno de ellos:

- **Catalizadores de síntesis de metanol modificados y dopados con álcalis (ZnO/Cr₂O₃ y Cu/ZnO/Al₂O₃)**

Para la síntesis de metanol se emplean industrialmente dos tipos de catalizadores: ZnO/Cr₂O₃ (alta temperatura) y Cu/ZnO (baja temperatura) alcanzando selectividades del 99% y productividades del orden de 1300-1500 mg/g_{cat}·h. En estos catalizadores, el etanol y los alcoholes superiores se observaron como productos secundarios, especialmente cuando el catalizador se preparaba por coprecipitación utilizando Na₂CO₃ y NaOH, porque las trazas del metal alcalino se mantuvieron como impureza en el catalizador [29]. Esta observación impulsó el desarrollo de los catalizadores de síntesis de metanol dopados con promotores alcalinos (Li, Na, K, Cs).

Los catalizadores de alta temperatura modificados (ZnO/Cr₂O₃) trabajan a una temperatura entre 350-450 °C y 120-250 atm, produciendo una mezcla de metanol e isobutanol como productos principales, con pequeñas cantidades de etanol. La producción de isobutanol aumentó con el contenido de álcali (K o Cs) [14]. Al trabajar a altas temperaturas producen grandes cantidades de hidrocarburos e isobutanol pero no de etanol cuya productividad se sitúa en 2-8 mg/g_{cat}·h.

Por otra parte, los catalizadores de baja temperatura modificados (Cu/ZnO) han sido muy estudiados para la síntesis de alcoholes superiores en el rango de temperatura entre 275-310 °C y en el rango de presión 50-110 atm. La mayoría de estos catalizadores utilizan Al₂O₃ o Cr₂O₃ como soporte y como promotores K o Cs. La productividad de etanol obtenida varía en el rango 20-70 mg/g_{cat}·h.

Como se puede observar, las productividades a etanol obtenidas con este tipo de catalizadores están muy alejadas de la productividad de catalizadores comerciales como el de síntesis de metanol (1300-1500 mg/g_{cat}·h).

- **Catalizadores Fischer-Tropsch modificados, basados en combinaciones de diferentes metales y dopados con álcalis**

Los catalizadores de Fischer-Tropsch (FT) tradicionales contienen Co, Fe o Ni soportado sobre SiO₂ o Al₂O₃. Estos catalizadores producen hidrocarburos de cadena larga con una pequeña cantidad de compuestos oxigenados, incluyendo alcoholes. A dichos catalizadores se le han añadido promotores de metales de transición, tales como Cu, Mo, Mn, Re, Ru, etc y promotores alcalinos, tales como Li, K, Cs, Sr, etc con el objetivo de mejorar la selectividad a etanol.

La mayor parte de la información disponible de este tipo de catalizadores fue obtenida por el Instituto Francés del Petróleo (IFP). Las condiciones típicas de operación para estos catalizadores son 220-350 °C, 50-150 bar, 4000-8000 h⁻¹ usando un amplio rango de H₂/CO. Las productividades a etanol obtenidas con este tipo de catalizadores están en el rango 100-300 mg/g_{cat}·h (3-6 veces superiores a las obtenidas a los catalizadores de metanol modificados, pero no llegan a las productividades logradas con los catalizadores industriales para la producción de metanol).

- **Catalizadores de Oxo síntesis modificados, basados en Rh**

El uso de los catalizadores de Rh para la síntesis de alcoholes superiores, especialmente etanol, se ha conocido desde que en 1975 la empresa Union Carbide patentara un catalizador de Rh soportado sobre SiO₂ y promovido por iones metálicos como Fe, Mo, Mn, W, Th y U. Las condiciones de operación fueron 300 °C y 70 bar. Los mejores resultados se obtuvieron con un catalizador con 2,5% de Rh soportado sobre SiO₂ y promovido por 0,05% de Fe. Los principales componentes del gas producto fueron metano (49%), metanol (2,8%), etanol (31,4%) y ácido acético (9,1%), siendo la productividad a metanol y etanol 50 g/L_{cat}·h [14].

Estudios posteriores han tratado de mejorar estos resultados analizando el efecto que los soportes y promotores tenían sobre la actividad y selectividad de etanol. Ichikawa et al [30] demostraron la alta formación de etanol en un catalizador de Rh soportado sobre soportes débilmente básicos (La₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, y ThO₂). Los soportes fuertemente básicos como MgO y ZnO produjeron como producto principal metanol, mientras que los soportes ácidos como Al₂O₃, V₂O₅, SnO₂ y WO₃ produjeron metano y otros hidrocarburos superiores.

En cuanto a los promotores, el Zr, Ti y V son los que producen mayor actividad catalítica para la formación de etanol mientras que el La, Ce y Y son los que muestran mayor selectividad a etanol. La adición de un segundo promotor como el Li, Na o K mejoró la selectividad hacia oxigenados C₂ suprimiendo la selectividad a hidrocarburos. Promotores como Cr, Mn y Zn son los menos eficientes para la producción de etanol [14]. Las condiciones de operación de estos catalizadores varían entre 220-350 °C, H₂/CO=1-2, P=1-70 atm y rango muy amplio de velocidades espaciales (300-13000 h⁻¹). En 2007, Hu et al [31] con un catalizador de 6% Rh y 1,5% Mn soportado en SiO₂ a 300 °C y 54 bar, obtuvo una selectividad a etanol del 44% con una conversión del 40%, pero no publicaron datos de la productividad de este catalizador.

Una gran desventaja de los catalizadores de Rh es su alto precio si el contenido en Rh del catalizador es alto, lo que hace que no sean competitivos para aplicaciones comerciales.

Tabla 4.- Catalizadores para la síntesis de alcoholes. Adaptada de [20].

Tipo de Catalizador	Composición de catalizador	Composición del producto
Metanol de alta temperatura	Zn/Cr ₂ O ₃ + álcalis	MeOH + i BuOH ¹ (EtOH+PrOH)
Metanol de baja temperatura	Cu/ZnO, Cu/ZnO/M ₂ O ₃ (M=Al, Cr) + álcalis	
Fischer Tropsch	Co, Fe, Ni o Ru soportado sobre SiO ₂ o Al ₂ O ₃ + metales (Cu, Mo, Re, Mn...)+ álcalis (Li, K, Cs)	Alcoholes de cadena lineal (C ₁ -C ₅) ²
Basado en Rh	Li-Mn-Rh, Rh-ZrO ₂	C ₂ oxigenados ³
Basados en Molibdeno	MoS ₂ , Ni-MoS ₂ , Co-MoS ₂ , + álcalis	Alcoholes de cadena lineal (C ₁ -C ₅) ²

¹Alcoholes primarios ramificados especialmente isobutanol, además de metanol y pequeñas cantidades de etanol y propanol.
²Alcoholes primarios lineales con una distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF).
³Acetaldehído, etanol, ácido acético y acetatos.

Todas las familias de catalizadores para la síntesis de alcoholes han sido ensayadas en el Laboratorio de Síntesis Catalítica del Grupo de Bioenergía de la Universidad de Sevilla, a lo largo de diferentes proyectos de investigación (ver Antecedentes). Se observó que los catalizadores más prometedores, tanto por su precio como por su actividad y selectividad a etanol, fueron los de hidrodesulfuración modificados (en concreto los de base MoS₂). Por ello, a continuación se realizará un estudio más detallado acerca de este tipo de catalizadores, que son objeto de esta tesis.

4.5. Catalizadores de Sulfuro de Molibdeno

Los catalizadores de base sulfuro de molibdeno (promovido con Ni o Co sobre un soporte de Al₂O₃) son muy utilizados en la industria del petróleo para la eliminación del S (catalizadores de hidrodesulfuración) y para la eliminación del N (catalizadores de hidrodesnitrogenación) [32,33]. Debido a la gran importancia que tienen dichos catalizadores en la sociedad de hoy en día (altamente dependiente del petróleo), se encuentran entre los catalizadores heterogéneos más estudiados y mejor descritos. Sin embargo, es difícil de trasladar el conocimiento sobre los catalizadores de hidrodesulfuración a la síntesis de alcoholes superiores, debido al papel esencial del álcali (ver apartado 4.5.3.1) y las diferentes reacciones que tienen lugar en el catalizador.

Estos catalizadores han sido evaluados para la producción de alcoholes superiores a partir de gas de síntesis. A continuación, se muestran aspectos relevantes de dichos catalizadores.

Las principales ventajas de los catalizadores basados en MoS₂ son:

- Alta tolerancia al S, de hecho, es necesario mantener 50-100 ppm de S en forma de H₂S en la corriente de alimentación para mantener la actividad inicial del catalizador. Esto reduce el coste de eliminación de compuestos de S en el gas de síntesis, ya que no es necesario una unidad de desulfuración previa.
- Alta actividad para la reacción de WGS, es decir, el agua formada reacciona con el monóxido de carbono para producir CO₂ e H₂. Esto hace que disminuya la cantidad de agua a eliminar de los alcoholes, disminuyendo por tanto, el coste de separación.
- Los catalizadores de MoS₂ son bastante económicos. De todos los catalizadores mencionados anteriormente, los más selectivos a etanol son los de base Rh y MoS₂. Sin embargo, el precio del Rh es muchísimo más elevado (23152 €/kg frente a 10,82 €/kg del Mo) [34].

El principal problema de los catalizadores de MoS₂ es que, aunque se produzcan alcoholes superiores, la selectividad y productividad a etanol obtenidas no son suficiente para hacer el proceso comercialmente viable, por lo que es necesario mejoras tanto en el diseño del catalizador como del proceso [14].

4.5.1. Esquema de reacción y distribución de productos

Según diversos autores en bibliografía [35,37,38], las reacciones principales que se dan en estos catalizadores son:

- Síntesis de metanol: $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- Hidrogenación de metanol: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Homologación de alcoholes superiores: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
- Desplazamiento del agua: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

El metanol se genera a partir de CO e H₂. El hidrocarburo mayoritario es el metano que se forma mediante hidrogenación de metanol. La formación de etanol se produce por la reacción de metanol con CO (inserción de CO) y posterior hidrogenación, con la consecuente formación de agua. El etanol puede reaccionar de nuevo con CO e H₂ para dar propanol. La presencia de CO₂ en el medio de reacción es debido a la reacción de desplazamiento de gas de agua.

Como se muestra en el esquema de reacción, en este tipo de catalizadores se producen principalmente alcoholes lineales, aunque también se producen otros compuestos indeseables como son el metano y el dióxido de carbono, entre otros minoritarios. Según bibliografía, la formación de alcoholes e hidrocarburos decrece con el incremento de número de átomos de carbono (Fig. 10), como describe la distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF), ecuación 1, donde la relación entre la fracción molar de un determinado alcohol (Y_n) y su número de carbono (n) es [35]:

$$\log(Y_n) = \log(1 - \alpha) + \log(\alpha)(n - 1) \quad \text{Ecuación 1}$$

siendo α es la probabilidad de crecimiento de cadena.

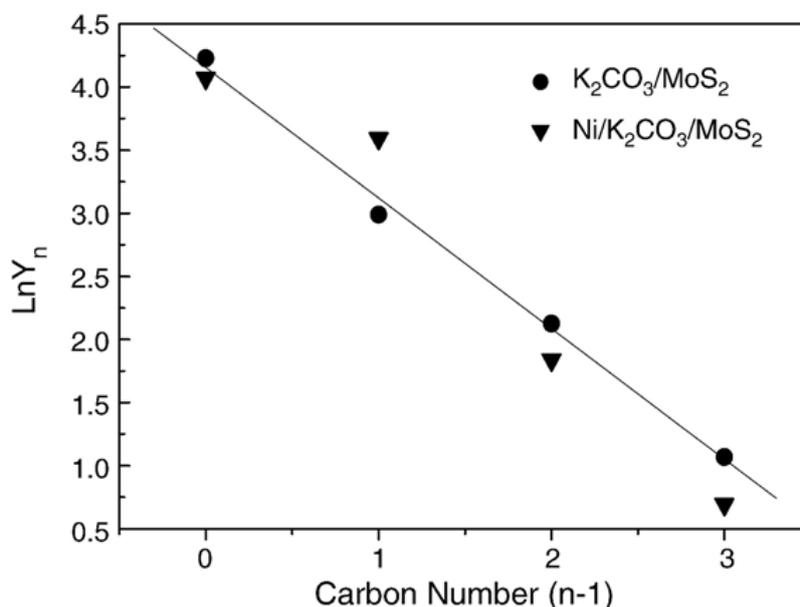


Fig. 10.- Distribución ASF de los principales alcoholes producidos [36].

Gunturu [35] estudió si los alcoholes obtenidos utilizando un catalizador de MoS₂ promovido con K y Co seguían una distribución de ASF. Para ello, representó gráficamente el logaritmo de Y_n frente a n-1, y comprobó que los alcoholes siguen una distribución ASF con $\alpha=0,19$.

Park [50] realizó un estudio similar mostrando que los alcoholes siguen una distribución ASF con $\alpha=0,20$, valor muy similar al determinado por Gunturu. Li et al [36] estudiaron el efecto de añadir Ni a un catalizador de MoS_2 dopado con potasio. Los productos mayoritarios obtenidos fueron alcoholes lineales C_1 - C_4 . La adición de Ni produjo una desviación de la tradicional distribución de ASF que siguen los alcoholes (Fig. 10). Los autores concluyeron que esta desviación es debido a que el Ni favorece el paso de crecimiento de cadena de C_1 a C_2 . Surisetti [37] demostró que un catalizador Mo-K soportado por nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) seguía una distribución ASF con un valor de $\alpha=0,33$, pero al añadir 4,5 % p/p de Co al catalizador anterior, observó desviaciones respecto a la distribución ASF, con desviaciones inferiores para el caso del metanol y superiores para el caso del etanol. Esto confirma que la adición de Co al catalizador Mo-K/MWCNT produjo un incremento en la velocidad de reacción del etanol, acelerando el mecanismo de inserción de CO en el paso de C_1 a C_2 . Surisetti observó un comportamiento similar al adicionar 1,5 % p/p Rh al catalizador Mo-K/MWCNT [37].

Así, se puede concluir de bibliografía que la distribución de alcoholes en los catalizadores de MoS_2 dopados con álcalis siguen una distribución ASF. Al añadir promotores como el Ni, Co o Rh, se observan desviaciones a la distribución ASF, generalmente en los alcoholes C_1 y C_2 [20].

4.5.2. Estructura atómica

El MoS_2 tiene una estructura hexagonal con capas de átomos de molibdeno y capas de átomos de azufre. La capa en la que se encuentran los átomos de molibdeno está intercalada entre dos capas de átomos de azufre (SMoS) como se muestra en la Fig. 11. Las fuerzas que unen los átomos en cada estructura SMoS son enlaces fuertes de tipo covalentes, mientras que las fuerzas de atracción entre estructuras SMoS son débiles, de tipo Van der Waals. Los sitios activos están localizados en los planos de borde y no en los planos basales, y están relacionados con los huecos vacantes de las moléculas de azufre [38]. Por tanto, es comúnmente aceptado en bibliografía que las reacciones de hidrogenación se dan en los planos de borde mientras que los planos basales se consideran inertes [38, 39, 58].

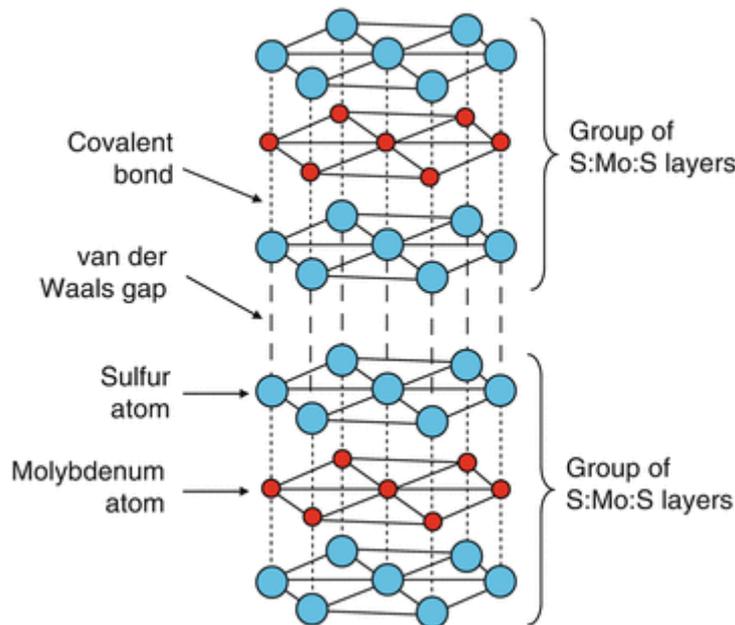


Fig. 11.- Estructura del disulfuro de molibdeno [40].

Debido a la complejidad de los catalizadores multimetálicos, es difícil determinar las fases presentes en estos catalizadores [41]. Según referencias bibliográficas, existen al menos dos fases en los catalizadores de sulfuro de molibdeno dopados con álcalis (ADM): (1) MS_x , siendo M el metal Fe, Co o Ni y (2) M-KMoS_x . La primera fase es activa para la hidrogenación mientras que la segunda (M-KMoS_x) es el sitio activo para la inserción de CO, crecimiento de cadena y formación de alcoholes. La formación de la fase M-KMoS_x al añadir el promotor M, provoca un incremento de la selectividad a alcohol en este tipo de catalizadores. Además, debido a la inserción de CO y al crecimiento de cadena que ocurre en la fase M-KMoS_2 , la selectividad a alcoholes superiores también aumenta al añadir el metal M. Sin embargo, exceso M conduciría a demasiados sitios MS_x en la superficie del catalizador, aumentando la selectividad a hidrocarburos debido a que los sitios MS_x favorecen la hidrogenación. Así la cantidad de M debe ser optimizada [42].

4.5.3. Composición del catalizador

Los catalizadores están formados por tres componentes principales: (1) Fase activa; (2) Promotores; (3) Soporte. La fase activa en este tipo de catalizadores es el MoS_2 , responsable de la actividad catalítica. El MoS_2 sin promover no constituye un catalizador para la síntesis de alcoholes, puesto que en una atmósfera rica en H_2 , se producen hidrocarburos, fundamentalmente metano [2].

Dow Chemical [43] y la Union Carbide [44] fueron los primeros en revelar que la selectividad cambia a alcoholes lineales con la adición de un promotor alcalino. Por tanto, es fundamental dopar al catalizador para la obtención de alcoholes en lugar de hidrocarburos [20] (apartado 4.5.3.1). Además, también se ha estudiado ampliamente que la adición de un segundo promotor, metales de transición como el Co, Fe, Ni y Rh puede aumentar la actividad y selectividad a alcoholes (apartado 4.5.3.2).

En cuanto al soporte, en la literatura [20, 63], se prefieren los catalizadores de sulfuro de molibdeno no soportados, aunque también se han utilizado algunos soportes como Al_2O_3 , SiO_2 , carbón activo o nanotubos de carbono de pared múltiple. Murchison et al [45] compararon dos catalizadores, uno soportado en carbón activo y otro en alúmina, y encontraron que la selectividad es sustancialmente mayor en el catalizador soportado sobre carbón activo. Bian et al [46] investigaron el efecto de distintos soportes en un catalizador de K/MoS_2 mostrando que la selectividad del catalizador aumentaba en el siguiente orden: $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{Catalizador no soportado}$. El requerimiento principal del soporte es que debe ser neutral o básico, debido a que la reacción de producción de éteres está catalizada por ácidos. Los soportes de carácter ácido (como por ejemplo el Al_2O_3) pueden catalizar la deshidratación de alcoholes a éteres, por ejemplo la formación de DME a partir del metanol.

4.5.3.1. Promotores alcalinos

Como se ha mencionado anteriormente, es necesario promover los catalizadores de MoS_2 para la producción de etanol. En la literatura se ha estudiado cuáles son las causas por las cuales los promotores alcalinos cambian la distribución de productos. Santiesteban et al [38] propone que se debe a la supresión de la capacidad de hidrogenación del catalizador al bloquear los sitios activos donde ocurre dicha reacción. La supresión de la hidrogenación sólo está limitada en cierta extensión ya que se produce una considerable proporción de metano. Anderson y Yu [47] sugieren que el papel del promotor es interactuar con el oxígeno en diversos intermedios oxigenados y productos. Esto proporciona una estabilización de las especies oxigenadas, que dirige la síntesis hacia alcoholes en lugar de a hidrocarburos. Anderson también sugiere que la especie alcalina también podría bloquear físicamente el acceso del hidrógeno a las especies oxigenadas.

En general, en la literatura se muestra que los álcalis más pesados son preferibles frente al Li o el Na, pero hay controversia en cuanto a los álcalis más ligeros. Kinkade [48] mostró que el orden en el que el catalizador produce más alcoholes es: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. Santiesteban [38] también mostró que el Cs era mejor promotor que el K en términos de selectividad y productividad. Por el contrario, Iranmahboob et al [49] demostró que el efecto promocional del K era mayor que el del Cs.

Woo et al [50] mostró que la selectividad para la formación de alcoholes incrementó en el siguiente orden: $K > Rb > Cs > Na > Li$. La razón de esta dispersión de resultados puede deberse a que los efectos del K, Rb y Cs son tan similares que las diferencias fácilmente podrían ser contrarrestadas por otros factores no controlados. Teniendo en cuenta los efectos aproximadamente similares del Rb, Cs y K, se prefiere generalmente el K por ser el más económico.

4.5.3.2. Promotores pertenecientes al grupo de los metales de transición

La selectividad y productividad a alcoholes pueden ser mejoradas mediante la adición de metales de transición al catalizador. Diversos estudios han mostrado que muchos metales pueden ser efectivos. Murchison et al [45] fueron los primeros en añadir tales metales (Co, Ni y Fe) a los catalizadores de MoS_2 dopado con K. Se observó un incremento en la selectividad a etanol y una reducción de la selectividad a hidrocarburos con la adición de dichos metales. Los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador Co-K- MoS_2 . A partir de aquí, otros muchos estudios se hicieron para estudiar el efecto del Co. La presencia del Co en los catalizadores de MoS_2 dopado con álcalis favorece el paso $C_1 \rightarrow C_2$ dando lugar al etanol como producto dominante [51].

Li et al [52] realizaron un estudio para determinar la cantidad óptima de Co añadida al catalizador que resultó ser de $Co/Mo=0,5$, obteniendo una productividad a alcoholes de $200 \text{ mg/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ con una conversión de CO de 15% y una selectividad a etanol baja (en torno al 17%) debido a que los mayores productos obtenidos fueron los hidrocarburos (53 % de selectividad). Iranmahboob et al [49] obtuvieron con un ratio $Co/Mo=0,5$ una productividad a alcoholes de $320 \text{ mg/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ a 573 K, 13,7 MPa, $H_2/CO=1,1$ y $GHSV=1800 \text{ h}^{-1}$, aunque no proporcionan datos de selectividad a etanol ni de conversión de CO. La adición de Ni a un catalizador de K/ MoS_2 según Suriseti [37] favorece la metanación [38], aunque estudios realizados por otros autores muestran que el Ni favorece la inserción de CO, incrementando la producción de alcoholes superiores [36]. Huijie Qi et al [53] doparon al catalizador Co-K/ MoS_2 con Ni y Mn. Los resultados indicaron un efecto sinérgico entre el Ni y el Mn mejorando la actividad catalítica y la selectividad a alcoholes C_2-C_3 .

Además del Co, Ni y Fe, también se ha estudiado el efecto de otros metales como el Pd y el Rh. Pd mostró un pequeño incremento en la conversión de CO, incrementó la selectividad a C_{2+} alcoholes y aumentó la productividad a etanol desde $29 \text{ mg/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ a $50 \text{ mg/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ [54]. El Rh mostró un aumento significativo la conversión de CO y de la selectividad a etanol. Al añadir un 1,5 % de Rh al catalizador, la selectividad pasó de 5% al 16% mientras que la productividad a alcoholes pasó de $131 \text{ mg/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ a $211 \text{ mg/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ al añadir dicho promotor [55].

La productividad total a alcoholes en este tipo de catalizadores (sulfuro de molibdeno dopado con álcalis y metales) se sitúa entre 100-400 mg/g_{cat}·h, pero en la mayoría de los estudios no existen datos de productividad a etanol [14]. NREL sí ha reportado datos de productividades a etanol bastante elevadas (200 mg/g_{cat}·h) y productividades totales a alcoholes en torno a 500 mg/g_{cat}·h [56].

Como resumen de lo anterior, en la Tabla 5, se muestran los principales productos obtenidos con los diferentes catalizadores de sulfuro de molibdeno promovidos.

Tabla 5.- Productos principales obtenidos con los diferentes promotores.

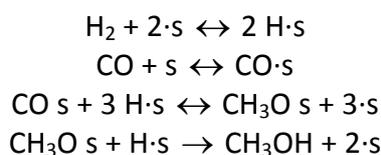
Fase activa	Promotor 1 (álcalis)	Promotor 2 (metales)	Productos mayoritario
MoS ₂	-	-	Hidrocarburos
	K ¹ Cs Rb	-	C ₁ -C ₅ Alcoholes lineales
		Fe, Co ² , Ni	Etanol
		Pd, Rh	Etanol y oxigenados C ₂
¹ Especie alcalina más utilizada ² Metal de transición más utilizado			

4.5.4. Mecanismo de reacción

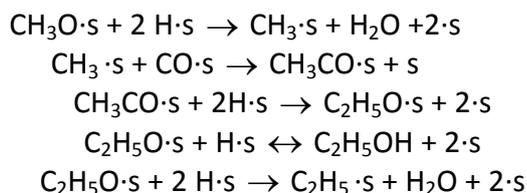
Se piensa que la formación de alcoholes sobre este tipo de catalizadores ocurre a través de un mecanismo de inserción de CO y la mayoría de los estudios han utilizado dicho mecanismo como punto de partida para la determinación de ecuaciones cinéticas. Dicho mecanismo fue propuesto inicialmente por Santiesteban y Klier [38] quienes hicieron experimentos utilizando una técnica conocida como marcado isotópico usando ¹³CH₃OH y ¹²CO/H₂ sobre un catalizador de Cs-MoS₂. Demostraron que la formación de etanol ocurre a través de inserción de CO en una especie metil (CH₃-) intermedia unida a la superficie para formar una especie acil (C₂H₅O-), la cual posteriormente se hidrogena para producir etanol. Los resultados de estos experimentos también mostraron que el carbono terminal de los alcoholes C₂-C₄ (¹³CH₃CH₂OH, ¹³CH₃CH₂CH₂OH, ¹³CH₃CH₂CH₂CH₂OH) se enriqueció de ¹³C, lo cual apoya el mecanismo típico de inserción de CO.

Gunturu et al [57] realizaron experimentos con un catalizador de K-MoS₂/C para verificar que los alcoholes superiores se obtienen mediante inserción de CO. Estos autores reportaron que cuando sólo se alimenta metanol al reactor en presencia de un gas inerte, la corriente producto no contenía alcoholes superiores lo cual sugiere que los alcoholes superiores no se producen por condensación de metanol sobre los catalizadores de MoS₂. Sin embargo, cuando se alimentó metanol con monóxido de carbono, se observó la formación de etanol y 1-propanol. Estos resultados confirman que el mecanismo de formación de alcoholes superiores es el de inserción de CO. A continuación se muestra dicho mecanismo, tal y como lo proponen Park et al [61]:

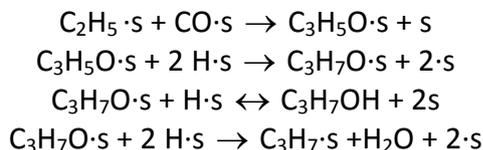
Formación del metanol:



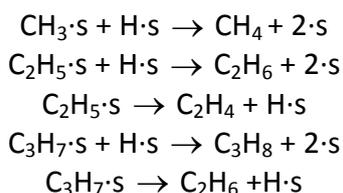
Formación de etanol mediante inserción de CO:



Formación de propanol mediante inserción de CO:



Formación de hidrocarburos:



El mecanismo comienza con la adsorción del CO y el H₂, este último disociándose. A continuación, por reacción entre ambos se forma la especie CH₃O- que hidrogenándose puede dar lugar a metanol o a la especie metil (CH₃-), en este caso liberando agua. El metil puede seguir hidrogenándose para dar lugar a metano o mediante inserción de CO formar una especie acil (CH₃CO-). Si la especie acil se hidrogena completamente se forma etanol, pero si en ese proceso pierde oxígeno liberando agua, entonces da lugar a la especie etil (C₂H₅-).

La especie etil puede ganar o perder hidrógeno dando lugar a etano y eteno, respectivamente, o seguir creciendo linealmente mediante la inserción de CO, para dar lugar análogamente a 1-propanol e hidrocarburos C₃ (propano y propileno). Así, con este mecanismo, podría explicarse la formación por inserción de CO de otros alcoholes e hidrocarburos superiores. La alta formación de CO₂ en estos catalizadores se explicaría por la reacción de WGS entre el CO y el agua desprendida en las reacciones de formación de especies intermedias (CH₃-, C₂H₅-, etc) precursoras de los alcoholes.

A pesar de los estudios que confirman el mecanismo de inserción de CO, recientemente Christensen et al [58] han sugerido que la condensación de alcoholes podría ser otra de las posibles rutas de formación de alcoholes superiores, como se deduce de sus resultados experimentales alimentando etanol con gas de síntesis, lo que aumenta la formación de 1-butanol. Basándonos en el mecanismo de inserción de CO, se esperaría un mayor aumento de la cantidad de propanol que de butanol, independientemente de la cantidad de etanol alimentada. Sin embargo, teniendo en cuenta los experimentos realizados por Christensen, a mayor cantidad de etanol alimentada, se producía más 1-butanol que propanol, lo cual sugiere que el mecanismo también incluye la condensación aldólica, en este caso, $2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Además, también se produjo 1-butanol cuando sólo se alimentó etanol al reactor con N₂. Estos autores proponen un mecanismo combinado de inserción de CO y condensación aldólica como se observa en la Fig. 12. Previamente a este estudio nunca se ha mencionado en bibliografía que el mecanismo de los catalizadores de MoS₂ sea la condensación de alcoholes, sin embargo, para los catalizadores de Cu/ZnO dopados con Cs sí se ha propuesto en bibliografía dicho mecanismo [59,60].

El mecanismo de inserción de CO de la Fig. 12 es similar al explicado anteriormente. Las flechas curvas indican la condensación aldólica, es decir, las reacciones entre alcoholes inferiores para dar lugar a alcoholes superiores. Por ejemplo, una molécula de metanol más una molécula de etanol dan una de propanol, metanol más propanol da lugar a los alcoholes C₄ ramificados, mientras que dos moléculas de etanol da lugar a butanol.

Muy recientemente y, mientras se escribía la presente tesis, Ranjan [39] utilizó, para la determinación de un modelo cinético sobre un catalizador de MoS₂ dopado con Cs y soportado sobre carbón activo, el mecanismo que se muestra en la Fig. 13. El mecanismo considerado es el típico mecanismo de inserción de CO para los alcoholes, mientras que los hidrocarburos son formados por hidrogenación del correspondiente alcohol. El modelo cinético predice adecuadamente los resultados experimentales, por lo que se confirma que en estos catalizadores el mecanismo predominante para la formación de alcoholes e hidrocarburos es el de inserción de CO.

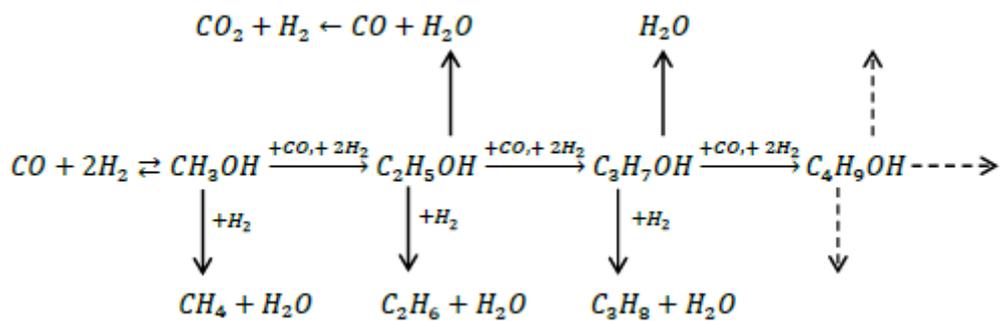


Fig. 13.- Mecanismo de reacción propuesto por Ranjan para la determinación del modelo cinético [39].

4.5.5. Modelado cinético

Varios modelos cinéticos se han realizado para catalizadores ADM [35, 37, 38, 39, 58, 61]. Park et al [61] desarrollaron un modelo cinético, teniendo en cuenta el mecanismo de inserción de CO, para describir la síntesis de alcoholes superiores en un catalizador MoS₂ dopado con álcalis en un amplio rango de condiciones de operación: 250-350 °C, 15,2-91,2 bar, W/F_{CO} 4-22 g_{cat}·h/mol y H₂/CO molar 0,5-4. El modelo propuesto por Park incluye todas las etapas intermedias del mecanismo. Estudios posteriores sobre la cinética de la síntesis de alcoholes superiores han simplificado dicho mecanismo para que sea más manejable a la hora de determinar mediante ajuste los parámetros del modelo [35, 37, 38, 39, 58]. Se han utilizado ecuaciones potenciales para describir la velocidad de formación de los alcoholes individualmente.

Gunturu [35] llevó a cabo un diseño de experimentos en un reactor tipo Berty para evaluar la cinética de la síntesis de alcoholes superiores sobre un catalizador de MoS₂ dopado con álcalis y cobalto. Las variables consideradas en el diseño de experimentos, y el rango de operación de las mismas, fueron la temperatura (300-350 °C), la presión parcial de monóxido (P_{CO}=14-28 bar) e hidrógeno (P_{H₂}=14-28 bar), y la concentración molar de metanol en la alimentación (C_{MET}=0-2-4%).

Dicho modelo consiste en un sistema de ecuaciones de Langmuir-Hinshelwood y potenciales (power-law) para describir un conjunto de cinco reacciones químicas propuestas en el esquema de reacción previamente publicado por Santiesteban [38] (mirar apartado 4.5.1). Gunturu asumió que los hidrocarburos producidos eran exclusivamente metano.

Suriseti [37] determinó un modelo cinético utilizando un catalizador de MoS₂ dopado con K, Rh y Co soportado en MWCNT partiendo, al igual que Gunturu [57], del esquema de reacción simplificado sugerido por Santiesteban et al [38] y utilizando un modelo tipo power-law para el ajuste de los datos experimentales. Se realizó un conjunto de ensayos experimentales en un reactor de lecho fijo. Las condiciones de operación fueron: T=275-350 °C, P=55,2-96,5 bar, GHSV=2,4-4,2 m³ (STP)·h/kg_{cat} y relación molar H₂/CO= 0,5-2. Los resultados experimentales obtenidos por Suriseti [37] se ajustaron bien al esquema de reacción propuesto mediante ecuaciones tipo power-law [62].

Christensen [58] utilizó un catalizador de MoS₂ dopado con K y Co con el objetivo de formular una serie de expresiones de velocidad empíricas para estudiar la cinética de las reacciones de síntesis de alcoholes superiores. Asumió que la producción de alcoholes e hidrocarburos pueden ser descritas como reacciones paralelas, a pesar de que la mayoría de los estudios de bibliografía consideran un mecanismo de crecimiento de cadena. Por tanto, definió una ecuación del tipo:

$$r_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_i}}{R \cdot T}\right) \cdot P_{H_2}^{a_i} \cdot P_{CO}^{b_i} \cdot P_{H_2S}^{c_i}$$

donde r_i es la velocidad de producción de un componente i , P_j denota la presión parcial de los reactivos, mientras que a_i , b_i y c_i son los órdenes de reacción del H₂, CO y H₂S respectivamente.

Los parámetros del modelo se determinaron variando la temperatura y las presiones parciales. Aunque estas presiones de los reactivos varían a lo largo del reactor, la variación no era superior al 12% con respecto a las presiones medias. Por esta razón, consideraron el reactor diferencial con una presión de reactivo constante, tomando un valor medio entre el valor a la entrada y a la salida.

Muy recientemente, Ranjan [39] determinó un modelo cinético sobre un catalizador de MoS₂ dopado con Cs y soportado sobre carbón activo. El mecanismo considerado es el típico mecanismo de inserción de CO (Fig. 13). No observaron agua en los productos, excepto a alta temperatura donde la cantidad era insignificante. Por tanto, asumieron que toda el agua formada durante la reacción se transforma a dióxido de carbono mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Utilizó dos tipos de modelos (power-law y Langmuir-Hinshelwood). De los exponentes de las presiones parciales del modelo power-law, concluyeron que la formación de la especie adsorbida CH_3O s es la etapa determinante para la formación de metanol, mientras que la formación de la especie acil ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}$ s) y alquil ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}$) son las etapas limitantes para la formación de alcoholes superiores e hidrocarburos respectivamente. Basándose en estas etapas limitantes, propusieron una microcinética y utilizaron expresiones tipo Langmuir-Hinshelwood. El modelo obtenido predice adecuadamente los datos experimentales. Los resultados mostraron un aumento de la energía de activación con la longitud de cadena para el caso de los alcoholes y de los hidrocarburos.

En la Tabla 6 se muestra una comparativa de las energías de activación obtenidas por distintos autores en bibliografía. Tal vez la característica más llamativa de los datos cinéticos de dicha tabla es la falta de acuerdo entre los valores obtenidos en los diversos estudios. Esto ocurre porque las velocidades de reacción se ven afectadas por la composición, la estructura de la fase activa del catalizador, así como por el soporte, los promotores y las condiciones de reacción. Por ello, es posible que diversos estudios muestren una gran dispersión de resultados.

Tabla 6.- Comparativa de las energías de activación (kJ/mol) sobre catalizadores de base MoS_2 .

Referencia		Gunturu et al [35]	Suriseti et al [37]	Santiesteban et al [38]	Ranjan [39]	Christensen et al [58]
Catalizador		K/Co/ MoS_2 / C	Co-Rh-Mo- K/MWCNTs	Cs/ MoS_2	Cs/ MoS_2 /C	K/Co/ MoS_2 / C
Condiciones de operación	T(°C)	300-350	275-340	235-275	287-357	300-350
	P (bar)	40-70	55,2-96,5	82,7	50-110	100
	H ₂ /CO	0,5-2	0,5-2	0,96	0,5-3	1
	Metanol coalimentado	Si	No	No	No	No
Energía de activación (kJ/mol)	Metanol	-	35	68	61,3	49
	Metano	107	112	-	104,8	118
	Etanol	38	57	95	73	76
	Propanol	98	94	98	121,7	109

El análisis de los resultados de los modelos cinéticos determinados por diferentes autores en bibliografía (Tabla 6) muestran que: (1) Las energías de activación de los hidrocarburos son mayores que las energías de activación de los alcoholes, lo cual implica que un incremento de la temperatura favorecerá la formación de hidrocarburos. (2) Tanto para los alcoholes como para los hidrocarburos, se observa un incremento de la energía de activación con la longitud de cadena.

4.5.6. Recirculación de metanol

Teniendo en cuenta el mecanismo de inserción de CO mostrado anteriormente, el metanol es un precursor del etanol. Además, parte del metanol (el que no se transforma a etanol y otros alcoholes superiores) es un producto final. Por ello, dicho metanol producido podría ser recirculado al reactor con gas de síntesis incrementando la producción de etanol.

La alimentación de metanol junto con el gas de síntesis ha sido propuesta en literatura para incrementar la producción de etanol y alcoholes superiores, aunque los estudios son bastante escasos. Como se dijo antes, Gunturu [35] llevó a cabo ensayos con distintas concentración molar de metanol (0, 2 y 4%) en el gas de síntesis y los resultados indicaron un aumento de la conversión de CO y la productividad de etanol, alcoholes superiores e hidrocarburos. Quarderer et al [63] reportaron significantes mejoras en la productividad a alcoholes superiores al inyectar hasta un 7,5% molar de metanol junto con el gas de síntesis. Las condiciones experimentales fueron: 260 °C, 175 bar, GHSV: 1870 h⁻¹, H₂/CO: 1,12. También observaron que la adición de etanol aumentaba la productividad de alcoholes superiores, sin embargo, el efecto no fue tan pronunciado como en el caso de la adición de metanol.

Recientemente, mientras se estaba escribiendo la presente tesis, han aparecido dos publicaciones referentes a la recirculación de metanol. Rodrigo Suárez París et al [64] estudiaron el efecto de la coalimentación de metanol con varias concentraciones (1,5% a 10%) en unas condiciones típicas de catalizadores de MoS₂ (71 bar, 340 °C, 6000 NL/h g_{cat}, H₂/CO=1). Los resultados indicaron que en estas condiciones, el metanol no es una opción viable para aumentar la producción de alcoholes superiores, pues se produce un incremento en la productividad de metano, mientras que el efecto en la producción de alcoholes fue negativa o insignificante. Por otra parte, Taborga Claire et al [65], estudiaron el efecto de la coalimentación de metanol sobre un catalizador de K-MoS₂. Dichos autores reportaron un incremento en la producción de etanol pero también en la de metano. Taborga et al sugieren que la diferencia entre su estudio y el llevado a cabo por París et al puede ser debido a que realizaron el estudio a menor temperatura (310 °C en lugar de a 340 °C), lo que es conocido favorece la producción de alcoholes.

De los modelos cinéticos propuestos en bibliografía, sólo algunos de ellos se han obtenido a partir de experimentos donde se coalimenta metanol. Gunturu [35] realizó ensayos de coalimentación de metanol al 0, 2 y 4 % molar para desarrollar su modelo cinético sobre catalizadores de K-Co-MoS₂. Éste fue adoptado como punto de partida para los trabajos de Larsson et al [66], los cuales reformularon el modelo de Gunturu, incluyendo la cinética de la reacción de desplazamiento del gas de agua, y reajustaron y validaron el modelo con experimentos que no incorporaban coalimentación de

metanol. No obstante, Philips et al tomaron el modelo cinético de Larsson para simular el efecto del reciclaje de metanol al reactor en el diseño de un proceso termoquímico de producción de etanol [67]. En la continuación de dicho trabajo [68] el reactor fue modelado utilizando un modelo cinético suministrado por Dow Chemical bajo un acuerdo de confidencialidad con NREL [69]. Dicho modelo fue desarrollado utilizando experimentos a escala bench y a escala piloto con catalizadores de MoS_2 pero no ha sido publicado en literatura.

Por tanto, en la literatura se ha estudiado el efecto de alimentar metanol junto con el gas de síntesis, pero es necesaria aún una evaluación más exhaustiva con el fin de determinar cómo aumenta la productividad a etanol al variar la concentración de metanol alimentado y la temperatura de operación. Este estudio se ha realizado y se ha publicado en bibliografía [70]

4.5.7. Conclusiones

Las conclusiones más destacadas sobre los catalizadores basados en MoS_2 para la producción de etanol son:

- Los catalizadores de MoS_2 modificados presentan alta resistencia al S y poseen alta actividad para la reacción de WGS, evitando el coste de la desulfuración del gas y el coste de la separación del agua de los alcoholes.
- Los catalizadores de MoS_2 son bastante económicos. De todos los catalizadores prometedoros, los más selectivos a etanol son los de Rh y los de MoS_2 . Sin embargo, el precio del Rh es muchísimo más elevado (23152 €/kg frente a 10,82 €/kg que es el precio del Mo) [34].
- Los catalizadores de MoS_2 sin promover producen hidrocarburos. Es necesario dopar a los catalizadores con álcalis y metales de transición para incrementar la selectividad a etanol. El promotor alcalino y metal de transición más prometedor, según fuentes bibliográficas, es el K y Co respectivamente.
- La distribución de alcoholes generados con los catalizadores ADM siguen una distribución ASF. Al adicionar metales de transición se observan desviaciones a dicha distribución, generalmente en los alcoholes C_1 y C_2 .

- La formación de alcoholes sobre este tipo de catalizadores ocurre a través de un mecanismo de inserción de CO, aunque algunos autores recientemente han propuesto la condensación aldólica como mecanismo de formación de alcoholes. Los hidrocarburos se forman mediante la hidrogenación del precursor del correspondiente alcohol.
- La productividad total a alcoholes obtenida con estos catalizadores se sitúa entre 100-400 mg/g_{cat}·h, pero en la mayoría de los estudios no existen datos de productividades a etanol [14]. NREL sí ha reportado datos de productividades a etanol bastante elevadas (200 mg/g_{cat}·h), y productividades totales a alcoholes de en torno 500 mg/g_{cat}·h [71]. Estas productividades a etanol se sitúan aún alejadas de la productividad obtenida en el caso de catalizadores comerciales como el de síntesis de metanol (1300-1500 mg/g_{cat}·h), por lo que es necesario catalizadores más efectivos para que la ruta sea comercialmente viable.

5. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Para la realización de todas las pruebas experimentales necesarias para cumplir los objetivos de la presente tesis, se han utilizado dos instalaciones, una a escala laboratorio y otra a escala bench. El catalizador utilizado es de sulfuro de molibdeno dopado con álcalis y cobalto patentado por la empresa Abengoa Bioenergía [4] y fabricado por Albemarle. En la planta a escala laboratorio, se realizaron los siguientes ensayos:

- Diseño de experimentos para estudiar el efecto de las condiciones de operación en la conversión de CO, selectividad a productos y productividad a etanol, la estabilidad del catalizador, así como determinar las condiciones óptimas
- Ensayos para la determinación del modelo cinético
- Ensayos de coalimentación de metanol

En la planta a escala bench, se realizaron los ensayos para la validación del modelo cinético con recirculación de productos (metanol, metano y dióxido de carbono).

5.1. Estudios a escala laboratorio

5.1.1. Instalación a escala laboratorio

La Fig. 14 muestra un esquema conceptual de la instalación experimental a escala laboratorio. Como se puede observar, dicha planta está compuesta principalmente por los sistemas de alimentación de gas de síntesis, purificación de gases, alimentación de metanol, reacción, análisis mediante cromatógrafo de gases, separación de los productos, y por último, el sistema de control que gobierna el funcionamiento de la planta.

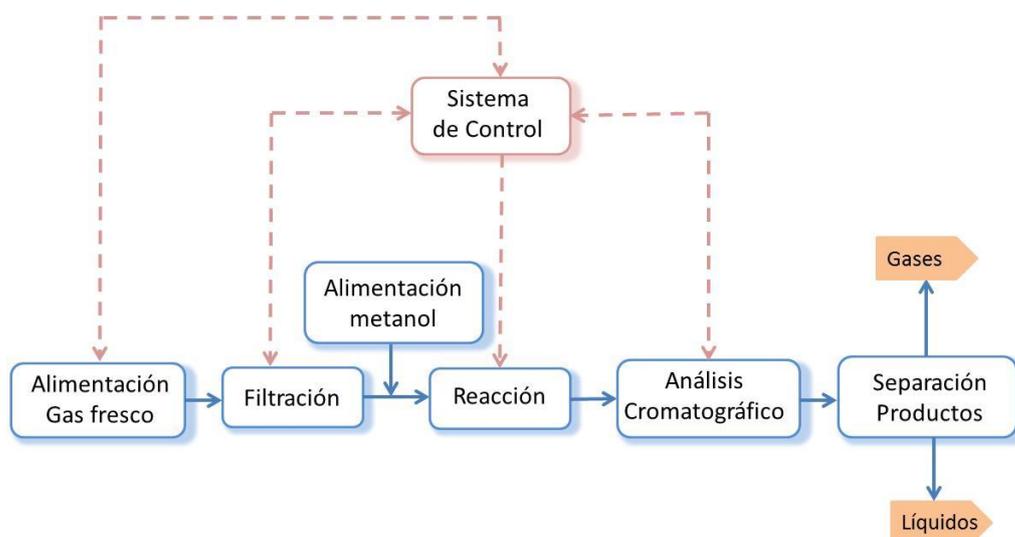


Fig. 14.- Esquema conceptual de la planta a escala laboratorio

Las Fig. 15 y Fig. 16 muestran, respectivamente, un esquema detallado y fotografía de la instalación experimental a escala laboratorio.

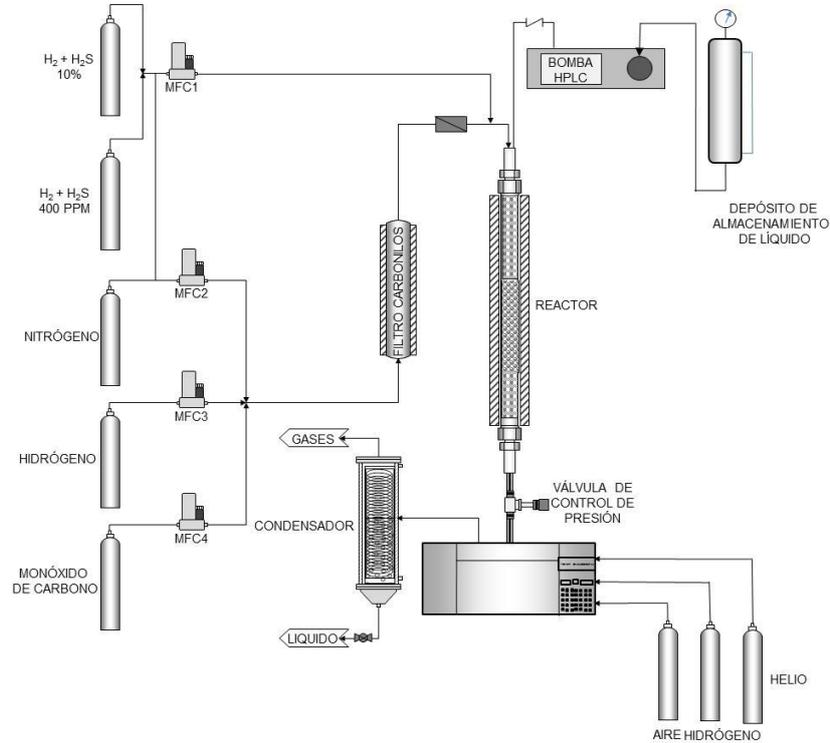


Fig. 15.- Esquema de la planta experimental a escala laboratorio para la síntesis de etanol

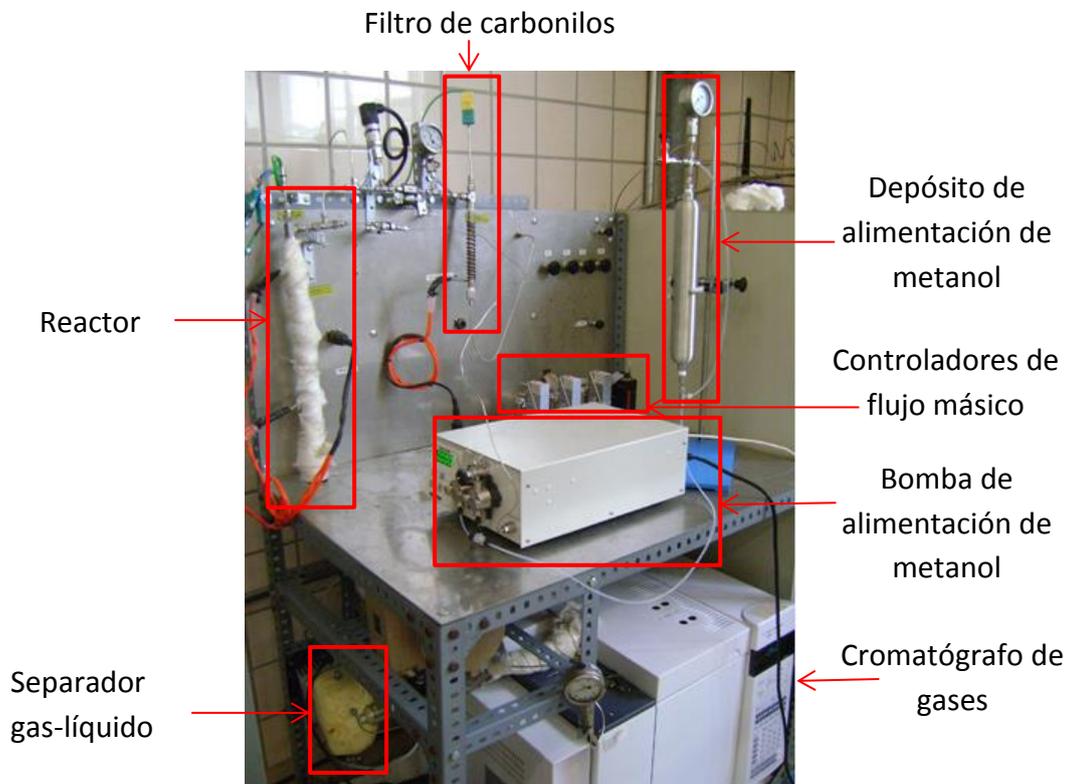


Fig. 16.- Fotografía de la planta experimental a escala laboratorio para la síntesis de etanol

La corriente de gases reactivos (N_2 , H_2 , CO y mezclas de SH_2+H_2) se alimenta desde las balas al reactor mediante un sistema de controladores de flujo másico (MFC) que proporcionan un flujo conocido y controlado. La bala de mezcla de H_2+SH_2 (10% de SH_2) se utiliza para el pretratamiento del catalizador, mientras que la bala de 400 ppm de SH_2 en H_2 se utiliza para mantener las 50 ppm de SH_2 en la corriente de alimentación del reactor necesarias para mantener su actividad catalítica.

Antes del reactor, los gases circulan a través de un filtro de carbonilos de forma ascendente cuya función es eliminar los carbonilos de hierro ($Fe(CO)_5$) y de níquel ($Ni(CO)_4$). Estos compuestos se forman por reacción del CO con los metales presentes en los aceros utilizados tanto en las balas como en las conducciones, por lo que es necesario eliminarlos antes del reactor, ya que envenenan al catalizador. Tras el filtro de carbonilos, se encuentra un filtro de acero inoxidable de $10\ \mu m$ para eliminar partículas que pueda contener el gas tras su paso por el filtro de carbonilos.

En la instalación se dispone de un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable 316 SS con un diámetro interno de 8,3 mm y longitud 330 mm. En su interior se introduce el catalizador (5 g) soportado con lechos de carburo de silicio. En la Fig. 17 se muestra la disposición de los lechos en el reactor catalítico. El catalizador utilizado en este estudio es de sulfuro de molibdeno dopado con álcalis y cobalto (apartado 5.1.3). Dos resistencias en espiral suministran el calor al reactor para mantener la temperatura de reacción, la cual se mide con un reactor multipunto (3 puntos de medidas) tipo K localizado a lo largo del reactor. De los tres puntos de medida, solo los colocados en la parte inferior y central están asociados a una resistencia y a un controlador, mientras que el superior solo tiene la función de indicador. Una bomba de desplazamiento positivo tipo HPLC modelo 1500 se utiliza para los ensayos en los que se alimenta metanol.

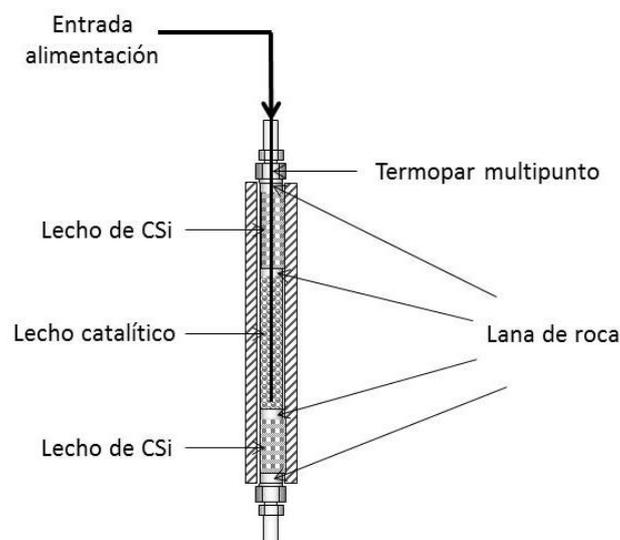


Fig. 17.- Disposición de los lechos en el reactor catalítico a escala laboratorio

Tras el reactor, y antes de la válvula de control de presión, se coloca otro filtro de partículas de acero inoxidable de 10 μm para eliminar partículas que pueda contener el gas debido al paso del mismo por el reactor, evitando de esta forma que lleguen partículas a los equipos situados aguas abajo del reactor. En la línea de salida del reactor se instala una válvula de control la cual regula la presión existente en el sistema mediante un transmisor colocado a la entrada del reactor. La tubería entre el reactor y el equipo cromatográfico se mantiene a una temperatura de 200 °C, utilizando para ello un cable calefactor y un termopar. Dicha línea conduce los gases hasta un cromatógrafo el cual analiza los productos de la reacción y los reactivos no convertidos. El cromatógrafo de gases utilizado en la instalación es un cromatógrafo Agilent 7890A dotado de un detector de conductividad térmica y dos detectores de ionización de llama, el cual se explica en detalle en el apartado 5.1.1.1.

A la salida del cromatógrafo se coloca un separador gas-líquido en el cual se quedan confinados los compuestos condensables, mientras que los gases salen por la parte superior del recipiente y se vierten a la atmósfera a un lugar seguro. En la parte inferior del recipiente se dispone de una válvula para extraer los líquidos cuando se requiera.

La instalación experimental posee un sistema de control remoto mediante un programa denominado Vijeo Citect creado para la adquisición de datos, monitorización y control del reactor. Dicho programa está constituido por una pantalla de configuración de ensayos formada por 12 secciones en cada una de las cuales se introduce los valores de los diversos parámetros que permiten controlar la instalación, una pantalla de control de proceso donde se puede observar en cada instante el estado de la instalación, y una pantalla de curvas en la que se muestra la variación de los parámetros de control con el tiempo.

La instalación además cuenta con diversos sistemas de seguridad. El equipo experimental se encuentra en el interior de una mampara de metacrilato que en caso de fuga confinaría los gases en el interior de la misma, los cuales saldrían a un lugar seguro mediante un sistema de ventilación/extracción de gases.

También se dispone de tres detectores (SH_2 , CO y explosivos) colocados en el interior de la mampara de metacrilato, los cuales están conectados a una centralita que emite una señal sonora en el caso de que los valores medidos superen unos valores de seguridad establecidos. Además, la instalación dispone de una seta de emergencia para pulsarla en caso de emergencia y dos alarmas de alta temperatura que permiten cortar el suministro eléctrico de las resistencias en caso de que la temperatura del reactor supere unos límites.

5.1.1.1. Sistema de análisis (cromatógrafo de gases)

El cromatógrafo de gases (Agilent 7890A), utilizado tanto en la instalación a escala laboratorio como a escala bench, está dotado de un detector de conductividad térmica (TCD) y dos de ionización de llama (FID), cuya función es la separación de reactivos no convertidos y productos de la reacción en función de los tiempos de retención en las distintas columnas cromatográficas. El funcionamiento es bastante complejo debido a que posee un gran número de válvulas y columnas.

El cromatógrafo necesita para su funcionamiento ciertos gases como son el He, utilizado como gas portador, e H₂ y aire para mantener la llama de los detectores de ionización. El He e H₂ proceden directamente de las balas de almacenamiento, mientras que el aire comprimido procede del compresor de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería. En el caso de que dicho compresor falle, se dispone de una bala de aire para suministrar el aire al equipo cromatográfico.

Para el transporte de la muestra y el mantenimiento de las columnas circula permanentemente por el cromatógrafo el gas portador, que en nuestra aplicación es el He. El equipo permite la inyección de muestras líquidas y gaseosas. Al introducir la muestra líquida en el portal de inyección, ésta es vaporizada y arrastrada por el gas portador hasta las columnas, donde tiene lugar la separación de los compuestos que constituyen la muestra. Cuando la muestra está en forma gaseosa, la toma de muestra es automática y va directamente al *loop*, desde donde es inyectada a las columnas.

El cromatógrafo de la instalación consta de 4 válvulas: una de diez vías, dos de seis vías y la llamada *dean switch*. Las válvulas con *loops* permite el almacenamiento de los gases en los mismos, mientras que una de 6 vías (que no tiene *loop*) es una válvula que permite que los gases pasen por el tamiz (columna HP molesieve) o por el *restrictor* para que lleguen posteriormente al detector TCD. Las válvulas tendrán 10 vías o 6 vías en función de los caminos necesarios del gas a analizar y del He que recogerá a dichos gases.

El cromatógrafo de gases de dicha instalación posee 5 columnas que retendrán mayoritariamente a unos productos u otros en función de la fase estacionaria que posea. En la Tabla 7, se observan las características y la función de cada una de las columnas.

Tabla 7.- Columnas presentes en el cromatógrafo de gases

Columna	Longitud (m)	Diámetro (mm)	Función
HP-Molesieve (Tamiz)	30	0,53	Separación de los compuestos permanentes
Gas-Pro	30	0,32	Columna de separación de hidrocarburos hasta C6.
Hp-FFAP	50	0,32	Columna de separación de oxigenados e hidrocarburos superiores a C6.
Poraplot Q	30	0,53	Separa los oxigenados e hidrocarburos con bajo número de carbonos.
DB-1	10	0,53	Retiene a los HC y oxigenados superiores.

El cromatógrafo posee tres detectores:

TCD: Es un detector de conductividad térmica por lo que no es destructor. Se utiliza para evaluar aquellos reactivos y productos que no se pueden observar en el detector FID como son los gases permanentes (N₂, CO, CO₂ y H₂O) y el H₂.

FID: Es un detector de ionización de llama, por lo que es un detector destructor. Para mantener la llama es necesario el uso, tanto de aire comprimido, como de H₂. En la instalación, hay dos detectores de este tipo:

- FID A el cual detecta todos los oxigenados (alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas etc...) y, en nuestro caso, también detecta los hidrocarburos superiores al C₇, ya que tardan mucho en pasar la columna FFAP y salen con los alcoholes que son retenidos en dicha columna.
- FID B el cual detecta los hidrocarburos hasta el C₆ según el orden de salida de la columna GAS-PRO.

La Fig. 18 muestra un esquema de las válvulas, columnas y detector existente en los cromatógrafos de gases presente en ambas instalaciones experimentales utilizada en la presente tesis.

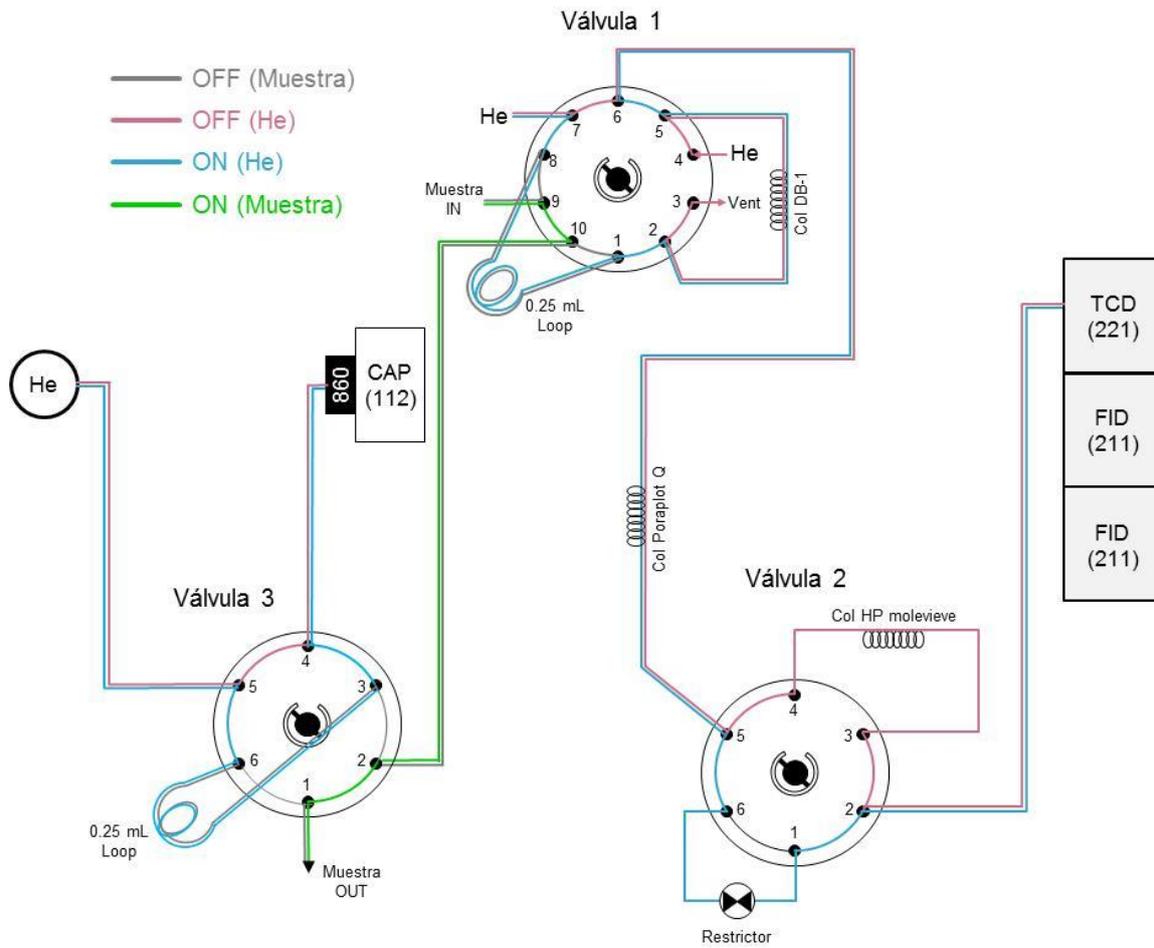


Fig. 18.- Esquema de válvulas, columnas y detectores del cromatógrafo de gases Agilent 7890A

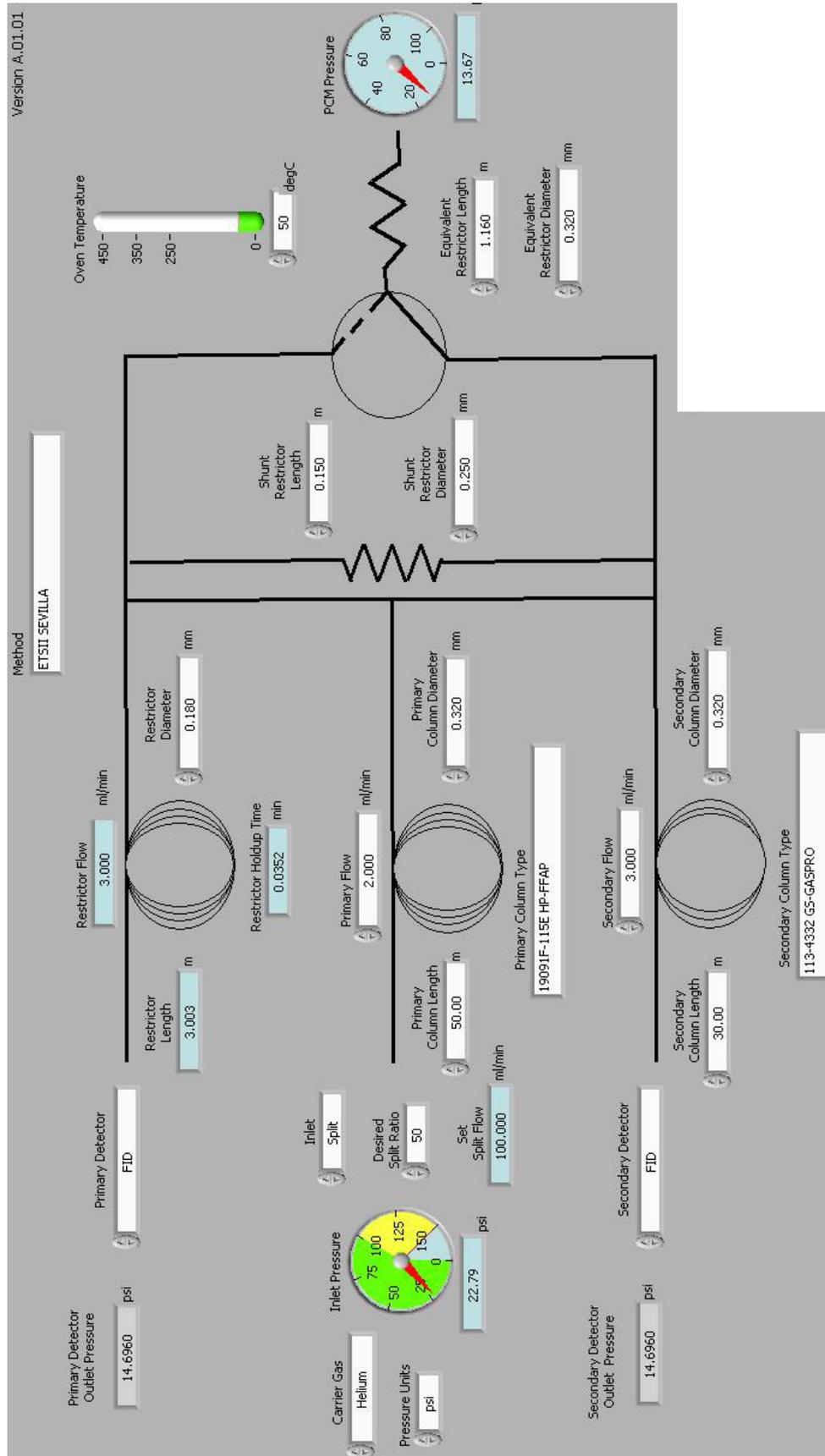


Fig. 19.- V4 (Dean Switch). Esquema del sistema de compensación de presión

El cromatógrafo de gases Agilent 7890A está compuesto por 2 canales que funcionan en paralelo. El canal 1 dispone de 2 válvulas (válvula 1 y válvula 2 de la Fig. 18) y el canal 2 de otras dos válvulas (V3 de la Fig. 18 y la denominada Dean Swith mostrado en la Fig. 19). El sistema está compuesto por 2 canales que funcionan en paralelo:

CANAL 1: En este canal se determinará H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , SH_2 y CH_4 . Consta de dos válvulas:

- La válvula 1 (llamada *gas sampling*) es una válvula de 10 vías y es donde se introduce el gas que viene directamente del reactor (Muestra IN en la Fig. 18). Dicha válvula tiene dos posiciones: una posición Off en la que el gas portador (He) va directamente a la columna Poraplot Q y otra On en la que el gas portador pasa por el *loop* y arrastra con él la muestra hacia la columna 1 (DB-1) la cual capta los hidrocarburos superiores (mayores de C2) y los compuestos oxigenados y el resto pasan a la Poraplot Q. Como los hidrocarburos y los compuestos oxigenados se van a analizar en el canal 2, los gases que se quedan en la columna DB-1 se ventean sin ser analizados. En la columna Poraplot Q es donde empiezan a separarse los diferentes compuestos. El H_2 , O_2 , N_2 , CO y CH_4 que no son separados por esta columna analítica pasan al tamiz molecular (HP Molesieve en la Fig. 18).
- La válvula 2 (Fig. 18) es una válvula de 6 vías y tiene también dos posiciones: una posición Off en la que los gases que salen de la Poraplot Q se dirigen al tamiz donde se separan el H_2 , O_2 , N_2 , CO y CH_4 , que posteriormente serán enviados al TCD. Los demás compuestos (distintos al H_2 , O_2 , N_2 , CO y CH_4) eluyen separados de la columna Poraplot Q. En la posición On de esta válvula los gases pasan por un *restrictor* y tras éste al detector. La programación de la válvula V2 permite la elución ordenada de todos los compuestos de ambas columnas (Poraplot Q y HP Molesieve).

CANAL 2: En este canal se determinarán todos los compuestos excepto los ya determinados en el canal 1

- La válvula 3 es una válvula de 6 vías y es donde se produce la inyección a las columnas capilares. Tiene al igual que las anteriores dos posiciones: una posición Off en la que el gas producto recorre el *loop* para posteriormente salir al exterior, y otra posición On en la que el He arrastra la muestra del *loop* enviándola a las columnas capilares.

- La válvula 4 es el *dean switch* (Fig. 19), es decir, es un conmutador, que hace pasar la muestra hacia una columna u otra, en función de la presión, para la separación de hidrocarburos y alcoholes. Los gases llegan al *dean switch* por la rama central (ver Fig. 19) y toda la muestra pasa por la columna HP-FFAP, la cual retiene y separa a los alcoholes, dejando pasar más rápidamente por ella los hidrocarburos sin ser separados. Si la válvula está en On los gases pasan por la columna analítica Gas-Pro que separa los hidrocarburos y llegan en su orden de elución al FID B. Si la válvula está en Off, los alcoholes eluyen separados de la Hp-FFAP y son detectados por el FID A.

5.1.2. Procedimiento de arranque y operación

Para la realización de cada uno de los ensayos es necesaria una fase inicial de preparación de los equipos, para luego pasar a la etapa de operación. En la fase de preparación, se carga el reactor con 5 gramos de catalizador soportado sobre lechos de carburo de silicio. Tras la carga, es necesario realizar una prueba de fugas para comprobar que el sistema es estanco. Para ello, se introduce N₂ hasta llegar a una presión de 120 bares (10 bares por encima de la máxima presión de operación) y, con la válvula de control de presión cerrada, se comprueba que se mantiene la presión.

En la etapa de operación, el primer paso es la programación de las sesiones que compondrán el ensayo, así como la secuencia de análisis del equipo cromatográfico. Mediante la pantalla de configuración de procesos se programan los distintos ensayos que se pretendan llevar a cabo. Cada una de las sesiones corresponde a un ensayo, por lo que hay que definir la temperatura, presión, H₂/CO y GHSV y el tiempo que dura cada ensayo.

Antes de comenzar el primer ensayo, es necesario realizar un pretratamiento que consiste en sulfurar y reducir el catalizador. Para ello, se alimenta H₂ + SH₂ (10%) a 400°C y un tiempo suficiente para que el catalizador se sulfure totalmente. Esto ocurre cuando se observe el pico del SH₂ en el cromatógrafo de gases. Una vez realizado el pretratamiento, es necesario mantener al catalizador en unas mismas condiciones durante un cierto tiempo para estabilizar su comportamiento (lo cual ocurre aproximadamente en unas 48 horas). A este periodo se denomina periodo de inducción y se caracteriza por cambios rápidos en los parámetros de conversión, selectividad y productividad en el inicio de la operación, lo cual es bastante usual en los catalizadores [72].

Por otro lado, también hay que configurar el equipo cromatográfico para que realice una secuencia de análisis obteniendo así los resultados correspondientes a cada ensayo. El procedimiento utilizado para analizar los datos proporcionados por el cromatógrafo de análisis se explica en detalle en el apartado 5.3.

5.1.3. Caracterización del catalizador

Como se ha mencionado anteriormente (apartado 3.1), el catalizador utilizado es de sulfuro de molibdeno dopado con álcalis y cobalto patentado por la empresa Abengoa Bioenergía [4] y fabricado por Albemarle. Los ensayos para la caracterización del catalizador fueron realizados por el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

5.1.3.1. Técnicas de rayos X: Difracción y Fluorescencia

La difracción de rayos X se utilizó para la identificación de las fases cristalinas presente en el catalizador. Los rayos X interfieren con la muestra y la intensidad de los rayos X se registra a diferentes ángulos de incidencia. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos X D8 Advance A25 (D8I-90) de la marca Bruker.

Debido a que la sulfuración del catalizador se hace in situ, las fases cristalinas presentes en el mismo están inicialmente en estado oxidado, y son las que se muestran en la Fig. 20. La fase mayoritaria es el óxido de cobalto y molibdeno ($\text{Co}_{1,2}\text{MoO}_{4,2}\cdot 1,3\cdot\text{H}_2\text{O}$) y también en elevada proporción una fase de grafito (C). Además también se encuentran presentes óxido de molibdeno, potasio y zinc ($\text{K}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$), además de clorato potásico (KClO_3) y una fase de un compuesto orgánico nitrogenado. Tras la sulfuración, las fases cristalinas en estado oxidado pasarían a estado sulfurado.

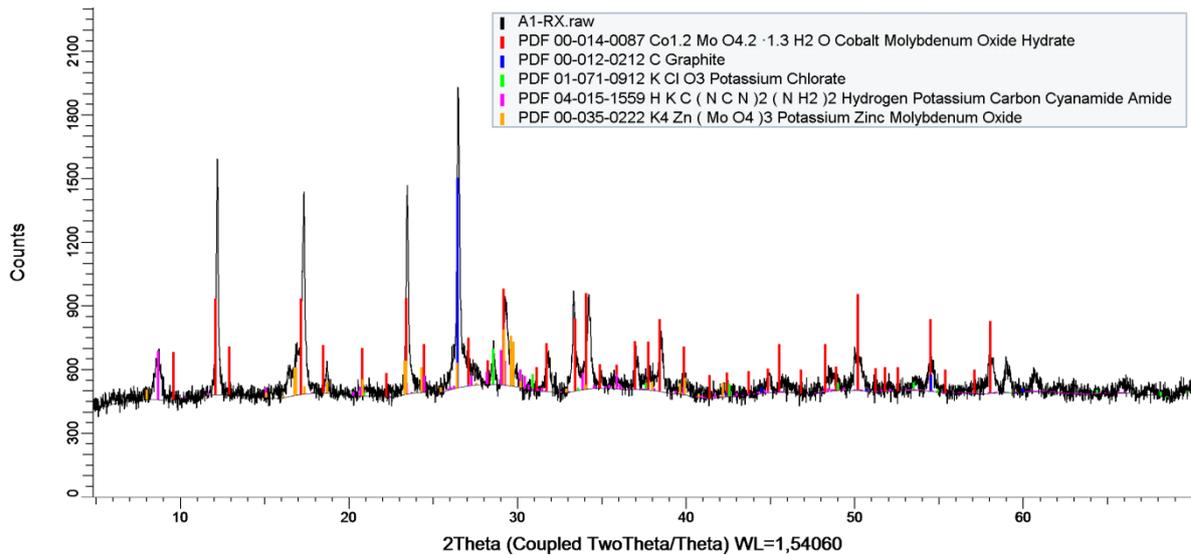


Fig. 20.- Fases cristalinas presentes en el catalizador fresco.

Mediante un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X, marca Panalytical (modelo Axios), se midieron los porcentajes en peso de cada uno de los elementos en el catalizador. El equipo de fluorescencia usado permite medir elementos con número atómico igual o superior a 8, por lo que no detecta el H, C ó N. En la Tabla 8 se muestran los resultados del análisis semicuantitativo obtenido (porcentaje en masa). Como se puede observar, los compuestos mayoritarios son el O, K, Co y Mo (>99%), que forman las fases obtenidas en el difractograma. Existen otros compuestos muy minoritarios como son el Cl, Zn y Ni, probablemente debido a que son trazas de compuestos utilizados por el fabricante industrial para la elaboración del catalizador.

Tabla 8.- Porcentaje en peso de los componentes presentes en el catalizador con número atómico igual o superior a 8

%p/p						
Mo	O	Co	K	Cl	Zn	Ni
35,57	29,33	27,82	6,7	0,28	0,24	0,06

5.1.3.2. Técnica BET mediante adsorción de N₂

La adsorción de nitrógeno a 77 K (punto de ebullición del nitrógeno líquido) es la técnica más utilizada para la evaluación del área de la superficie de los catalizadores (área de superficie BET), volumen y distribución de poros. El equipo utilizado fue Micromeritics ASAP 2420 V2.06 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System). La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada, para distintas presiones relativas (isoterma de adsorción), es registrada y a partir de estos datos se calcula la superficie específica mediante el método de Brunauer, Emmer y Teller (BET).

La superficie específica BET del catalizador seleccionado fue de $6,57 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ y el tamaño de poro $291,6 \text{ \AA}$.

5.1.3.3. Espectrometría de emisión atómica mediante plasma ICP

La técnica ICP posibilita la cuantificación de los elementos químicos presente en una determinada muestra, por tanto, es un método cuantitativo, a diferencia de la fluorescencia que es semicuantitativo. Se basa en la ionización de los átomos de la muestra, la separación según su relación carga/masa, y detección de los mismos para analizar la cantidad de cada compuesto químico presente en la muestra. Se utilizó un analizador ICP Horiba Jobin Yvon para medir los compuestos químicos: Mo, K, Co, Ga, Zn y S. Las relaciones entre K/Mo y Co/Mo que aparecen en la patente y las que se midieron experimentalmente se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9.- Comparativa entre los ratios atómicos de la patente y los medidos.

	Ratios atómicos	
	K/Mo	Co/Mo
Patente	0,50	1,20
Medidos	0,42	1,21

5.1.4. Análisis de las condiciones de reacción

Se realizó un diseño de experimentos para evaluar el efecto de las condiciones de operación (temperatura, presión, H_2/CO y velocidad espacial) sobre la selectividad, rendimiento y producción de etanol (variables dependientes o respuestas). Con esos datos se aplicó la metodología de superficie de respuesta (MSR) para determinar las condiciones de operación (variables independientes o factores) que maximizan cada una de las respuestas. Los datos del diseño de experimentos también se usaron para el ajuste de un modelo cinético (apartado 6.2), así como el estudio de la estabilidad del catalizador (apartado 6.1.1.1)

Se han considerado dos niveles para cada factor como se muestra en la Tabla 10. Los valores de las variables independientes fueron seleccionados teniendo en cuenta la literatura, los límites de operación de los equipos disponibles y la experiencia previa adquirida con estos catalizadores.

Tabla 10.- Factores seleccionados y sus correspondientes niveles

Factores experimentales	Niveles	
	Bajo (-)	Alto (+)
Temperatura (°C)	290	310
Presión (bar)	80	100
GHSV (h ⁻¹)	832	1248
H ₂ /CO	1	1,5

Un aspecto muy importante de la MSR es la selección de los puntos donde la respuesta debe ser evaluada de manera que se obtenga la máxima información a nivel estadístico con el menor número de experimentos. El diseño depende del tipo de comportamiento que se espera en la respuesta [73], así como el uso que se le pretende dar al modelo (Fig. 21), que en este caso es para optimización de procesos. Ya que no se sabe si las respuestas serán lineales o cuadráticas respecto a los factores, se ha seleccionado de manera conservadora un modelo de segundo orden el cual contempla tanto efectos lineales como cuadráticos y de interacción. Así, el tipo de diseño seleccionado es un diseño compuesto central pequeño llamado “Draper-Lin”. Este diseño es sin duda una de las opciones más económicas para ajustar el modelo debido a que el número de ensayos se reduce al mínimo (20 experimentos).

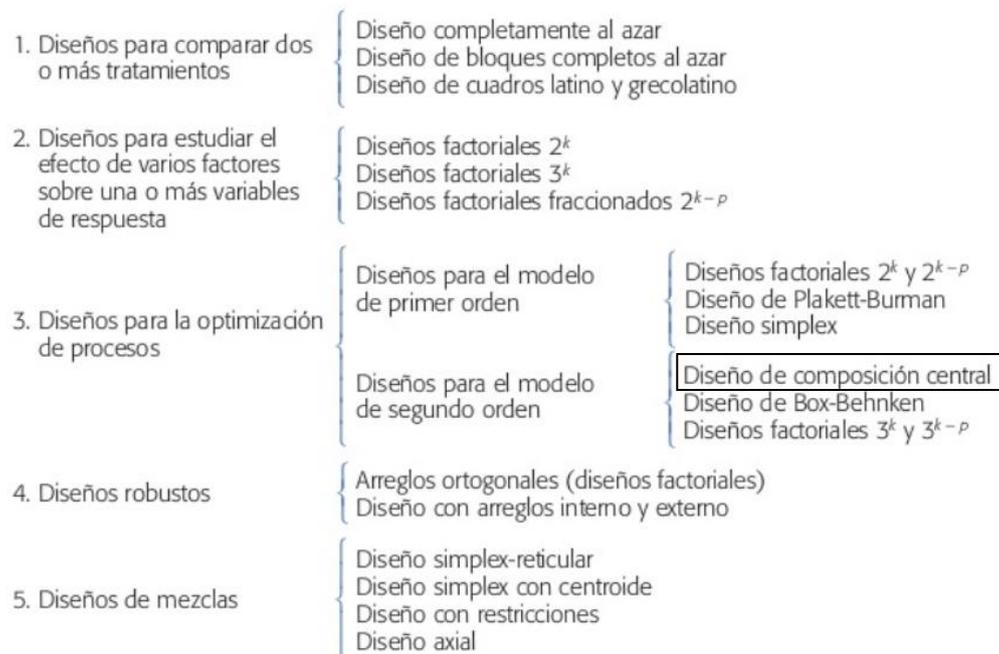


Fig. 21.- Tipos de diseños de experimentos en función de su objetivo [73]

En la Tabla 11 se muestran los niveles para los distintos ensayos realizados. Los puntos del cubo son los puntos de un diseño factorial fraccionado (2^{k-1}), los puntos estrella se llaman también axiales y son puntos sobre cada eje a una distancia α del origen (0, 0, 0, α), usados para modelar la curvatura con respecto a cada factor, y los puntos centrales son repeticiones al centro del diseño (todos los niveles a 0).

Tabla 11.- Niveles para los distintos ensayos

Tipo de experimentos	Temperatura	Presión	GHSV	H ₂ /CO
8 puntos del cubo	-1	1	1	1
	-1	-1	-1	-1
	1	-1	-1	1
	1	1	1	-1
	-1	-1	1	-1
	1	1	-1	-1
	1	-1	1	1
	-1	1	-1	1
8 puntos estrella	0	0	0	$+\alpha$
	0	0	0	$-\alpha$
	0	0	$+\alpha$	0
	0	0	$-\alpha$	0
	0	$+\alpha$	0	0
	0	$-\alpha$	0	0
	$+\alpha$	0	0	0
	$-\alpha$	0	0	0
4 puntos centrales	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0

La duración de cada ensayo fue la suficiente para obtener resultados representativos (aproximadamente 10 horas), por lo que el número total de horas de operación han sido 200. Teniendo en cuenta los niveles mostrados en la Tabla 11, los experimentos realizados se muestran en la Tabla 12. El punto central (300 °C, 90 bar, 1036 h⁻¹ y H₂/CO=1,25) se ha repetido cuatro veces para comprobar la estabilidad del catalizador y asegurarse de que los datos obtenidos a lo largo del diseño fuesen comparables.

Tabla 12.- Diseño de experimentos realizado

	Ensayos	T (°C)	P (bar)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ /CO
8 puntos del cubo+ 2 puntos centrales	Exp 1	290	100	1248	1,5
	Exp 2	290	80	824	1
	Exp 3	310	80	824	1,5
	Exp 4	300	90	1036	1,25
	Exp 5	310	100	1248	1
	Exp 6	290	80	1248	1
	Exp 7	310	100	824	1
	Exp 8	310	80	1248	1,5
	Exp 9	300	90	1036	1,25
	Exp 10	290	100	824	1,5
8 puntos estrella+2 puntos centrales	Exp 11	300	90	1460	1,25
	Exp 12	300	90	612	1,25
	Exp 13	300	90	1036	1,75
	Exp 14	320	90	1036	1,25
	Exp 15	300	90	1036	1,25
	Exp 16	300	110	1036	1,25
	Exp 17	300	70	1036	1,25
	Exp 18	300	90	1036	1,25
	Exp 19	280	90	1036	1,25
	Exp 20	300	90	1036	0,75

Nota: Los ensayos marcados corresponden a la repetición del punto central.

5.1.4.1. Estabilidad del catalizador

Una vez realizado el diseño de experimentos, se estudió la estabilidad del catalizador mediante la comparación de los puntos centrales del diseño de experimentos. La desactivación es un problema industrial relacionada con el uso de catalizadores, lo cual afecta a la pérdida de actividad y/o selectividad catalítica en el tiempo. En general, el catalizador pierde eficacia en el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. Las principales razones que causan la pérdida de la actividad de los catalizadores son: (1) envenenamiento del catalizador por impurezas presentes en la alimentación; (2) sinterización del catalizador; (3) deposición de coque.

La desactivación de los catalizadores de MoS₂ dopados con álcalis en una atmósfera de gas de síntesis se debe principalmente a la pérdida de azufre (lixiviación de azufre) y la deposición de coque [74]. Courty et al [75] mencionan que la desactivación del catalizador se puede reducir utilizando 50-100 ppm de H₂S en el gas de síntesis alimentado, por lo que todas las pruebas se llevaron a cabo con 50 ppm de H₂S en el gas de síntesis. Los resultados se muestran en el apartado 6.1.1.1.

5.1.4.2. Efecto y optimización de las condiciones de operación.

A partir del diseño de experimentos, se estudió el efecto de cada variable de operación (Temperatura=T, Presión=P, Velocidad espacial o GHSV=V y H₂/CO=R) sobre distintas variables respuesta (conversión de CO, selectividad de los principales productos, y productividad y rendimiento a etanol). Luego, se utilizó la metodología de superficie de respuesta (MSR) para determinar las condiciones de operación que maximizaran en su caso la selectividad, rendimiento o producción de etanol. El primer paso fue ajustar cada variable de respuesta “y” a ecuaciones de segundo orden (ecuación 2) usando un software estadístico.

$$\hat{y} = f(T,P,V,R) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot P + a_3 \cdot V + a_4 \cdot R + a_5 \cdot T \cdot T + a_6 \cdot T \cdot P + a_7 \cdot T \cdot V + a_8 \cdot T \cdot R + a_9 \cdot P \cdot P + a_{10} \cdot P \cdot V + a_{11} \cdot P \cdot R + a_{12} \cdot V \cdot V + a_{13} \cdot V \cdot R + a_{14} \cdot R \cdot R \quad \text{Ecuación 2}$$

Los parámetros a_i reflejan la interacción de primer y segundo orden entre las variables de operación y se ajustaron directamente con el programa estadístico mediante regresión lineal por mínimos cuadrados. La bondad del ajuste se cuantificó mediante el coeficiente de determinación (R²).

Para ver qué factores eran más influyentes en las variables respuesta se utilizó el gráfico de Pareto estandarizado, tal como el que se muestra en la Fig. 22. El Principio de Pareto afirma que en todo grupo de factores que contribuyen a un mismo efecto, unos pocos son responsables de la mayor parte de dicho efecto. Por tanto, el gráfico de Pareto es una comparación cuantitativa y ordenada de los factores y de las interacciones según su contribución a un determinado efecto. En el eje Y del gráfico aparecen todos los factores e interacciones, y en el eje X pueden representarse los efectos o los efectos estandarizados. Los valores absolutos (sin importar el signo) de los efectos son una medida de importancia de su efecto sobre la variable respuesta. Sin embargo, para saber si los efectos son significativos se estandarizan los efectos transformándolo en un estadístico-t, dividiendo cada efecto entre su error estándar [73, 76], 77]. Cuanto mayor sea el valor absoluto del efecto estandarizado, más influyente será dicho factor. Si la influencia es positiva o negativa en la variable de respuesta se refleja en esta tesis con una barra azul o roja en el diagrama respectivamente (Fig. 22).

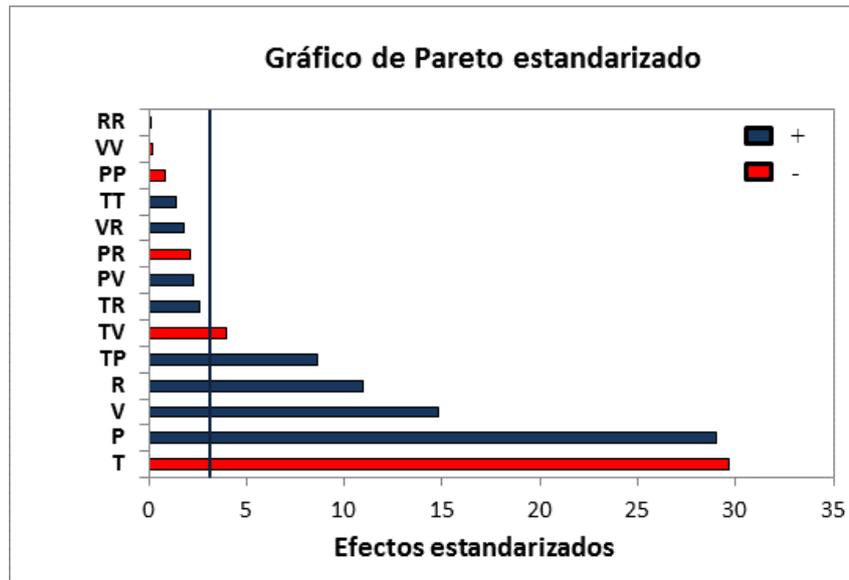


Fig. 22.- Ejemplo de gráfico de Pareto estandarizado

Los efectos se calculan de la siguiente forma:

- El efecto principal de un factor se define como el cambio en la variable respuesta cuando dicho factor cambia de su nivel bajo al alto, con el resto de los factores fijados como constantes, en un punto central [73,76]. Por tanto, la estimación del efecto del factor j es igual a la diferencia entre la respuesta en el nivel alto menos la respuesta en el nivel bajo del factor como se muestra en la ecuación 3.

$$\Delta_j = y_+ - y_- \quad \text{Ecuación 3}$$

donde y_+ es la respuesta en el nivel alto del factor j y y_- es la respuesta del nivel bajo del factor j .

- En cuanto a las interacciones, se dice que existe interacción entre dos factores cuando la diferencia de la respuesta entre los niveles de un factor no es la misma en todos los niveles de otro factor [73], es decir, cuando el efecto de un factor depende del nivel en que se encuentre el otro. Los efectos de las interacciones se calculan como la diferencia entre la respuesta cuando ambos factores se encuentran en el mismo nivel (+1,+1) y (-1,-1) y la respuesta cuando los factores se encuentran en niveles opuestos (+1,-1) y (-1,+1) (ecuación 4).

$$\Delta_{jk} = \frac{y_{--} + y_{++}}{2} - \frac{y_{+-} + y_{-+}}{2} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde y_- es el valor de la respuesta en el nivel bajo del factor j y del factor k, y_{++} es el valor de la respuesta en el nivel alto del factor j y k, y_{+-} es el valor de la respuesta en el nivel alto de j y en el nivel bajo de k y y_{-+} es el valor de la respuesta en el nivel bajo de j y en el nivel alto de k, manteniendo el resto de valores de los factores en el punto central.

Para comprobar si los efectos de los factores y sus interacciones son significativos se usa el test de la t-student. La hipótesis nula (H_0) indica que el efecto de cada uno de los factores es nulo, mientras que la hipótesis alternativa (H_1) indica que el efecto de cada uno de los factores es distinto de cero. El estadístico de contraste es la t student y la regla de decisión del contraste es que si el efecto estandarizado de un determinado factor es mayor que un cierto valor crítico, se rechaza H_0 y los efectos son significativos. Si el valor estandarizado del efecto es inferior a un valor crítico, se acepta la hipótesis nula y el factor relativo a dicho efecto no debería incluirse en el modelo al entenderse que su relación con la variable dependiente es nula. Para determinar el valor crítico es necesario seleccionar un nivel de significación (se usó el valor típico de $\alpha=5\%$). La línea vertical que se observa en el gráfico de Pareto (Fig. 22) es el valor crítico de la t-student. Los efectos estandarizados que no sobrepasan el límite estadístico del valor t no son significativos, es decir, no tienen prácticamente influencia en la variable respuesta y [78, 79].

Una vez obtenidas las ecuaciones para cada variable de respuesta de interés, mediante un software estadístico se obtuvieron las condiciones de operación (T, P, GHSV y H_2/CO) en función del criterio seleccionado (máxima selectividad, rendimiento o producción de etanol). El punto óptimo debe satisfacer que todas las derivadas parciales ($\frac{\partial y}{\partial T}, \frac{\partial y}{\partial P}, \frac{\partial y}{\partial R}, \frac{\partial y}{\partial V}$) sean iguales a cero. Este punto se denomina punto estacionario. Para determinarlo, se pone la ecuación 2 en forma matricial [80]:

$$\hat{y} = a_0 + x^T \cdot b + x^T \cdot B \cdot x \quad \text{Ecuación 5}$$

$$x = \begin{bmatrix} T \\ P \\ V \\ R \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} a_5 & a_6/2 & a_7/2 & a_8/2 \\ a_6/2 & a_9 & a_{10}/2 & a_{11}/2 \\ a_7/2 & a_{10}/2 & a_{12} & a_{13}/2 \\ a_8/2 & a_{11}/2 & a_{13}/2 & a_{14} \end{bmatrix}$$

donde x es cualquier punto en la región de operabilidad del proceso, b es el vector de coeficientes de los factores principales, y B es una matriz simétrica, cuya diagonal está formada por los coeficientes de los términos cuadráticos puros y los elementos fuera de la diagonal corresponden al valor de los coeficientes de las interacciones dividido entre 2.

El punto estacionario se obtiene derivando la ecuación 5, resultando la ecuación 6.

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x} = b + 2 \cdot B \cdot x = 0 \quad \text{Ecuación 6}$$

Despejando se obtiene el valor del punto estacionario (ecuación 7).

$$x_{\text{óptimo}} = -\frac{1}{2} B^{-1} \cdot b \quad \text{Ecuación 7}$$

Una vez que se ha obtenido el punto estacionario, es necesario caracterizar la superficie de respuesta alrededor de dicho punto, es decir, determinar si el punto estacionario es un punto de respuesta máxima, mínima o un punto de inflexión. Para determinar la naturaleza del punto estacionario se puede emplear el análisis canónico, determinando los autovalores λ de la ecuación 8, donde I es la matriz identidad. Si todos los autovalores son negativos el punto será un máximo, si los autovalores son positivos un mínimo, y si unos son positivos y otros negativos, un punto de inflexión.

$$|B - \lambda I| = 0 \quad \text{Ecuación 8}$$

A veces, el punto estacionario no es del tipo que se requiere y en estos casos la opción es encontrar el mejor punto posible dentro de la región experimental. Esta búsqueda se hace precisamente con el llamado análisis de cordillera, que consiste en calcular el máximo o mínimo de la superficie de respuesta sobre esferas concéntricas al centro del diseño, empezando por una esfera de radio casi cero y posteriormente se abre la exploración incrementando el radio de la siguiente esfera [73].

5.1.5. Estudio de la coalimentación de metanol y gas de síntesis

Para estudiar el efecto de la coalimentación de metanol, se realizaron un conjunto de experimentos a diferentes temperaturas (280, 290 y 300 °C) y concentraciones molares de metanol en la alimentación (2,98%, 4,68%, 5,79%, 8,44%), manteniendo constante la presión (110 bar), ratio molar de H₂/CO=1 y la velocidad espacial en 1300 h⁻¹). Se fijó una presión relativamente alta de 110 bar pues la presión favorece la síntesis de alcoholes superiores [20]. La relación H₂/CO=1 es la utilizada en la mayoría de los estudios con este tipo de catalizadores debido a que, si se considera que todo el agua producida se transforma a CO₂ mediante la reacción de WGS, una mezcla equimolar de CO e H₂ constituye la alimentación estequiométrica para la síntesis de etanol.

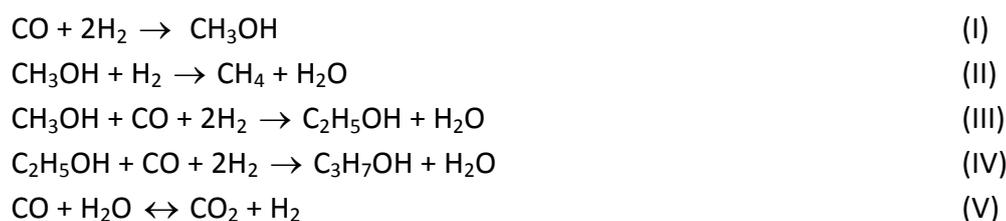
Relaciones inferiores pueden conducir a la desactivación del catalizador, o a la modificación de los sitios activos a través de la deposición de carbono, o a la formación de carburo [14]. La velocidad espacial fue 1300 h^{-1} porque a dicha velocidad espacial se consiguieron valores de conversión de CO y selectividad a etanol apreciables. El rango de concentraciones de metanol se ha seleccionado teniendo en cuenta que es el que se podría alcanzar en una planta sin necesidad de alimentar metanol externo.

5.1.6. Determinación del modelo cinético

Para la obtención del modelo, objeto de la presente tesis, se ha seguido la siguiente metodología. En primer lugar se ha propuesto un esquema de reacción teniendo en cuenta referencias bibliográficas. Se ha utilizado un modelo tipo “power-law” para el ajuste de las velocidades de reacción de los diferentes compuestos, basado en modelos propuestos en literatura. La regresión de los parámetros del modelo cinético se realiza por minimización de una función de máxima verosimilitud, que implica integrar las ecuaciones de balance a lo largo del reactor para los principales compuestos que intervienen en la reacción (monóxido de carbono, hidrógeno, metanol, etanol, propanol, metano, dióxido de carbono y agua). Se llevaron a cabo varios grupos de experimentos a escala laboratorio y a escala bench, incluyendo coalimentación de metanol, para recabar resultados experimentales que permitiesen el ajuste y validación del modelo cinético. Para el ajuste se usaron los experimentos a escala laboratorio (diseño de experimento del apartado 6.1.1 y los ensayos de coalimentación de metanol del apartado 6.1.2), mientras que para la validación se utilizaron ensayos experimentales a escala bench (apartado 6.3.2). Los detalles de la metodología se explican a continuación.

5.1.6.1. Esquema de reacción

El esquema de reacción propuesto está basado en el mecanismo de inserción de CO propuesto por Santiesteban [38] y Park [61] para la producción de alcoholes sobre catalizadores basados en MoS_2 (apartado 4.5.1). El esquema de reacción simplificado asumido fue:



En el esquema de reacción, el metanol se genera a partir de CO e H₂. El único hidrocarburo considerado es el metano que se forma a partir de la hidrogenación de metanol. La formación de etanol se produce por la reacción de metanol con CO y posterior hidrogenación, con la consecuente formación de agua. El etanol puede reaccionar de nuevo con CO e H₂ para dar propanol. La última reacción que se contempla en el esquema es la reacción de desplazamiento de gas de agua, siendo la responsable de la presencia de CO₂ en el medio de reacción.

Este esquema de reacción fue seleccionado porque la mayoría de los estudios cinéticos lo han utilizado como punto de partida para la determinación de los parámetros cinéticos [35].

5.1.6.2. Ecuaciones cinéticas

El modelo potencial o “power-law” se ha utilizado para ajustar las velocidades de reacción de los diferentes compuestos porque es un modelo simple que suele ser suficiente en la mayoría de las ocasiones para representar la cinética [81]. Así, las velocidades de reacción globales se expresaron como:

$$r_{\text{MetOH}} = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_1}}{R \cdot T}\right) \cdot P_{\text{CO}}^A \cdot P_{\text{H}_2}^B \quad \text{Ecuación 9}$$

$$r_{\text{CH}_4} = A_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_2}}{R \cdot T}\right) \cdot P_{\text{H}_2}^C \cdot P_{\text{MetOH}}^D \quad \text{Ecuación 10}$$

$$r_{\text{EtOH}} = A_3 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_3}}{R \cdot T}\right) \cdot P_{\text{CO}}^E \cdot P_{\text{H}_2}^F \cdot P_{\text{MetOH}}^G \quad \text{Ecuación 11}$$

$$r_{\text{PrOH}} = A_4 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_4}}{R \cdot T}\right) \cdot P_{\text{CO}}^H \cdot P_{\text{H}_2}^I \cdot P_{\text{EtOH}}^J \quad \text{Ecuación 12}$$

$$r_{\text{CO}_2} = A_5 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_5}}{R \cdot T}\right) \cdot \left[P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (k_x / K_{\text{ws}}) \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \right] \quad \text{Ecuación 13}$$

donde A_i son los factores pre-exponenciales, E_{a_i} son los valores de las energías de activación, K_{ws} es la constante de equilibrio de la reacción de desplazamiento del gas de agua, calculada a una temperatura T, en Kelvin, como $K_{\text{ws}} = \exp(-\Delta G_{\text{ws}}^{\circ} / R \cdot T)$ donde $\Delta G_{\text{ws}}^{\circ} = -8514 + 7,71 \cdot T$ (cal/mol) [37], y k_x es un parámetro que tiene en cuenta la no idealidad de los gases debido a las altas presiones de operación. Para la reacción de WGS se asume, para reducir el número de parámetros del modelo, todos los órdenes de reacción igual a 1 (para detalles mirar anexo 1). Las variables independientes son la temperatura y las presiones parciales de los reactivos. Los parámetros del modelo son A_i, E_{a_i}, k_x y los órdenes de reacción (A-J), en total 21 parámetros a ajustar.

5.1.6.3. Obtención de parámetros cinéticos por método riguroso

5.1.6.3.1. Modelo del reactor

Para el modelado se asumió que el reactor a escala laboratorio se comportaba como un reactor ideal de flujo pistón, es decir, que los gradientes radiales de concentración y la difusión axial son despreciables. Esto es plausible ya que para el reactor la relación Longitud/Diámetro es mayor que 20 [82]. Los balances de masa para cada uno de los compuestos en una pequeña rodaja del reactor quedan:

$$\frac{dF_{CO}}{dW} = -(r_{MetOH} + r_{EtOH} + r_{PrOH} + r_{CO_2}) \quad \text{Ecuación 14}$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dW} = -(2r_{MetOH} + 2r_{EtOH} + 2r_{PrOH} + r_{CH_4}) + r_{CO_2} \quad \text{Ecuación 15}$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dW} = r_{EtOH} + r_{PrOH} + r_{CH_4} - r_{CO_2} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\frac{dF_{MetOH}}{dW} = r_{MetOH} - r_{EtOH} - r_{CH_4} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$\frac{dF_{EtOH}}{dW} = r_{EtOH} - r_{PrOH} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$\frac{dF_{PrOH}}{dW} = r_{PrOH} \quad \text{Ecuación 19}$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dW} = r_{CH_4} \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dW} = r_{CO_2} \quad \text{Ecuación 21}$$

donde W es la masa de catalizador. Los balances de masa, se expresan en función de 5 velocidades de reacción independientes (ec. 9-13).

5.1.6.3.2. Función objetivo

Para obtener por regresión los parámetros óptimos del modelo, se formuló una función objetivo en base al principio de máxima verosimilitud. Teniendo en cuenta dicho principio, si se cumple que los errores en las observaciones son independientes, normalmente distribuidos, con varianza constante (homocedasticidad) para cada variable dependiente, el logaritmo de la función de máxima verosimilitud L se puede escribir como:

$$\log(L(\theta, V_y)) = \frac{Nx}{2} \log 2\pi - \frac{N}{2} \log |V_y| - \frac{1}{2} \text{Tr} [V_y^{-1} \cdot M(\theta)] \quad \text{Ecuación 22}$$

donde N es el número de observaciones, x es el número de variables independientes, V_y es la matriz de varianza-covarianza de las C variables dependientes (ecuación 23) y $M(\theta)$ es la matriz de momentos de los residuos (ecuación 24). V_y es una matriz cuadrada que contiene las varianzas y covarianzas asociadas a las C variables dependientes. Los elementos de la diagonal de la matriz contienen las varianzas de las variables, mientras que los elementos que se encuentran fuera de la diagonal contienen las covarianzas entre todos los pares posibles de variables.

$$V_y = \begin{bmatrix} \sigma_{y_1}^2 & \cdots & \text{cov}(y_c, y_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(y_1, y_c) & \cdots & \sigma_{y_c}^2 \end{bmatrix} \quad \text{Ecuación 23}$$

$$M(\theta) = \sum_{j=1}^N e_j(\theta) \cdot e_j^T(\theta) \quad \text{Ecuación 24}$$

En este caso hay 8 variables dependientes (y) que son los caudales molares de cada compuesto (hidrógeno, monóxido de carbono, metano, metanol, etanol, propanol, agua y dióxido de carbono) a la salida del reactor. Así, el vector de los residuos para una observación j sería:

$$e_j = [y_{1j} - \hat{y}_{1j}, y_{2j} - \hat{y}_{2j}, y_{3j} - \hat{y}_{3j}, y_{4j} - \hat{y}_{4j}, y_{5j} - \hat{y}_{5j}, y_{6j} - \hat{y}_{6j}, y_{7j} - \hat{y}_{7j}, y_{8j} - \hat{y}_{8j}] \quad \text{Ecuación 25}$$

siendo \hat{y} las variables dependientes calculadas a partir del modelo del reactor $\hat{y} = f(x, \theta)$, que es función de las variables independientes x (presión, temperatura, caudales molares de los compuestos alimentados al reactor, masa de catalizador) así como de los p parámetros cinéticos, recogidos en el vector $\theta = [\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_k, \dots, \theta_p]$.

Maximizar $\log(L(\theta, V_y))$ (ecuación 22) equivale a minimizar la función 26:

$$\Phi(\theta) = \sum_{j=1}^N e_j^T \cdot V_{y,j}^{-1} \cdot e_j \quad \text{Ecuación 26}$$

donde $V_{y,j}$ es la matriz de covarianza para las distintas salidas (y) en la observación j.

Si se asume que la covarianza es despreciable para todas las observaciones, y además la varianza es constante para cada una de las variables medidas, entonces la matriz V_y es diagonal e igual para todas las observaciones. De esta manera la ecuación objetivo se transforma en:

$$\Phi(\theta) = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^N \frac{e_{ij}^2}{\sigma_i^2} = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^N r_{ij}^2$$

Ecuación 27

donde C el número de variables dependientes, N el número de experimentos y r_{ij} el residuo escalado por la desviación estándar σ_i de la variable dependiente correspondiente (ecuación 27) [83,84]. Obsérvese que el uso de la suma de cuadrados de residuos e_{ij} como función objetivo es inapropiado para modelos multirespuesta ya que las diferencias entre las magnitudes de las distintas respuestas darán más peso a una que a otra. La división entre la matriz de varianza proporciona la normalización adecuada de cada término de la función objetivo.

Minimizando la función objetivo (ecuación 27) se obtuvieron los parámetros óptimos del modelo ($\hat{\theta}$). Partiendo de unos valores iniciales de los parámetros cinéticos, para cada experimento se calculaban los caudales de los diferentes compuestos a la salida del reactor, mediante la integración de las ecuaciones diferenciales de balance del reactor (ec. 14-21), y se comparaban con los obtenidos experimentalmente, obteniéndose el vector de residuos correspondiente e_j . Los parámetros cinéticos en cada iteración se iban modificando para minimizar la función objetivo. Para ello se usó el algoritmo simplex de Nelder-Mead [85], implementado en la función `fminsearch` de "Matlab's Optimization Toolbox®". Dicho algoritmo, explicado en detalle en el anexo 2, consiste en la construcción de una sucesión de símplexes o simplex para aproximarse al punto óptimo. El código completo usado en Matlab se presenta en el anexo 4.

5.1.6.3.3. Determinación de los intervalos de confianza y coeficiente de correlación de Pearson

Una vez obtenida una estimación de los parámetros cinéticos ($\hat{\theta}$), los resultados fueron analizados en términos estadísticos estudiando la incertidumbre de dichos parámetros en base a intervalos de confianza, que proporcionan un rango de valores en el que con una probabilidad del $1-\alpha$ (nivel de confianza) se encuentra el verdadero valor (θ) de los parámetros. Para la determinación de dichos intervalos de confianza se usó la ecuación 28:

$$\theta = \hat{\theta} \pm t_{\alpha/2, Ndf} \cdot \sqrt{\text{Tr}(V_{\theta})}$$

Ecuación 28

donde $\hat{\theta}$ es el vector de los parámetros estimados, $t_{\alpha/2, Ndf}$ es el valor de la distribución t student con Ndf grados de libertad y V_{θ} es la matriz de varianza-covarianzas de los parámetros.

En un punto cercano al mínimo de la función objetivo, por aproximación en serie de Taylor hasta el término cuadrático, la función objetivo puede escribirse como:

$$\Phi(\theta) \approx \Phi(\hat{\theta}) + \nabla \Phi|_{\theta=\hat{\theta}} (\theta - \hat{\theta})^T + \frac{1}{2} (\theta - \hat{\theta})^T H|_{\theta=\hat{\theta}} (\theta - \hat{\theta})$$

Ecuación 29

con $\nabla \Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial \theta_k}$; $H = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta_k \partial \theta_l}$

donde $\nabla \Phi$ es el gradiente de la función objetivo y H su matriz hessiana. En el mínimo o punto óptimo, el gradiente de la función objetivo es cero (ecuación 30):

$$\nabla \Phi|_{\theta=\hat{\theta}} = 0$$

Ecuación 30

Asumiendo que los errores en los parámetros son normalmente distribuidos, V_θ fue estimada a partir de la matriz hessiana evaluada en el punto óptimo ya que la inversa del hessiano en el punto óptimo es un buen estimador de la matriz de covarianza de los parámetros estimados (ecuación 31)[83].

$$H_\theta = 2 \cdot V_\theta^{-1}$$

Ecuación 31

Esta relación es intuitiva ya que la sensibilidad de la función objetivo en el óptimo frente a desviaciones cuadráticas en los parámetros viene dada por la matriz hessiana (ecuación 32).

$$\Phi(\theta) - \Phi(\hat{\theta}) \approx \frac{1}{2} (\theta - \hat{\theta})^T H|_{\theta=\hat{\theta}} (\theta - \hat{\theta})$$

Ecuación 32

Para el cálculo de la matriz de covarianza a partir del hessiano, podemos definir previamente la matriz jacobiana J de los residuos (ecuación 33).

$$J(\theta) = \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_N \end{bmatrix}_{(N \times C) \times p} \quad \text{donde para cada experimento } j : J_j = \begin{bmatrix} \frac{\partial r_{1j}}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial r_{1j}}{\partial \theta_p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial r_{cj}}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial r_{cj}}{\partial \theta_p} \end{bmatrix}_{(C \times p)}$$

Ecuación 33

Se puede demostrar fácilmente que $\nabla \Phi = 2 \cdot J^T \cdot r$ pues:

$$\nabla\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial\theta} = \frac{\partial\sum_{i=1}^C\sum_{j=1}^N r_{ij}^2}{\partial\theta} = 2\cdot J^T \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial\theta} = 2\cdot J^T \cdot r \quad \text{Ecuación 34}$$

$$\text{con } r = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_N \end{bmatrix} \quad \text{donde } r_j = \begin{bmatrix} r_{1j} \\ \vdots \\ r_{Cj} \end{bmatrix}_{C \times 1}$$

La matriz hessiana se puede expresar en función de la matriz jacobiana mediante la ecuación 35.

$$H(\theta) = \frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta_k\partial\theta_l} = \frac{\partial^2}{\partial\theta_k\partial\theta_l} \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^N (r_{ij})^2 = 2 \cdot \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^N \frac{\partial r_{ij}}{\partial\theta_k} \frac{\partial r_{ij}}{\partial\theta_l} + 2 \cdot \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^N r_{ij} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial\theta_k\partial\theta_l} =$$

$$H(\theta) = 2\cdot J^T \cdot J + 2 \cdot \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^N r_{ij} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial\theta_k\partial\theta_l} \quad \text{Ecuación 35}$$

Como se puede ver en la ecuación 35, el segundo término del hessiano está multiplicado por los residuos (r_{ij}). En el punto óptimo, los valores de los residuos suelen ser muy pequeños, cosa que ocurre en el presente caso, por lo que el segundo término de esta ecuación se despreció, dando lugar a lo que se conoce como la aproximación de Gauss-Newton del hessiano (ecuación 36).

$$H(\hat{\theta}) \approx 2\cdot J^T \cdot J \quad \text{Ecuación 36}$$

Por tanto, la matriz de covarianza se calculó mediante la ecuación 37.

$$V_0^{-1} = \frac{1}{2} \cdot H(\hat{\theta}) \approx J^T \cdot J \rightarrow V_0 \approx (J^T \cdot J)^{-1} \quad \text{Ecuación 37}$$

no siendo necesario determinar derivadas de segundo orden para el cálculo de la matriz de covarianza.

Es interesante estudiar si existe alguna relación entre los diversos parámetros estimados, es decir, si modificar un determinado parámetro θ_i afecta de igual forma a la función objetivo que al modificar otro parámetro. El coeficiente de correlación de Pearson (R) mide el grado de asociación entre dos parámetros y el sentido de su relación (positivo o negativo). La matriz de correlación es una matriz cuadrada constituida por los coeficientes de correlación de cada pareja de variables, de manera que tendrá en la diagonal principal valores de uno, y en los elementos no diagonales los coeficientes de correlación. La relación entre la matriz de correlación (R) y la matriz de covarianza (V_θ) se muestra en la ecuación 38.

$$R_{ij} = \frac{V_{\theta_{ij}}}{\sqrt{V_{\theta_{ii}} \cdot V_{\theta_{jj}}}} \quad \text{Ecuación 38}$$

donde R_{ij} es cada uno de los elementos de la matriz de correlación de Pearson y $V_{\theta_{ij}}$ los elementos de la matriz de varianza-covarianza de los parámetros.

El estudio de la matriz de correlación de Pearson sólo permite sacar conclusiones exactas si la relación es lineal entre los parámetros. Este no es el caso que se está estudiando, por lo que dicho estudio sólo permite sacar conclusiones aproximadas.

5.1.6.3.4. Comprobación de las hipótesis del modelo de regresión

La realización de un análisis de regresión implica la aceptación de una serie de hipótesis. Si admitimos que los datos presentan dichas hipótesis, entonces el teorema de Gauss-Markov establece que el método de estimación de mínimos cuadrados va a producir estimadores óptimos. Las hipótesis que necesitamos comprobar en el caso de un modelo de regresión son la independencia, normalidad y homocedasticidad.

La hipótesis de que las observaciones de las muestras son independientes es básica en el estudio de los modelos de regresión. La falta de independencia se produce fundamentalmente cuando se trabaja con variables aleatorias que se observan a lo largo del tiempo. Por ello, para evitar la dependencia de las observaciones, se realizaron los experimentos de forma aleatoria aceptando la hipótesis de independencia.

Para verificar la hipótesis de normalidad de los residuos se suelen utilizar gráficos como el histograma, el gráfico p-p o el q-q, o contrastes de hipótesis como el de Kolmogorov-Smirnov o Shapiro-Wilk [73]. El problema de la utilización de los gráficos, frente a los contrastes, es la subjetividad de la interpretación visual. Los gráficos orientan sobre la procedencia o no de la muestra de una población normal. Sin embargo, siempre que sea posible trabajar con una prueba estadística que certifique la normalidad o no de las variables, es mucho más objetivo. Por tanto, se ha utilizado el contraste de hipótesis para validar la condición de normalidad, aunque también se muestran los histogramas de los residuos. Se ha seleccionado el contraste de hipótesis de Shapiro-Wilk, ya que se suele utilizar para muestras pequeñas (menos de 50 observaciones).

El test de contraste considera como hipótesis nula (H_0) que los residuos siguen una distribución normal y como hipótesis alternativa (H_1) que los residuos no siguen una distribución normal. Una vez formuladas las hipótesis, se debe realizar un procedimiento de contraste, por medio de la cual se toma una decisión (aceptar/rechazar H_0) basada en la muestra aleatoria seleccionada de la población en estudio. Para llevar a cabo este procedimiento es necesario seleccionar un estadístico de contraste. El estadístico utilizado en el test de Shapiro-Wilk es W , el cual se calcula mediante la ecuación 39.

$$W = \frac{\left(\sum_{i=1}^{i=n} a_{n-i+1} (y_{n-i+1} - y_i) \right)^2}{\sum_{i=1}^{i=n} (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Ecuación 39}$$

donde, a_{n-i+1} son los valores tabulados de la tabla de Shapiro-Wilk, y_{n-i+1} es el dato mayor de la muestra ordenada, y_i es el dato menor de la muestra ordenada, y_i es el dato de la muestra e \bar{y} es la media de la muestra.

Una vez obtenidos los valores del estadístico con los datos experimentales, se determina el valor crítico a partir del cual se rechaza la hipótesis nula ($W_{n,\alpha}$). Dicho valor crítico es un valor de la tabla de Shapiro-Wilk correspondiente a un tamaño muestral n y a un nivel de significación α . Se rechazará la hipótesis de normalidad si el estadístico W es menor que el valor crítico, ya que dicho valor crítico indica el punto a partir del cual entramos en la región crítica en la que se rechaza la hipótesis nula. Para medir la significación del test, se usó el p-valor del contraste ya que es una forma muy habitual de medir la significación en los contrastes de hipótesis [86]. La decisión nula expresada en términos de p-valor es que H_0 se rechaza si p-valor es menor o igual que α (nivel de significación).

Otra hipótesis que fue necesario validar es la homocedasticidad (igualdad de varianzas) de los residuos. Para la validación de esta hipótesis, se utilizó el gráfico de las predicciones del modelo (valores estimados) frente a los residuos para analizar la forma de distribución de los residuos. Si los datos están distribuidos a ambos lados de la línea de cero y no se observan tendencias, se aceptaría la hipótesis de homocedasticidad.

5.1.6.4. Obtención de parámetros cinéticos iniciales por método simplificado.

Para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales mencionado anteriormente, es necesario determinar unos parámetros cinéticos iniciales los cuales han sido obtenidos mediante un método simplificado. La ventaja de este método es que la estimación de los parámetros puede determinarse mucho más fácilmente, evitando la integración del sistema de ecuaciones diferenciales a lo largo del reactor. Dicho método asume que el flujo molar total (F) permanece constante a lo largo del reactor. Así, la parte izquierda de las ecuaciones diferenciales se pueden expresar como:

$$\frac{dF_i}{dW} = \frac{d(F \cdot y_i)}{dW} \approx \frac{F \cdot dy_i}{d\left(\frac{W}{F}\right)} \quad \text{Ecuación 40}$$

donde y_i es la fracción molar del componente i a la salida del reactor, y F es el flujo molar total a la entrada del reactor.

Para la determinación de las velocidades de reacción netas (ecuación 40), se realizaron un conjunto de 18 experimentos a tres temperaturas y cinco valores diferentes de W/F (Tabla 13). En todos los ensayos, la presión fue 90 bares, la relación molar H_2/CO fue 1 y se usaron 50 ppm de H_2S para mantener la actividad catalítica.

Para modificar el parámetro W/F se mantuvo la carga de catalizador constante (5 gramos) y se modificó el caudal de gases alimentado. De esta forma se varía el parámetro W/F sin tener que realizar distintas cargas de catalizador. Los valores de y_i se calcularon para cada ensayo como el caudal del compuesto i entre el caudal total. Los valores de y_i y W/F fueron representados y se determinaron los valores de la velocidad neta de cada compuesto como la pendiente de la curva para cada valor de W/F (ecuación 40).

Tabla 13.- Experimentos para la determinación de los parámetros cinéticos iniciales

Exp	T (K)	W/F (Kgat·s/Kmol)
1	563	46670
2	563	57930
3	563	74670
4	563	93330
5	563	115820
6	563	152730
7	573	46670
8	573	57930
9	573	74670
10	573	93330
11	573	115820
12	573	152730
13	583	46670
14	583	57930
15	583	74670
16	583	93330
17	583	115820
18	583	152730

Nota: En todos los experimentos la presión fue 90 bar y la relación $H_2/CO=1$

Una vez que se calcularon las velocidades netas de reacción, los valores de las velocidades brutas fueron calculados mediante resolución de las ecuaciones 17-21. Las presiones parciales de los diferentes compuestos a la salida del reactor fueron calculadas como el flujo molar del compuesto entre el flujo molar total y multiplicado por la presión total. Una vez conocidos los valores de las velocidades de reacción y los de las presiones parciales, se obtuvieron los parámetros cinéticos mediante regresión no lineal usando un programa estadístico. El software ajusta los parámetros cinéticos de cada ecuación cinética minimizando la diferencia entre las velocidades de reacción experimentales y predichas para todos los experimentos (ecuación 41).

$$S_i = \sum_{j=1}^N (r_{ij} - \hat{r}_{ij})^2 \quad i=1.....5$$

Ecuación 41

En este caso, las ecuaciones cinéticas para las velocidades de reacción son las mismas que las que se utilizaron en el método riguroso (ecuaciones 9-13), excepto para la reacción de desplazamiento del gas de agua (ecuación 13) que se ha considerado irreversible debido a que no permitía un buen ajuste, y daba lugar a valores negativos del factor de frecuencia. Esta simplificación es perfectamente válida debido a que con el método simplificado se buscaba obtener unos parámetros iniciales con los que ajustar el modelo cinético por el método riguroso.

5.2. Estudios a escala bench

5.2.1. Instalación experimental a escala bench

La instalación experimental a escala bench permite trabajar con 20 veces más de catalizador que la instalación a escala laboratorio, así como recircular los gases productos de la reacción y los reactivos no convertidos. Dicha instalación, a diferencia de la planta a escala laboratorio, puede operar de varias formas distintas:

- **Lineal:** Los reactivos pasan una sola vez por el reactor. Este modo de operación permite evaluar los catalizadores determinando la conversión y selectividad por paso. Los gases producidos pueden ser expulsados al exterior o almacenados en el tanque de reciclo para pasar a operar con reciclo.
- **Con reciclo:** permite estudiar el efecto de la recirculación de los gases producto y gas de síntesis no convertido.

La instalación experimental (Fig. 23) está compuesta principalmente por los sistemas de alimentación de gas de síntesis, purificación de gases, alimentación de metanol, reacción, separación de los productos, recirculación de los gases, análisis mediante cromatógrafo de gases, y por último, el sistema de control que gobierna el funcionamiento de la planta. En la Fig. 24 se muestra un esquema detallado de la planta y en la Fig. 25 una fotografía real de la planta.

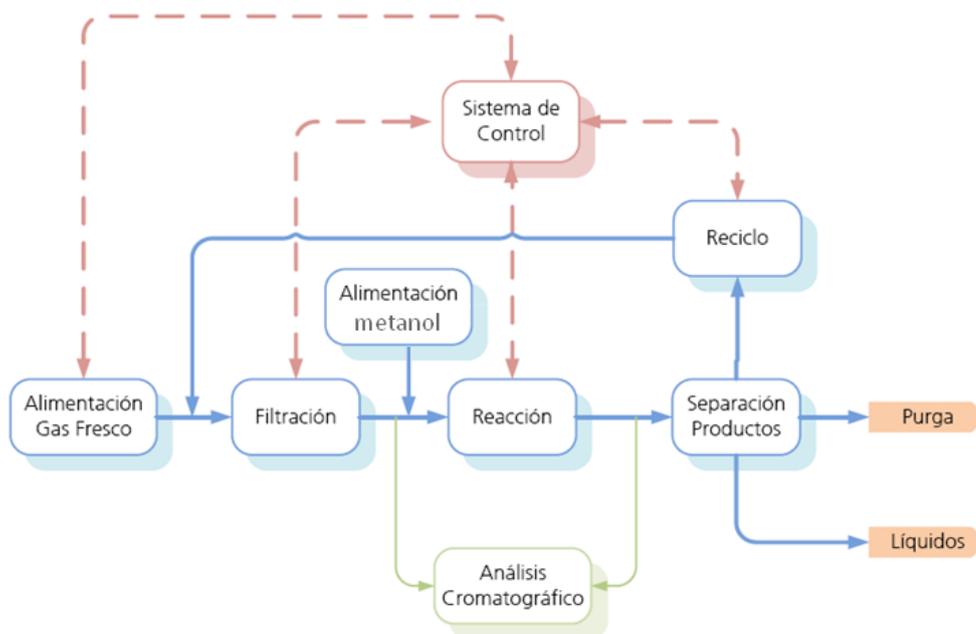


Fig. 23.- Esquema del diseño conceptual de la planta a escala bench

5.- Materiales y metodología

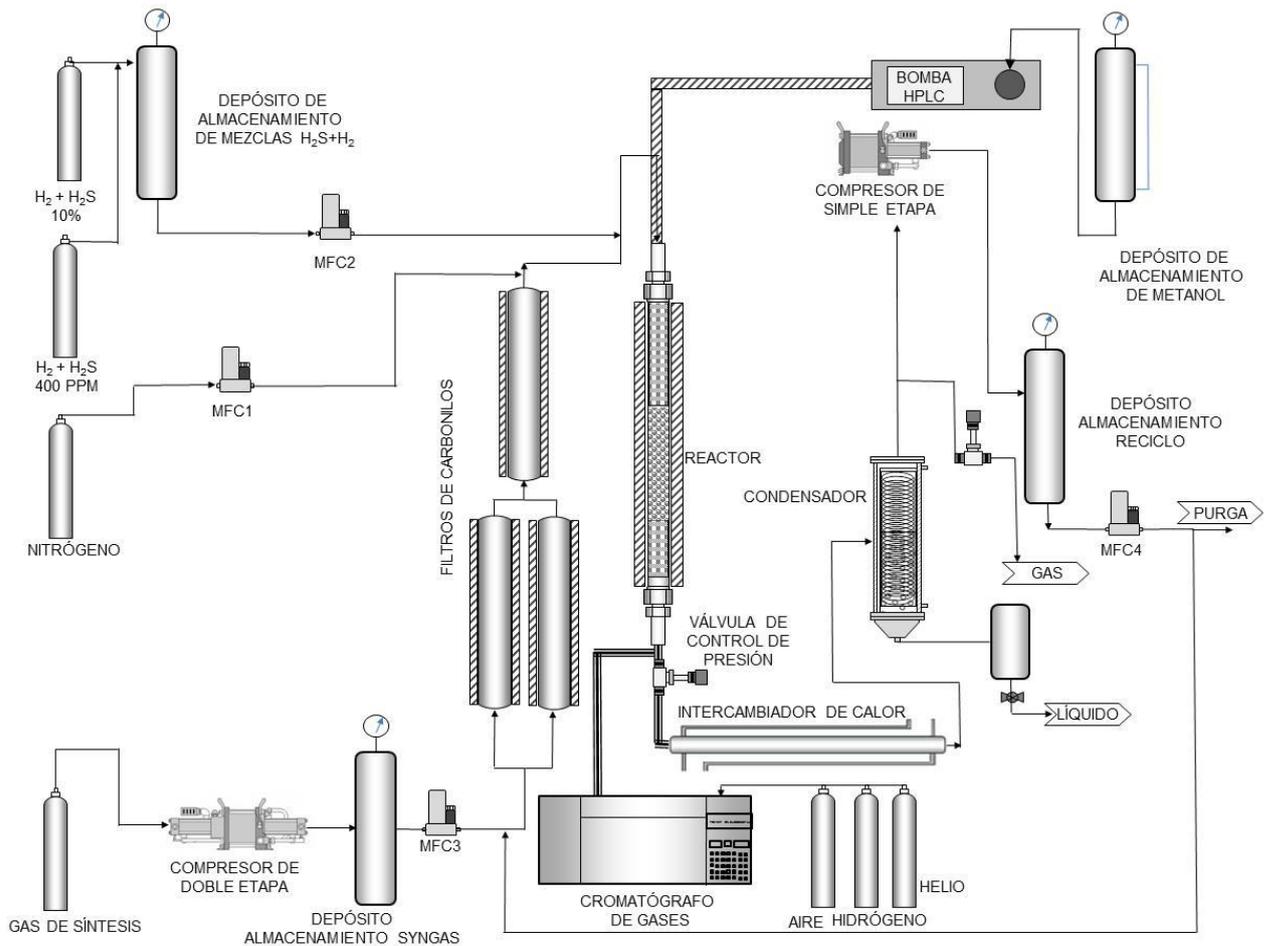


Fig. 24.- Esquema de la planta experimental a escala bench para la síntesis de etanol

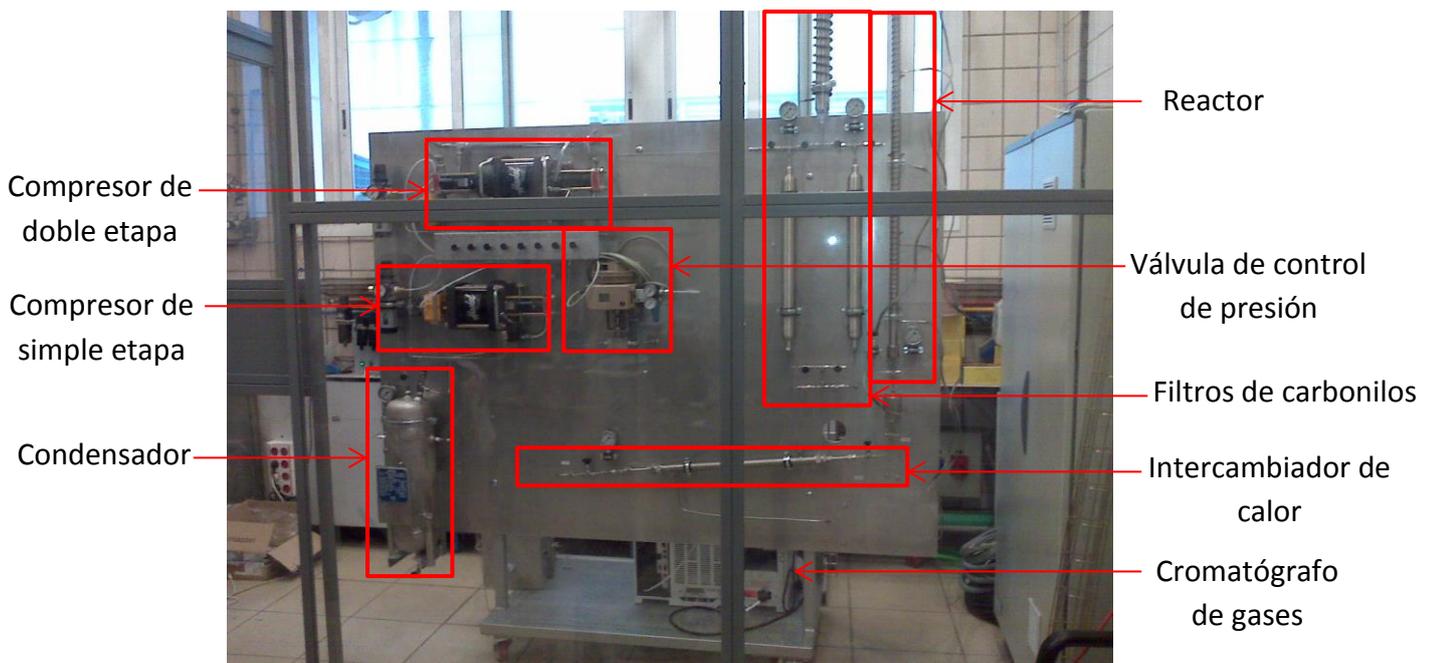


Fig. 25.- Fotografía de la planta experimental a escala bench para la síntesis de etanol

5.2.1.1. Alimentación de gases y líquidos

Para la alimentación de gas de síntesis, la instalación cuenta con botellas que contienen dicho gas con relación $H_2/CO=1$, un compresor, un tanque de almacenamiento y un controlador de flujo másico. Para aprovechar al máximo las botellas, se dispone de un compresor de doble etapa que es capaz de presurizar el gas de síntesis hasta 200 bares. Dicho gas se almacena en un tanque de acero inoxidable de una capacidad de 50 litros. El valor de la presión del gas de síntesis en el tanque se controla mediante un sensor de presión situado a la salida del depósito, el cual monitoriza el valor de la presión en cada momento. Mediante el sistema de control se puede programar un rango de presión, de esta forma, cuando el sensor detecte que la presión en el depósito ha alcanzado el límite inferior impuesto, se activará la compresión del gas, actuando sobre la válvula todo-nada colocada a la entrada del compresor hasta alcanzar el límite superior programado, donde mandará de nuevo una señal hacia el controlador para que actúe de nuevo sobre la válvula cerrando el flujo del gas al compresor, terminando así la compresión. Desde este tanque se alimentará el gas de síntesis a la planta con un caudal conocido y controlado, empleando un controlador de flujo másico específico para gas de síntesis.

A veces, es necesario alimentar nitrógeno a la planta para realizar barridos ocasionales de la planta. Éste se introduce mediante una bala de nitrógeno y el controlador de flujo másico MFC1.

Para la sulfuración de catalizadores in situ se utiliza una bala de hidrógeno con H_2S al 10% v/v. Por otra parte, para mantener la actividad catalítica en los ensayos (50 ppm) se realiza una mezcla con las balas del 10% v/v y de 400 ppm de H_2S , y se almacena en el depósito de $H_2 + SH_2$ (Fig. 24). En ambos casos (sulfuración y operación), la mezcla de gases se alimenta al reactor con el controlador de flujo másico MFC2 aguas arriba del sistema de filtración. La razón de realizar una mezcla previa de gases es porque si se alimenta directamente con la bala de 400 ppm el caudal introducido es alto y se altera la relación H_2/CO al llevar también H_2 . Por otra parte, si se alimenta sólo con la bala del 10 % el caudal a introducir sería muy bajo y no es posible regularlo con el controlador de flujo másico MFC2. Los gases para hacer las mezclas se comprimen previamente con un compresor de simple etapa (no mostrado en la Fig. 24).

El metanol usado para las pruebas de coalimentación con gas de síntesis se almacena en un depósito a presión para evitar la evaporación del mismo. Mediante una bomba HPLC se impulsa el caudal de metanol deseado al reactor pasando por un precalentador que consiste en una tubería con una resistencia enrollada para que el metanol llegue al reactor en estado gaseoso.

5.2.1.2. Sistema de purificación de gases

El sistema de purificación de gases consta de tres filtros con la finalidad de eliminar los carbonilos de Fe y Ni, generados tanto en las balas como en las conducciones, que son veneno para el tipo de catalizador ensayado en esta tesis. Los dos filtros colocados en paralelo se rellenaron de carbón activo tipo BPL (suministrado por la empresa Chemviron Carbon) mientras que el tercero se relleno de un tamiz molecular (es una zeolita tipo A suministrada por Panreac). Respecto a la disposición en paralelo de los filtros de carbón activo, hay que indicar que se eligió este sistema de depuración porque permite filtrar la corriente gaseosa por uno de ellos mientras que el otro se reemplaza, sin tener que interrumpir la reacción. La función del tercer filtro de tamiz molecular es retener o eliminar los carbonilos que no son adsorbidos por el carbón activo.

5.2.1.3. Reactor

El reactor existente en la instalación es tubular de lecho fijo. Consiste en una tubería de acero inoxidable de $\frac{3}{4}$ ", SCH 80 con una longitud de 1500 mm. El lecho catalítico está compuesto por 100 g de catalizador y la cantidad suficiente de carburo de silicio (210 g) para que la longitud total del mismo fuese 80 cm. Se introduce en el reactor soportado por dos lechos de carburo de silicio (Fig. 26). Cinco resistencias enrolladas distribuidas a lo largo del reactor suministran el calor para mantener la temperatura de la reacción, la cual se mide con cinco termopares de modo perpendicular al sentido del flujo de la corriente gaseosa. Cada par termopar-resistencia está asociado a un controlador de tipo PID el cual controla la temperatura en la sección correspondiente del reactor a través de las resistencias enrolladas. Un sexto termopar situado en el lado contrario a los anteriores, tiene función indicador.

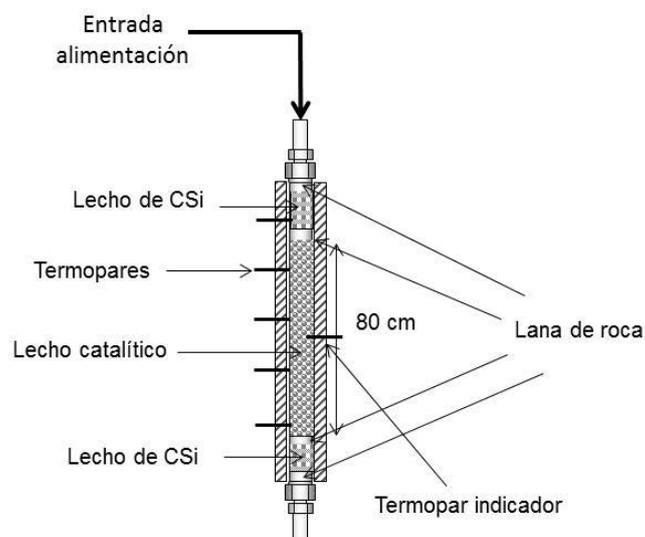


Fig. 26.- Disposición de los lechos en el reactor catalítico a escala bench

Para regular la presión en el reactor, se ha instalado a la salida una válvula de control y dos transmisores de presión (uno colocado a la entrada y otro a la salida del reactor). La presión medida por el primero es la que se utiliza para manipular la apertura-cierre de la válvula de control de presión, asegurando de esta forma la presión adecuada en el reactor catalítico. La presión medida por el segundo se emplea para conocer la pérdida de carga que se genera en el lecho catalítico. Para evitar sobrepresiones en el reactor, se ha instalado una válvula de seguridad de presión tarada a 200 bares. Si se sobrepasa dicha presión, se abre la válvula de seguridad la cual está conectada a una tubería que ventea el gas al exterior.

5.2.1.4. Separación de productos

El sistema de separación de productos está compuesto por un intercambiador de calor, un condensador para recogida de líquidos, un depósito de almacenamiento y una válvula de control de presión. El intercambiador de calor es de doble tubo cuya función es enfriar y condensar los gases por debajo de 30 °C. El gas de síntesis no reaccionado y los productos sintetizados circulan por el interior del tubo interno. El fluido refrigerante empleado es agua y circula por la parte externa a contracorriente.

Tras el intercambiador de calor, se dispone de un condensador el cual enfría los gases por debajo de 20 °C con una célula Peltier separando las fases gas y líquida. Para regular la presión en el condensador, y de esta forma, prevenir la pérdida de etanol y otros compuestos ligeros (como por ejemplo, el acetaldehído) en la fase gas, se ha instalado una válvula de control de presión que cierra el lazo con un medidor de presión instalado en el condensador.

La fase gas puede ser purgada, o puede ser comprimida y almacenada en el tanque de reciclo para su uso posterior. La salida de los líquidos está conectada a una válvula todo-nada. La válvula permanecerá cerrada mientras el volumen de los líquidos almacenados en el condensador esté por debajo del límite impuesto. Cuando sobrepase dicho nivel, la válvula se abrirá dejando pasar los condensados al tanque de almacenamiento.

5.2.1.5. Sistema de recirculación de gases

El sistema de recirculación es similar al de alimentación de gases, donde los principales elementos son un compresor, un tanque de almacenamiento y un controlador de flujo másico. La corriente de gases que sale del condensador se comprime con un compresor de simple etapa. El gas comprimido se almacena en un tanque de acero inoxidable. Una vez que hay suficiente presión en el tanque, este gas puede ser analizado y recirculado al reactor empleando un controlador de flujo másico (MFC4)

5.2.1.6. Sistema de análisis

Para el seguimiento de la reacción de síntesis de alcoholes superiores se utiliza un cromatógrafo Agilent 7890A similar al utilizado en la planta a escala laboratorio y que se explica en detalle en el apartado 5.1.1.1.

5.2.1.7. Sistema de control

Toda la planta está gobernada por un sistema de control basado en un autómata programable (PLC), con lazos de control de flujo másico de gas (FIC), lazos de control de temperatura (TIC), y lazo de control de presión (PIC), cuyo manejo se realiza a través de un "SCADA" (Fig. 27). Con este sistema de control es posible la ejecución automática de series de experimentos variando las condiciones de operación.

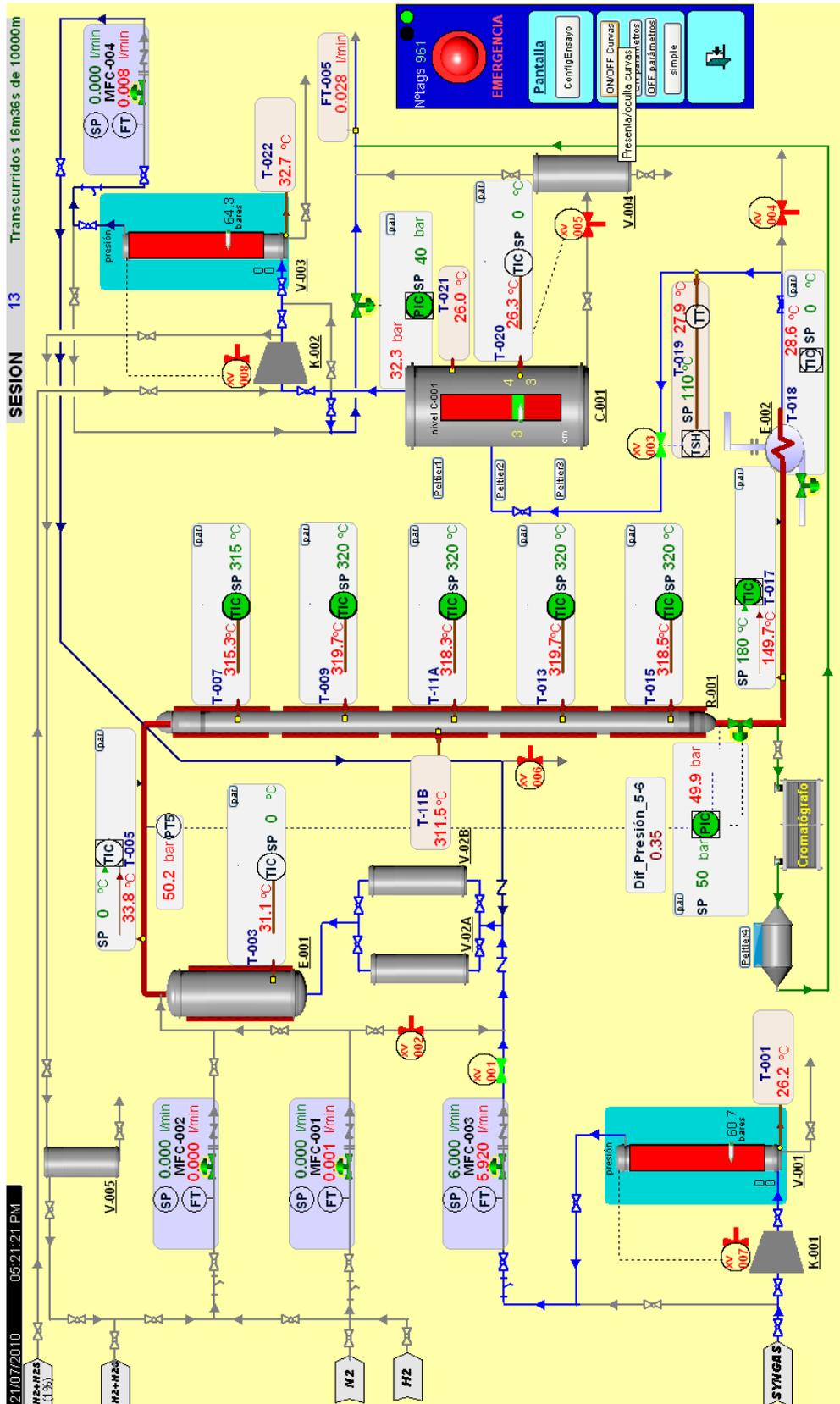


Fig. 27.- Esquema de control de la planta bench

5.2.2. Ensayos experimentales a escala bench

Al igual que en la planta a escala laboratorio, para la realización de cada uno de los ensayos fue necesaria una fase inicial de preparación de los equipos para luego pasar a la etapa de operación. El procedimiento seguido es el mismo que se explica en detalle en el apartado 5.1.2.

- Comparativa de ensayo a escala bench y a escala laboratorio

En primer lugar, se realizó un ensayo a escala laboratorio y a escala bench para comprobar que el cambio de escala no influía en los resultados experimentales obtenidos. En el ensayo a escala laboratorio se cargaron 5 gramos de catalizador previamente molido y tamizado a un tamaño aproximado entre 0,3 y 0,5 mm, mientras que en el ensayo a escala bench se cargaron 100 gramos de catalizador con un tamaño aproximado de 0,5- 1 mm.

- Ensayos para validación del modelo cinético

Una vez comprobados que la diferencia de escala no influía en los resultados experimentales obtenidos, se realizaron 15 ensayos a escala bench los cuales sirvieron para validar el modelo cinético a una escala superior, ya que éste fue obtenido con experimentos realizados en la planta de laboratorio (Tabla 14). Los ensayos se han organizado en 4 subgrupos dependiendo de la composición de los gases alimentados al reactor:

A.- Ensayos alimentando gas de síntesis: son ensayos en los que se ha alimentado sólo gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$) directamente desde balas de suministro de gases. El gas de salida del reactor se almacena en un tanque presurizado. Una vez hay suficiente gas en el tanque, se analiza la composición del mismo y se utiliza como gas de reciclo en ensayos posteriores (ensayos del grupo B).

B.- Ensayos alimentando gas de síntesis y gas de reciclo: son ensayos en los que se alimentó gas de síntesis de las balas y gas de reciclo desde el depósito de almacenamiento (Fig. 24). La relación H_2/CO en dichos ensayos es levemente superior al caso en el que solo se alimenta gas de síntesis, debido a la mayor conversión de CO que presenta el catalizador, por lo que al recircular el gas, se enriquece la corriente de alimentación en H_2 .

C.- Ensayos alimentando gas de síntesis y metanol: son ensayos alimentando gas de síntesis desde las balas y metanol desde su depósito de almacenamiento con una bomba tipo HPLC. La concentración de metanol en la alimentación se fijó en aquel valor que proporcionaba la mayor selectividad a etanol en los experimentos que se realizaron a escala laboratorio [70].

D.- Ensayos alimentando gas de síntesis, gas de reciclaje y metanol: son ensayos alimentando gas de síntesis, gas de reciclaje y metanol, para simular lo que realmente ocurriría en una planta industrial.

Tabla 14.- Ensayos experimentales a escala bench

	T (°C)	GHSV ^a (h ⁻¹)	Fracción molar a la entrada (%)				
			CO	H ₂	MetOH	CH ₄	CO ₂
A1	290	1479	50,77	49,23	0,00	0,00	0,00
A2	293	1479	50,77	49,23	0,00	0,00	0,00
A3	300	1479	50,77	49,23	0,00	0,00	0,00
A4	304	1479	50,77	49,23	0,00	0,00	0,00
A5	300	1198	50,77	49,23	0,00	0,00	0,00
A6	300	1004	50,76	49,24	0,00	0,00	0,00
B1	300	1007	41,62	47,75	0,00	3,14	7,49
B2	300	1202	41,01	47,67	0,00	3,36	7,97
B3	305	1007	41,69	47,68	0,00	3,14	7,49
C1	293	1475	47,72	46,27	6,02	0,00	0,00
C2	297	1475	47,72	46,27	6,02	0,00	0,00
C3	300	1475	47,72	46,27	6,02	0,00	0,00
D1	293	1472	38,21	44,93	5,34	3,43	8,10
D2	300	1467	37,90	44,79	5,33	3,52	8,46
D3	305	1457	36,87	44,87	5,30	3,83	9,13

^a GSHV es calculada basada en el caudal de CO + H₂ en la alimentación.

Nota: En todos los ensayos la presión de operación fue 110 bar.

5.3. Cuantificación de los ensayos con el cromatógrafo de gases

Para la determinación cuantitativa de compuestos en una mezcla con un cromatógrafo de gases es necesario fijar o conocer la cantidad de un determinado compuesto de dicha mezcla. En la planta a escala laboratorio se utilizó un estándar interno (N₂), que se añadía en cantidad conocida a la mezcla a analizar, mientras que en la planta bench, con objeto de evitar alimentar un gas inerte externo que dificultaría la operación con recirculación, se consideró conocido los átomos-gramos de C de la mezcla a analizar, como se explicará más adelante.

En primer lugar, es necesaria la identificación de los productos de reacción, comprobando qué pico del cromatógrafo corresponde a cada compuesto. Para ello, es necesario pinchar en el portal de inyección del cromatógrafo patrones de los distintos productos de reacción que según bibliografía aparecerán. De esta forma, es posible determinar el tiempo de retención de los compuestos principales. Además también aparecerán compuestos minoritarios desconocidos a priori. La única forma de conocer a qué compuesto pertenece es viendo en qué zona del cromatógrafo aparece, qué compuestos aparecen a su alrededor y el orden de elución de columna (si se separa en orden creciente de peso molecular, unas familias de compuestos antes que otras etc...). De esta forma, se puede intuir de qué compuesto se trata. Para confirmar, siempre hay que buscar un patrón, pincharlo en el cromatógrafo y comprobar que es el compuesto supuesto. Para el catalizador de sulfuro de molibdeno seleccionado en esta tesis se consiguió identificar todos los compuestos detectados: hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, nitrógeno, sulfhídrico, hidrocarburos (parafinas hasta C₁₂ y olefinas hasta C₄), alcoholes lineales hasta C₆, alcoholes ramificados (isopropanol e isobutanol), ésteres (metilformiato, metilacetato, etilacetato, metilpropionato y metilisobutirato), aldehídos (acetaldehído y propanal) y otros (acetona, ácido acético y etilenglicol).

Una vez identificados los diferentes picos, es necesario cuantificarlos. Existe una proporcionalidad entre la señal (área de cada pico) y la concentración de cada uno de los componentes. Dicha proporcionalidad no es la misma para todos los componentes, por lo que deben realizarse correcciones a las áreas de pico para poder comparar las distintas áreas entre sí. El factor que se utiliza para corregir las áreas de pico se denomina factor de respuesta (FR) y se podría obtener experimentalmente representando gráficamente distintas concentraciones conocidas de un compuesto frente a las áreas de picos correspondientes a dichas concentraciones. La pendiente de la gráfica sería el FR de dicho compuesto. Se determinó el FR de los reactivos (CO e H₂) y eran similares a los factores tabulados en bibliografía. Por tanto, se utilizaron los factores tabulados en bibliografía para el resto de compuestos [87]. El factor de respuesta depende del compuesto y del tipo de detector. En el caso del detector de conductividad térmica (TCD), los FR tabulados están en %v/v que son los que se necesitan ya que el objetivo es obtener los ml/min de cada producto, mientras que en el detector de ionización de llama (FID) están tabulados los FR en %p/p. Como se querían determinar las concentraciones en %v/v, fue necesario transformar los factores de %p/p a %v/v mediante la ecuación 42.

$$FR_i(\%v / v) = FR_i(\%p / p) \cdot \frac{PM_i}{PM_{total}} \quad \text{Ecuación 42}$$

Como no se conoce el peso molecular de la mezcla de productos (PM_{total}), puesto que no se sabe en qué cantidad están dichos compuestos en la mezcla, es necesario referir estos factores a uno de los componentes de la mezcla que se observe en el FID como puede ser el metano. Por tanto, los FR (%v/v) de cada uno de los compuestos del FID relativos al metano se determinaron mediante la ecuación 43.

$$FR(\%v/v)_i = \frac{FR(\%p/p)_i \cdot PM_i}{FR(\%p/p)_{CH_4} \cdot PM_{CH_4}} \quad \text{Ecuación 43}$$

5.3.1. Cuantificación en la instalación a escala laboratorio.

Una vez conocidos todos los FR (%v/v) de todos los compuestos, fue necesario calcular los ml/min o mol/min de cada uno de los productos. En este caso se utilizó como referencia un estándar interno, el N_2 , puesto que es un inerte. Por tanto, establecido un caudal de nitrógeno alimentado, el caudal de salida de nitrógeno será el mismo. Este caudal de nitrógeno corresponderá a un área (detectado por el TCD) en el equipo cromatográfico. Dicho área se normaliza dividiéndola por su factor de respuesta y se asocia al caudal de salida de nitrógeno conocido, y por regla de tres, podemos conocer el caudal de los productos de reacción que se ven en el TCD (ecuación 44).

$$Q_i(\text{ml/min}) = \frac{A_{TCD_i}/FR_{TCD_i}}{A_{N_2}/FR_{N_2}} \cdot Q_{N_2}(\text{ml/min}) \quad \text{Ecuación 44}$$

Una vez obtenidos los caudales de los compuestos detectados por el TCD, es necesario determinar los caudales de los compuestos detectados por el FID. Las áreas de las distintas señales no son comparables, y por tanto, se necesita un producto que se pueda observar en ambos detectores para poder comparar la señal del TCD y del FID. El compuesto elegido es el metano, por ser un producto abundante y común en este tipo de reacciones. A partir del caudal conocido de metano es posible calcular el caudal de otro compuesto detectado en el FID, en función de la relación entre las áreas y los factores de respuesta de ambos compuestos (ecuación 45). De esta manera se obtuvieron los caudales de todos los compuestos detectados en el FID.

$$Q_i(\text{ml/min}) = \frac{A_{FID_i}/FR_{FID_i}}{A_{FID_{CH_4}}/FR_{FID_{CH_4}}} \cdot Q_{CH_4}(\text{ml/min}) \quad \text{Ecuación 45}$$

Se realizó un balance de átomos de C, H y O para comprobar si la cuantificación era correcta, calculando en cada caso el error relativo entre los átomos a la entrada y la salida del reactor. Los átomos de C, H y O a la entrada reactor son conocidos ya que se fijaron los caudales de las especies que se alimentaban.

5.3.2. Cuantificación en la instalación a escala bench.

Una vez conocidos los FR (%v/v) de todos los compuestos, es necesario calcular el caudal de cada uno de los productos en fase gas (ml/min o mol/min). En este caso, a diferencia con la escala laboratorio, se consideró como base de cálculo los átomos-gramos de carbono alimentados al reactor, que se pueden calcular en función del caudal y composición de la mezcla alimentada al reactor. A partir de la concentración de los productos a la salida, proporcionada por el equipo cromatográfico, se puede determinar el caudal de los compuestos a la salida.

En primer lugar, se obtuvo la concentración en %v/v de todos los productos de la reacción (y_i) mediante la ecuación 46. Para ello, se realizó el cálculo del área dividido entre los FR de todos los compuestos.

$$y_i(\%v/v) = \frac{A_i / FR_i}{\sum_{i=1}^{i=n} (A_i / FR_i)} \quad \text{Ecuación 46}$$

Una vez que se ha determinado la fracción volumétrica o molar de todos los productos, hay que determinar la distribución en átomos-gramos de C ($F_{atm,i}$). Para ello, se utilizó la ecuación 47.

$$F_{atm} = \frac{N_i \cdot y_i}{\sum (N_i \cdot y_i)} \quad \text{Ecuación 47}$$

donde N_i es el número de átomos de C que tiene un determinado compuesto i . Para conocer los átomos-gramos/min de C en un compuesto a la salida se multiplica su distribución en átomo-gramo de carbono ($F_{atm,i}$) por los átomos-gramos/min de C alimentados al reactor. Finalmente, dividiendo por N_i se calcula el caudal molar (mol/min) de dicho compuesto a la salida del reactor.

Con esta forma de cuantificación el error en el balance de C es cero. A partir del caudal de los compuestos que contienen carbono es posible saber la cantidad de átomos-gramo de O e H que les acompaña. La cantidad de agua a la salida se calcula para cerrar el balance de átomos de oxígeno y después se calcula el hidrógeno (H_2) a la salida para cerrar el balance de átomos de hidrógeno.

5.3.3. Cálculo de la conversión, selectividad, productividad y rendimiento.

Una vez que se conocen todos los caudales a la salida, se determina la conversión de monóxido de carbono, la selectividad, productividad y rendimiento de etanol. Estas variables se definen y se calculan como:

- Conversión de monóxido de carbono (X_{CO}): moles de CO reaccionado respecto de los alimentados al reactor. Se calcula como la diferencia entre el caudal de monóxido alimentado y el de la salida dividido entre el caudal de monóxido alimentado (ecuación 48).

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}^{in} - F_{CO}^{out}}{F_{CO}^{in}} \quad \text{Ecuación 48}$$

- Selectividad en base carbono a un producto i (S_i): Es el caudal de átomos de C en el producto i entre el caudal total de átomos de C que han reaccionado. Se determina a partir de la ecuación 49.

$$S_i = \frac{N_i \cdot F_i^{out}}{\sum_{i=1}^{i=n} (N_i \cdot F_i^{out})} \quad \text{Ecuación 49}$$

donde N_i es el número de átomos de C que tiene cada compuesto i y F_i^{out} es el caudal en mol/min de cada compuesto i a la salida.

- **Productividad a un producto i (Pr_i):** Es la cantidad de producto i por unidad de masa de catalizador y hora. A partir del caudal molar de cada compuesto determinado a la salida, la productividad se calcula dividiendo por la masa de catalizador (ecuación 50).

$$Pr_i = \frac{F_i^{out} \cdot PM_i}{m_{cat}} \quad \text{Ecuación 50}$$

- **Rendimiento en base carbono a un producto i (Y_i):** Los moles de CO convertidos a un determinado producto, respecto de los moles de CO alimentados al reactor. Se puede calcular como el producto de la conversión de monóxido de carbono por la selectividad al producto i (ecuación 51).

$$Y_i = (X_{CO} \cdot S_i) \quad \text{Ecuación 51}$$

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Ensayos experimentales a escala laboratorio

6.1.1. Diseño de experimentos

Tras el arranque (apartado 5.1.2), se mantuvo el catalizador 40 horas operando, y tras alcanzar el permanente, se realizó el diseño de experimentos explicado en el apartado 5.1.4 (Tabla 12). Los resultados se muestran en la Tabla 15 y se obtuvieron promediando los valores de los productos de reacción para un mínimo de 10 análisis cromatográficos. La media del balance de C se sitúa en torno al 2%, lo cual indica que el cromatógrafo cuantifica correctamente.

Tabla 15.- Resultados del diseño de experimentos realizado

Ensayo	Condiciones de operación				X_{CO} (%)	S_{EtOH} (%)	Pr_{EtOH} (g/Kg·h)	Y_{EtOH} (%)	Balance C (%)
	T (°C)	P (bar)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ /CO					
1	290	100	1248	1,5	27,07	27,99	28,38	7,58	2,26
2	290	80	824	1	24,20	29,46	22,85	7,13	0,73
3	310	80	824	1,5	57,45	22,02	32,79	12,65	-4,39
4	300	90	1036	1,25	35,92	28,44	36,50	10,22	1,01
5	310	100	1248	1	36,86	27,53	48,78	10,15	2,15
6	290	80	1248	1	12,08	27,45	15,93	3,31	3,96
7	310	100	824	1	52,73	23,39	39,51	12,33	1,16
8	310	80	1248	1,5	39,36	25,86	38,90	10,18	4,93
9	300	90	1036	1,25	33,63	28,68	34,45	9,64	2,86
10	290	100	824	1,5	37,75	28,87	28,05	10,90	5,74
11	300	90	1460	1,25	25,68	27,78	36,04	7,13	2,16
12	300	90	612	1,25	57,00	25,51	30,46	14,54	-4,86
13	300	90	1036	1,75	44,55	25,82	34,02	11,50	0,79
14	320	90	1036	1,25	56,59	20,14	40,74	11,40	0,90
15	300	90	1036	1,25	33,68	27,94	33,63	9,41	2,51
16	300	110	1036	1,25	40,15	29,35	42,10	11,78	5,56
17	300	70	1036	1,25	24,10	27,66	23,81	6,66	4,32
18	300	90	1036	1,25	33,06	28,29	33,43	9,35	2,74
19	280	90	1036	1,25	14,44	27,41	14,15	3,96	3,62
20	300	90	1036	0,75	22,78	29,97	31,13	6,83	1,17

6.1.1.1. Estabilidad del catalizador y distribución de ASF

Durante el diseño de experimentos se repitió 4 veces un mismo punto para estudiar la desactivación del catalizador con el tiempo de operación (Tabla 16). Los resultados indican que después de 157 h de funcionamiento, el catalizador mantiene la actividad inicial y la distribución de productos. Esto corrobora que los catalizadores de MoS₂ tienen una alta estabilidad en el tiempo como se afirma en bibliografía [39,37,58]. Así, Dow Chemicals llevó a cabo un ensayo para estudiar la estabilidad de un catalizador de MoS₂ dopado con álcali durante 9 meses. Durante este periodo se mantuvieron los mismos resultados (19% de conversión de CO y 80% de selectividad a alcoholes en base libre de CO₂) aumentando sólo 20 °C la temperatura (de 290 °C a 310 °C) entre el inicio y el final del ensayo [53]. Ranjan [39] llevó a cabo un ensayo con un catalizador de Cs/MoS₂ soportado sobre carbón activo durante 500 horas. El catalizador mostró alta estabilidad durante este periodo. Suriseti [37] estudió la estabilidad de un catalizador de sulfuro de molibdeno dopado con K, Co y Rh soportado en MWCNT y carbón activo durante 720 horas. Ambos catalizadores mostraron alta estabilidad durante este periodo.

Tabla 16.- Estabilidad catalítica del catalizador

t (h)	T (°C)	P (bar)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ /CO	X _{CO} (%)	Pr _{EtOH} (g/kg·h)	Selectividad (%)			
							CO ₂	CH ₄	MetOH	EtOH
71,5	300	90	1036	1,25	35,92	36,50	29,16	10,71	22,06	28,44
105,0					33,63	34,45	28,66	10,44	22,52	28,68
139,0					33,68	33,63	29,49	10,71	21,51	27,94
157,5					33,06	33,43	29,52	10,67	21,86	28,29

Nota: Experimentos 4, 9, 15 y 18 de la Tabla 15.

En el punto central se estudió también si los alcoholes producidos seguían una distribución de ASF, tal y como se propone en bibliografía (ver apartado 4.5.1). Como se puede observar en la Fig. 28, hay desviaciones respecto de la distribución ASF sobre todo en el caso del metanol (inferior) y del etanol (superior). Dicha desviación respecto de la distribución ASF es típica de los catalizadores ADM dopados con Co debido a que dicho metal favorece el paso de C₁ a C₂ [37]. Del ajuste de los resultados del punto central a una distribución ASF (ecuación 1) se obtiene un valor de $\alpha=0,12$.

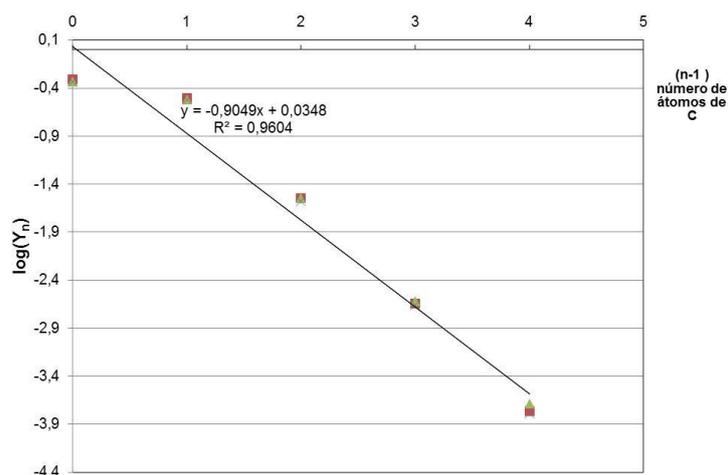


Fig. 28.- Distribución de ASF de los alcoholes en el punto central.

Nota: los símbolos indican cada una de los experimentos (4) en los que se repitió el punto central.

6.1.1.2. Efecto de las condiciones de operación

A partir de los resultados del diseño de experimentos, se analizó el efecto de las condiciones de operación (temperatura, presión, velocidad espacial y relación molar H₂/CO) en la conversión de CO y distribución de productos. La Tabla 17 muestra los resultados obtenidos cuando la temperatura, presión, H₂/CO y GHSV varían alrededor del punto central. A continuación se discute en detalle estos resultados.

Tabla 17.- Efecto de las condiciones de operación alrededor del punto central (300 °C, 90 bar, 1036 h⁻¹ y H₂/CO = 1,25)

	Ensayo	Variable	X _{CO} (%)	Pr _{EtOH} (g/kg·h)	Selectividad (%)					
					CO ₂	CH ₄	MetOH	EtOH	PrOH	Otros*
Efecto de T (°C)	19	280	14,4	14,2	22,3	6,5	37,7	27,4	1,9	4,0
	18	300	33,1	33,4	29,5	10,7	21,9	28,3	3,7	5,9
	14	320	56,6	40,7	35,9	16,5	9,7	20,1	6,7	11,0
Efecto de P (bar)	17	70	24,1	23,8	27,3	9,8	27,5	27,7	3,1	4,6
	18	90	33,1	33,4	29,5	10,7	21,9	28,3	3,7	5,9
	16	110	40,1	42,1	29,9	10,4	18,0	29,4	4,6	7,7
Efecto H ₂ /CO	20	0,75	22,8	31,1	30,1	8,3	19,6	30,0	4,8	7,3
	18	1,25	33,6	34,4	28,7	10,4	22,5	28,7	3,9	5,8
	13	1,75	44,6	34,0	29,3	13,1	24,1	25,8	3,0	4,8
Efecto de GHSV (h ⁻¹)	12	608	57,0	30,5	34,8	14,4	12,4	25,5	5,2	7,7
	18	1036	33,1	33,4	29,5	10,7	21,9	28,3	3,7	5,9
	11	1460	25,7	36,0	26,6	9,1	29,5	27,8	2,7	4,4

*Otros incluyen: Alcoholes superiores (butanol, pentanol, hexanol), Hidrocarburos (etano, propano, etileno, propileno...), etilacetato, acetaldehído, propanal, acetona y otros componentes minoritarios.

Efecto de la temperatura: En la Fig. 29, se muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión de CO, productividad a etanol y selectividad a productos.

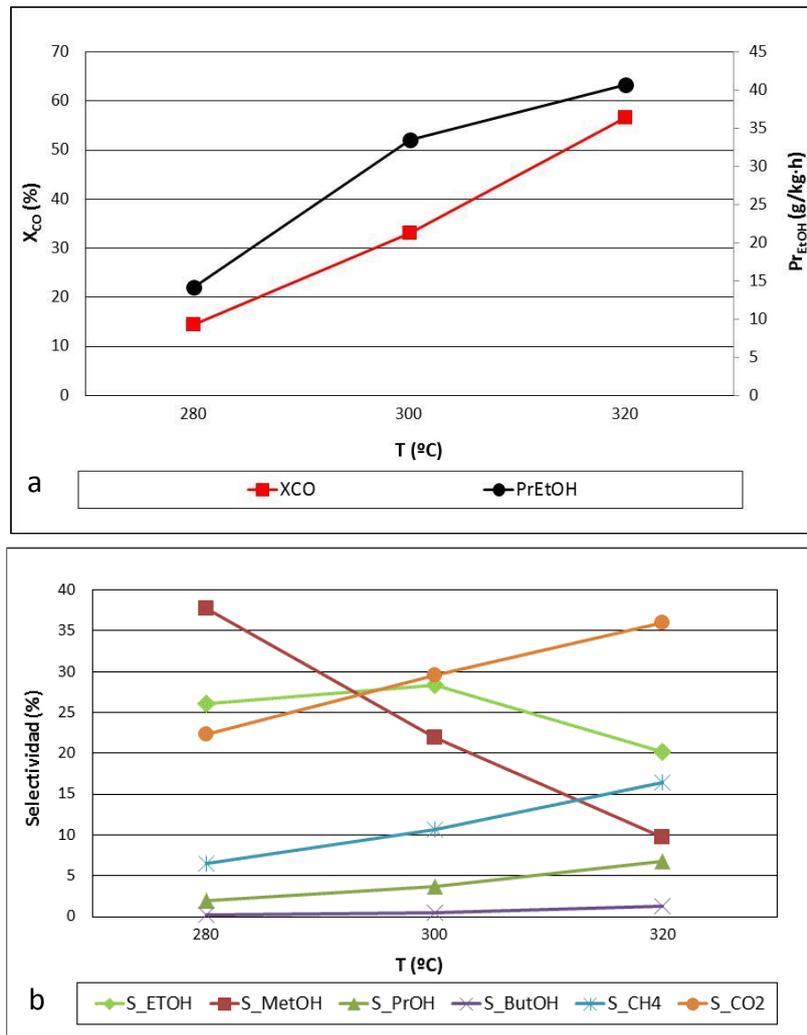


Fig. 29.- Efecto de la temperatura en la conversión de monóxido de carbono y productividad de etanol (a) y selectividad a productos (b).

La conversión de CO incrementa con la temperatura de reacción (Fig. 29 a), prácticamente duplicándose cada 20 °C. La temperatura también tiene una gran influencia en la distribución de productos. A bajas temperaturas se favorece la producción de metanol y, conforme aumenta la temperatura, la distribución de productos se desplaza del metanol a etanol, alcoholes superiores e hidrocarburos, observándose un máximo en la selectividad a etanol. A altas temperaturas fundamentalmente se produce hidrocarburos y dióxido de carbono, cayendo la selectividad a alcoholes acusadamente. Respecto al diseño del proceso termoquímico de producción de etanol esto implicaría reformar una gran fracción de hidrocarburos a CO e H₂ procedentes del reactor con el objetivo de incrementar la conversión global de CO a alcoholes [88].

Estas tendencias son similares a las reportadas por Chiang et al [89] para catalizadores de sulfuro de molibdeno, y puede explicarse en base a las energías de activación (apartado 6.2.3) de las reacciones I-IV. Se sabe que sobre estos catalizadores, la energía de activación de formación de los alcoholes aumenta con la cadena del alcohol [58], y que las energías de activación para los hidrocarburos son superiores a la de los alcoholes (Tabla 30). Por tanto, al aumentar la temperatura se favorecen en mayor grado las reacciones con mayor energía de activación, es decir, formación de alcoholes superiores y metano. Es más, termodinámicamente, el metano es el compuesto más favorecido a altas temperaturas (Fig. 7).

En cuanto al efecto de la temperatura en la productividad a etanol, como la conversión de CO incrementa con la temperatura (Fig. 29 a) más rápidamente que lo que decrece la selectividad a etanol (Fig. 29 b), el resultado es un aumento de la productividad a etanol con la temperatura (Fig. 29 a).

Efecto de la presión: En la Fig. 30, se muestran los resultados del efecto de la presión en la conversión de CO, productividad a etanol y selectividad a productos.

La conversión de CO incrementa con el aumento de la presión (Fig. 30 a) debido al aumento de la presión parcial de los reactivos, que incrementa la velocidad de reacción. La productividad a etanol también aumenta, pues aunque la selectividad a etanol apenas varía con la presión, sí aumenta la conversión de CO. De igual manera la selectividad a propanol, metano y dióxido de carbono, aumentan débilmente con la presión (Fig. 30 b). Por otra parte, la selectividad a metanol cae significativamente con la presión. Se puede deducir que el aumento de presión favorece en mayor medida las reacciones de inserción de CO para la formación de alcoholes superiores que la de metanol, tal vez por un aumento del CO adsorbido en la superficie del catalizador. Esto parece lógico pues se sabe que la formación de enlaces C-C es difícil y limita la velocidad de reacción [14, 39]. Por otra parte, los órdenes de reacción para los alcoholes son generalmente mayores que para los hidrocarburos [58], lo cual implica que un incremento de la presión tenga más influencia en la selectividad a alcoholes.

Desde un punto de vista de diseño del proceso, existirá una presión de operación óptima, ya que una mayor presión favorece la productividad a etanol, pero por el contrario requiere un mayor coste de compresión del gas y costes de inversión de los equipos de proceso.

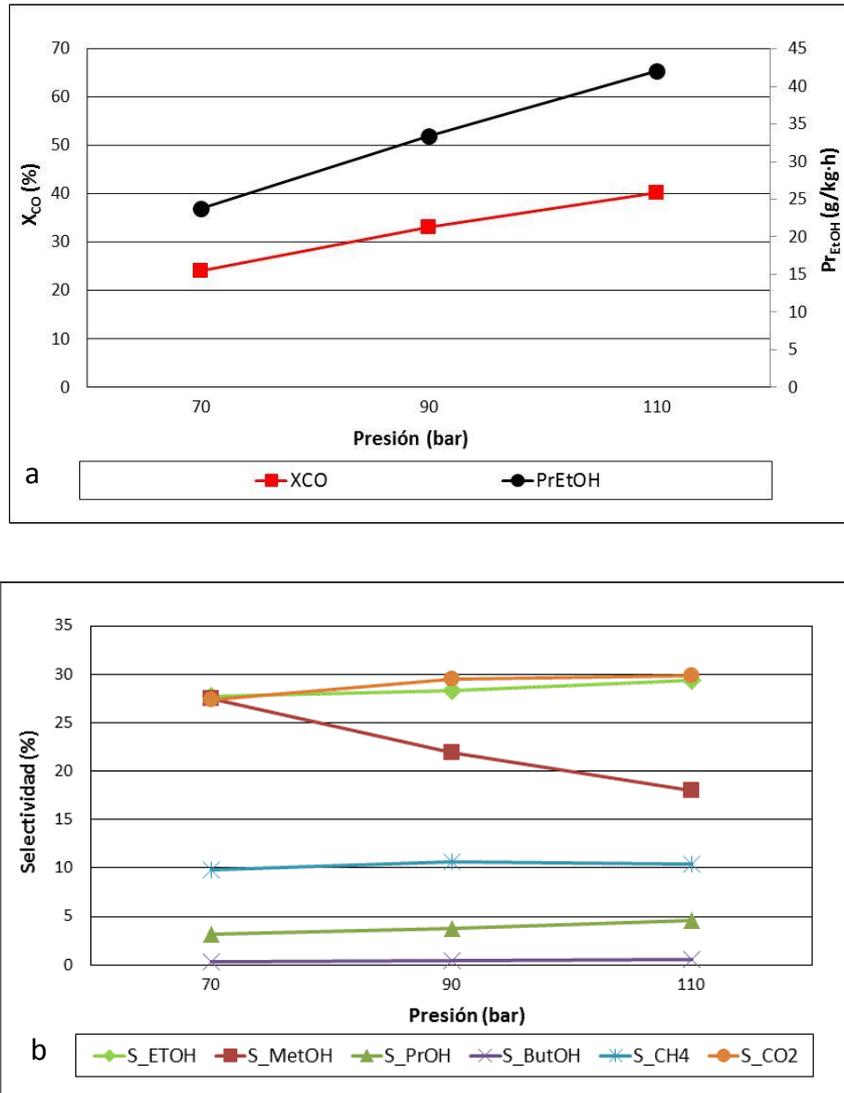


Fig. 30.- Efecto de la presión en la conversión de monóxido de carbono y productividad de etanol (a) y selectividad a productos (b).

Efecto de la relación H_2/CO : En la Fig. 31, se muestran los resultados del efecto de la relación H_2/CO en la conversión de CO, productividad a etanol y selectividad a productos.

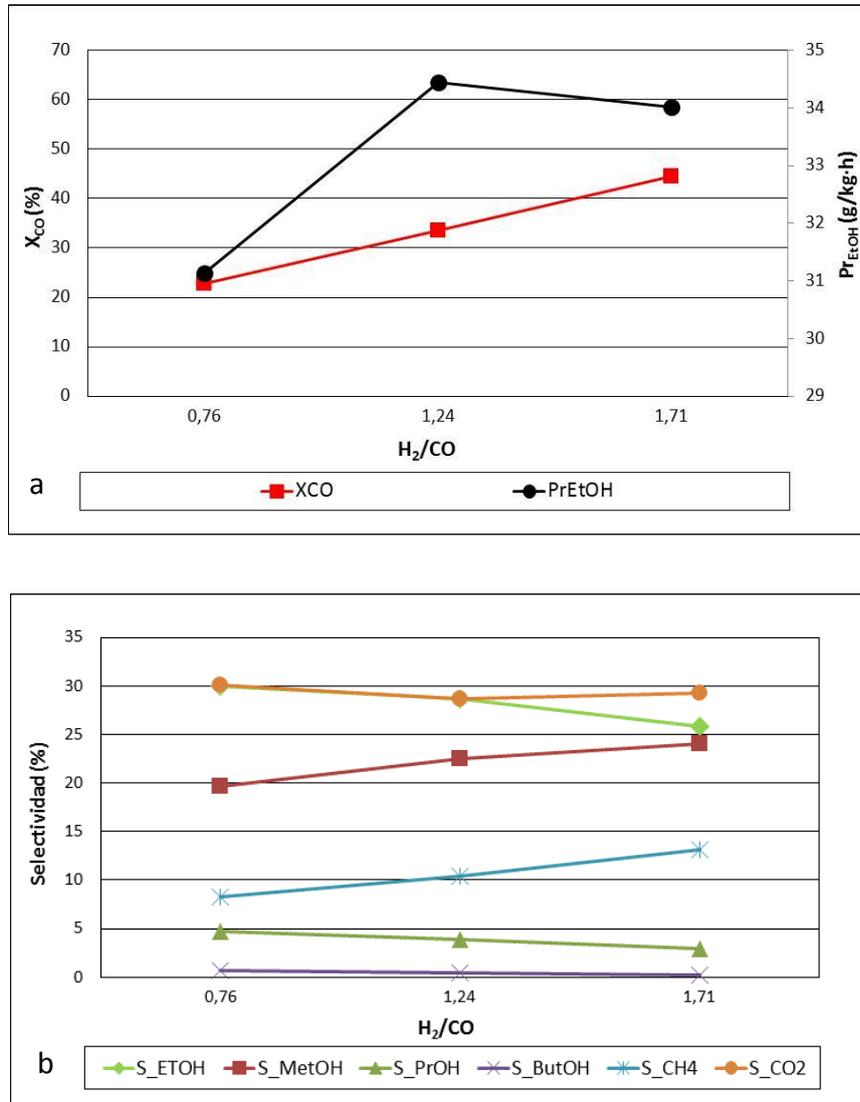


Fig. 31.- Efecto de la relación H_2/CO en la conversión de monóxido de carbono y productividad de etanol (a) y selectividad a productos (b).

Al aumentar la relación molar H_2/CO la conversión de CO aumenta (Fig. 31 a), pero decrece la selectividad a etanol y alcoholes superiores, e incrementa la formación de compuestos C_1 (metano y metanol) (Fig. 31 b). Algunas razones son: (1) un mayor ratio H_2/CO implica menor presión parcial de CO alimentado, lo que decrece la inserción de CO y por tanto, el crecimiento de cadena, (2) Una alta presión parcial de H_2 incrementa la hidrogenación de las especies intermedias CH_3S , C_2H_5S ,... $C_nH_{2n+1}S$ (apartado 4.5.4) , favoreciendo la formación de metano, además de etano y otras parafinas superiores, respectivamente [90].

Aunque el aumento de la relación H_2/CO sobre la conversión de CO y la selectividad a etanol es contrapuesto, el rendimiento a etanol siempre aumenta. Sin embargo, la productividad a etanol presenta un máximo (Fig. 31 a), debido a que a altas relaciones H_2/CO la cantidad absoluta de CO alimentado cae tanto, que predomina frente al aumento de rendimiento a etanol.

Aunque la formación de etanol implique una relación estequiométrica H_2/CO igual a 2, suele trabajarse con relaciones cercanas a 1. Esto es debido a que los catalizadores de MoS_2 dopados con álcalis tienen una alta actividad para la reacción de WGS que hace que prácticamente toda el agua formada en la generación de alcoholes se transforma en dióxido de carbono y más hidrógeno para las reacciones de síntesis de alcoholes. Además, esto es una ventaja en el caso en el que el etanol se utilice como biocombustible ya que evita tener que eliminar grandes cantidades de agua, lo que supondría un alto coste por la formación de azeótropos del agua con los alcoholes.

Por lo tanto, desde un punto de vista de diseño de proceso, es importante ajustar la relación H_2/CO para maximizar la selectividad a etanol, restringiendo la formación de metano y otros alcoholes superiores. El metano es el producto más favorecido termodinámicamente pero, sin embargo, su valor económico es menor que el del etanol y alcoholes superiores.

Efecto de la Velocidad espacial (GHSV): En la Fig. 32, se muestran los resultados del efecto de la velocidad espacial en la conversión de CO, productividad a etanol y selectividad a productos.

Una mayor velocidad espacial (GHSV) implica un mayor caudal alimentado al reactor por masa de catalizador, y por tanto, menos tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador. Esto conlleva que la conversión de CO disminuya (Fig. 32 a) y que la selectividad se desplace a metanol, ya que hay menos tiempo para el crecimiento en cadena (Fig. 32 b). No obstante, la selectividad a etanol muestra poca variación con la velocidad espacial ya que, aunque al aumentar la velocidad espacial hay menos tiempo para que el metanol se transforme a etanol, esto se compensa debido a la mayor concentración de metanol en el reactor. Todo ello conlleva a que la selectividad a metanol incremente a costa de reducir la selectividad a alcoholes superiores (C_{2+}), metano y dióxido de carbono. Finalmente, la productividad a etanol aumenta (Fig. 32 a), pues la cantidad absoluta generada de etanol es mayor, al prevalecer el efecto del aumento de caudal de reactivos, frente a la disminución del rendimiento a etanol.

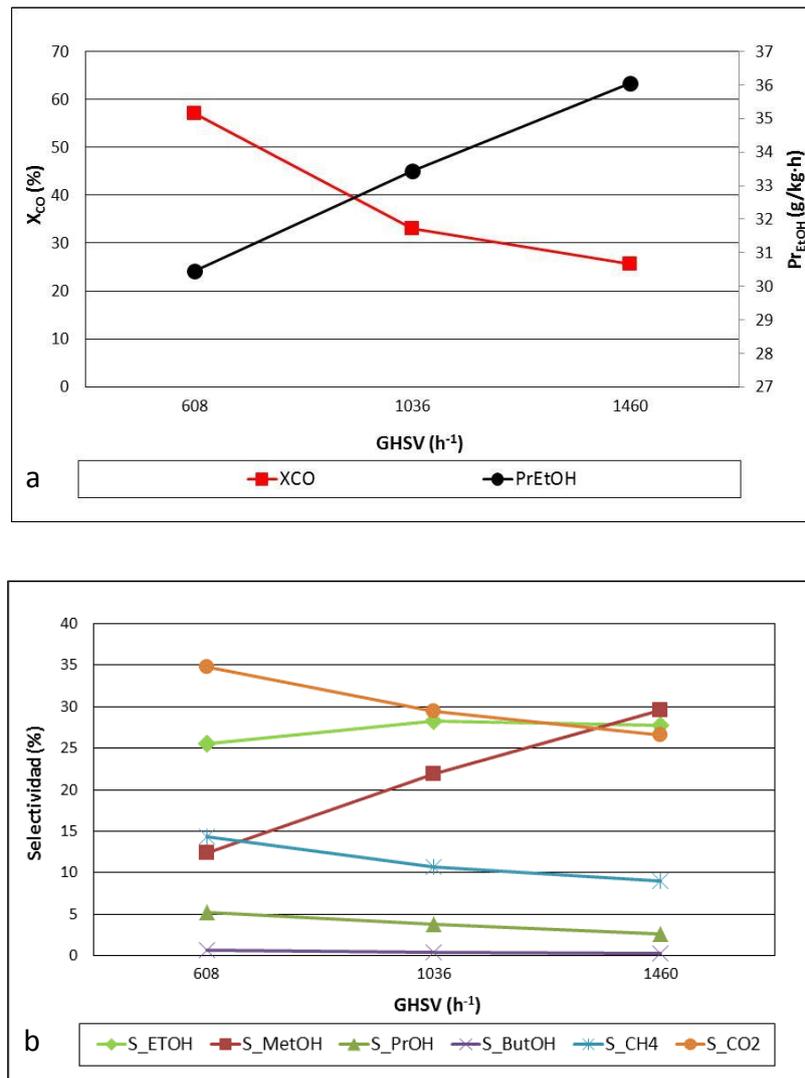


Fig. 32.- Efecto de la velocidad espacial (GHSV) en la conversión de monóxido de carbono y productividad de etanol (a) y selectividad a productos (b).

Para la utilización eficiente de los reactivos, es favorable una baja GHSV, pero esto está acompañado de una reducción de la productividad del reactor, además de la generación de productos indeseables (CH₄ y CO₂).

6.1.1.3. Ajuste de la superficie de respuesta y optimización de las condiciones de operación.

Siguiendo la metodología de superficie de respuesta (apartado 5.1.4.2), con los resultados del diseño de experimentos se determinaron las condiciones de operación óptimas para maximizar en cada caso selectividad, rendimiento o producción de etanol. El primer paso fue ajustar las respuestas a ecuaciones de segundo orden (ecuación 2) usando un software estadístico. Los parámetros de dichos ajustes se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18.- Parámetros estimados de la superficie de respuesta con todos los factores

Coefficiente	X _{CO}	Pr _{EtOH} (g/kg _{cat} ·h)	S _{EtOH}
constante	361,40	-1114,07	-917,11
T	-2,29	8,37	6,51
P	-2,55	-0,92	1,95
V	0,07	-0,42	-0,17
R	-129,04	39,36	-7,04
TT	3,90E-03	-1,61E-02	-1,12E-02
TP	1,19E-02	6,90E-03	-6,80E-03
TV	-7,00E-04	1,20E-03	6,00E-04
TR	0,54	0,08	0,01
PP	-4,60E-03	-3,40E-03	2,00E-04
PV	2,00E-04	6,00E-04	1,00E-04
PR	-3,58E-02	-5,82E-01	1,39E-02
VV	3,99E-05	-6,05E-06	-9,56E-06
VR	-6,20E-03	1,11E-02	3,90E-03
RR	-0,42	-7,99	-2,45
Coefficiente de determinación (%)	99,9	99,7	99,7

Nota: T indica temperatura (°C), P indica presión (bar), V indica velocidad espacial (h⁻¹) y R indica relación molar H₂/CO.

Tal y como se explica en detalle en el apartado 5.1.4.2, para analizar qué factores tienen mayor impacto en las distintas variables respuesta se utiliza el gráfico de Pareto estandarizado. En la Fig. 33 se muestra que los factores que tienen más impacto en la conversión de CO son la temperatura (positivamente) y la velocidad espacial (negativamente). La presión y la relación H₂/CO también tienen una influencia positiva en la conversión, aunque en menor grado.

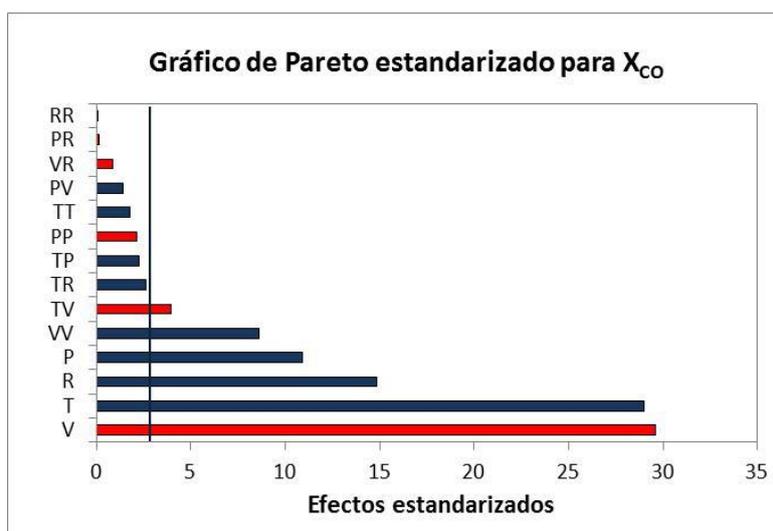


Fig. 33.- Gráfico de Pareto para la conversión de monóxido de carbono.

En cuanto a la distribución de productos, la temperatura tiene gran influencia en la selectividad a etanol y metanol (negativamente) y metano (positivamente) (Fig. 34, Fig. 35 y Fig. 36). La selectividad a metanol y metano varía linealmente con la temperatura, mientras que en el caso del etanol la relación es cuadrática, pues el efecto estandarizado del término T^2 tiene gran peso. La presión, comparado con la temperatura, tiene un efecto leve sobre la selectividad a productos. Sólo en el caso del metanol la presión influye significativamente en la selectividad. La velocidad espacial tiene gran influencia en la selectividad a metano (negativa) y el metanol (positiva), del mismo orden que el efecto de la temperatura, aunque de manera contrapuesta. En cuanto a la relación H_2/CO , afecta en mayor medida a la selectividad a metano (positivamente) y en menor medida a metanol (positivamente) y etanol (negativamente).

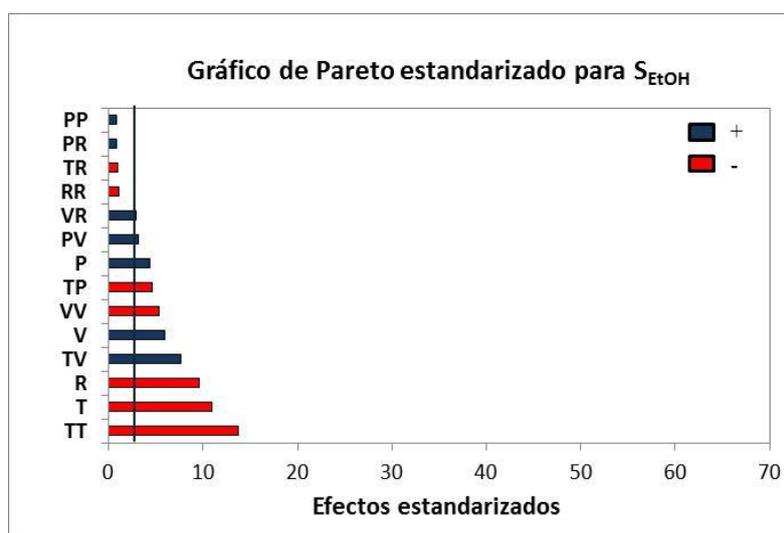


Fig. 34.- Gráfico de Pareto estandarizado para la selectividad a etanol.

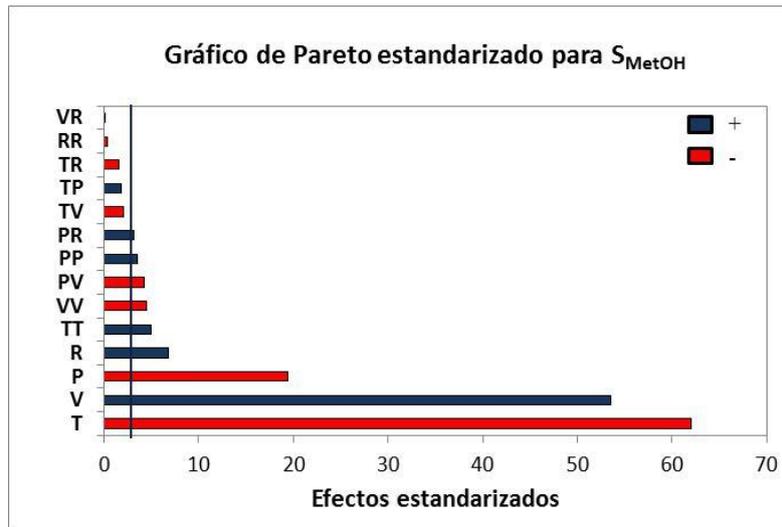


Fig. 35.- Gráfico de Pareto estandarizado para la selectividad metanol

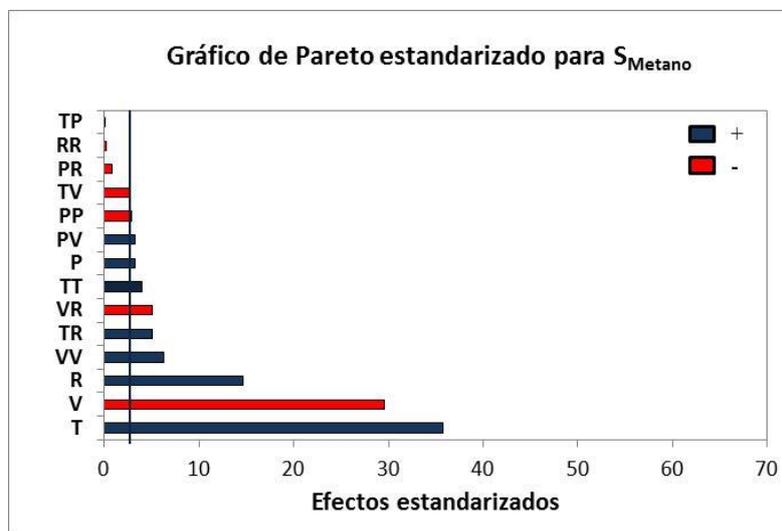


Fig. 36.- Gráfico de Pareto estandarizado para la selectividad a metano.

En cuanto a la productividad a etanol (Fig. 37), la temperatura y la presión son las variables que más afectan (ambas positivamente). Esto es debido a que a mayor temperatura y mayor presión, mayor conversión de CO, que influye de manera directa en la productividad a etanol, aunque la temperatura afecte negativamente a la selectividad a etanol. La velocidad espacial también tiene un efecto positivo porque aunque al aumentar la velocidad espacial, la conversión es inferior, se alimenta mayor cantidad de reactivo y además, la selectividad a etanol aumenta. En cuanto a la relación H_2/CO , es un parámetro poco significativo en la productividad a etanol.

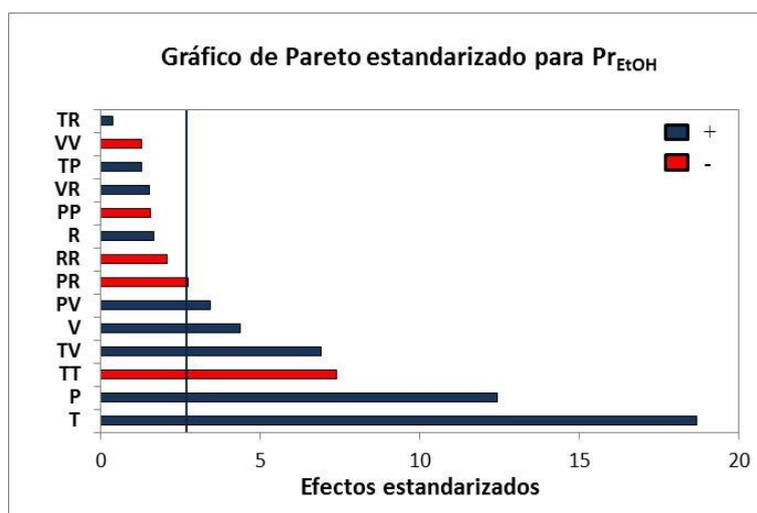


Fig. 37.- Gráfico de Pareto estandarizado para la productividad a etanol.

A continuación se vuelve a aplicar la metodología de la superficie de respuesta, pero quitando los efectos que no son significativos según el análisis de Pareto. Como se puede observar (Tabla 19), el coeficiente de determinación prácticamente no cambia respecto al caso de considerar todos los efectos (Tabla 18). Basándonos en dichas ecuaciones se obtuvieron las condiciones de operación óptimas (apartado 5.1.4.2) según el criterio seleccionado (Tabla 20).

Como se puede observar en la Tabla 20, el máximo rendimiento a etanol ocurre a altas temperaturas, altas presiones, baja velocidad espacial y media-alta relación molar H_2/CO . En este caso, la selectividad a etanol es baja porque se producen principalmente hidrocarburos y dióxido de carbono, pero esto se compensa con una conversión de CO por paso casi completa. Sería necesario comprobar si esa conversión es alcanzable termodinámicamente y si es posible diseñar un reactor que disipase el calor liberado por las reacciones para conversiones tan altas.

Por otra parte, la máxima selectividad a etanol (33%) se consigue a bajas temperaturas y relaciones H_2/CO , para evitar la alta formación de hidrocarburos, así como alta presión y baja velocidad espacial. En estas condiciones la conversión por paso de CO es del 25%, que, aun no siendo alta, es una conversión por paso aceptable para un proceso industrial.

Tabla 19.- Parámetros estimados de la superficie de respuesta

Coeficiente	X_{CO}		Pr_{EtOH} (g/kg _{cat} ·h)		S_{EtOH}	
	Estimados con todos los efectos	Estimados quitando los no significativos	Estimados con todos los efectos	Estimados quitando los no significativos	Estimados con todos los efectos	Estimados quitando los no significativos
constante	361,40	351,11	-1114,07	-1123,33	-917,11	-936,54
T	-2,29	-2,31	8,37	7,94	6,51	6,56
P	-2,55	-2,36	-0,92	0,55	1,96	2,08
V	0,07	0,09	-0,42	-0,42	-0,17	-0,17
R	-129,04	-135,46	39,36		-7,04	-2,24
TT	3,90E-03	3,90E-03	-1,61E-02	-1,42E-02	-1,12E-02	-1,13E-02
TP	1,19E-02	1,19E-02	6,90E-03		-6,80E-03	-6,80E-03
TV	-7,00E-04	-7,00E-04	1,20E-03	1,20E-03	6,00E-04	6,00E-04
TR	0,54	0,53	0,08		0,01	
PP	-4,60E-03	-5,00E-04	-3,40E-03		2,00E-04	
PV	2,00E-04		6,00E-04	6,00E-04	1,00E-04	
PR	-3,58E-02		-5,82E-01	-5,86E-01	1,39E-02	
VV	3,99E-05		-6,05E-06		-9,56E-06	
VR	-6,20E-03		1,11E-02		3,90E-03	3,90E-03
RR	-0,42		-7,99		-2,45	-2,56
Coeficiente de determinación (%)	99,9	99,8	99,7	98,8	99,7	99,5

Nota: T indica temperatura (°C), P indica presión (bar), V indica velocidad espacial (h⁻¹) y R indica relación molar H₂/CO. Los parámetros que no aparecen son los no significativos.

Finalmente, la máxima productividad a etanol se alcanza a temperaturas intermedias, para conseguir mayor conversión por paso a costa de disminuir la selectividad a etanol, cuya caída se compensa con alta presión, velocidad espacial y baja relación H₂/CO. Respecto al caso de máxima selectividad a etanol, la conversión por paso es algo mayor (29 vs 25%), la selectividad a etanol algo inferior (30 vs 33%) y la selectividad a alcoholes totales sensiblemente inferior (51 vs 59%).

Tabla 20.- Condiciones óptimas de operación del catalizador

Criterio	Max. S_{EtOH}	Max. Y_{EtOH}	Max. Pr_{EtOH}
Condiciones de operación			
Temperatura (°C)	280	320	308
Presión (bar)	110	110	110
GHSV (h^{-1})	650	664.4	1472
H ₂ /CO	0,76	1,67	0,76
Conversión de CO (%)	24,51	94,71	29,07
Productividad a etanol (g/kg _{cat} ·h)	31,30	27,69	65,04
Rendimiento a etanol (%)	9,36	18,88	9,45
Selectividad			
CO ₂	29,01	42,09	33,46
Total Hidrocarburos	6,72	32,26	11,08
CH ₄	6,15	28,10	10,01
Hidrocarburos C ₂₊	0,57	4,16	1,06
Total Alcoholes	59,35	16,57	51,10
Metanol	21,13	3,35	15,76
Etanol	33,23	4,94	30,61
Alcoholes C ₃₊	4,97	8,24	4,69
Otros oxigenados*	4,92	6,25	4,36

*Otros oxigenados incluyen: Etilacetato, acetaldehído, propanal, acetona,...

6.1.2. Efecto de la coalimentación de metanol con gas de síntesis

Los resultados de los ensayos para estudiar el efecto de la coalimentación de metanol con gas de síntesis (apartado 5.1.5) se muestran en las Fig. 38 a-f. Para una temperatura dada, la conversión de CO y la productividad a etanol y alcoholes superiores incrementa linealmente con el contenido de metanol en la alimentación (Fig. 38 a-c). Esto se debe a que el metanol reacciona con monóxido de carbono mediante el mecanismo de inserción de CO, resultando un incremento de la conversión de CO y de la productividad a alcoholes. Esto está en concordancia con el modelo expuesto por Santiesteban [38] (apartado 4.5.4).

Por otra parte, la velocidad de formación de hidrocarburos (Fig. 38 d) incrementa exponencialmente con el contenido de metanol, siendo el metano el principal hidrocarburo producido (Tabla 21). Esto concuerda con los mecanismos de reacción propuestos en literatura para estos catalizadores (apartado 4.5.4) donde los hidrocarburos se pueden formar a partir de la hidrogenación de precursores oxigenados, provenientes de la adsorción del respectivo alcohol. El metanol se convierte preferiblemente a metano, en lugar de etanol, cuando aumenta la concentración de metanol en la alimentación, ya que el aumento de la productividad a hidrocarburos es exponencial frente a la del etanol y alcoholes superiores que es lineal. Así, es necesario determinar la concentración óptima de metanol a la entrada para que la mayor parte de metanol se transforme a etanol y no a metano.

Las Fig. 38 e y f muestran la conversión y el consumo neto de metanol en función de la concentración molar del mismo en la alimentación a diferentes temperaturas. La conversión de metanol se define como la diferencia de moles de metanol a la entrada y salida del reactor, dividido entre los moles de metanol alimentado al reactor. A bajas concentraciones de metanol en la alimentación, la conversión de metanol es negativa, es decir, el metanol es un producto de la reacción, se produce más que lo que se alimenta. La conversión de metanol aumenta rápidamente al incrementar el contenido de metanol alimentado, para luego atenuarse, como se puede ver en la Fig. 38e. A 280 y 290 °C la conversión de metanol permanece constante a partir de una concentración de metanol del 4,5% en la alimentación. Esto último no quiere decir que la cantidad convertida de metanol permanezca constante, sino que va aumentando como se puede ver en la Fig. 38 f, dando lugar a mayores productividades a etanol, alcoholes superiores e hidrocarburos. A 300 °C, las velocidades de reacción aumentan lo suficiente para que la conversión de metanol no se estabilice, sino que va aumentando constantemente. En conclusión, el consumo neto de metanol en el reactor aumenta con la temperatura y con el contenido de metanol en la alimentación.

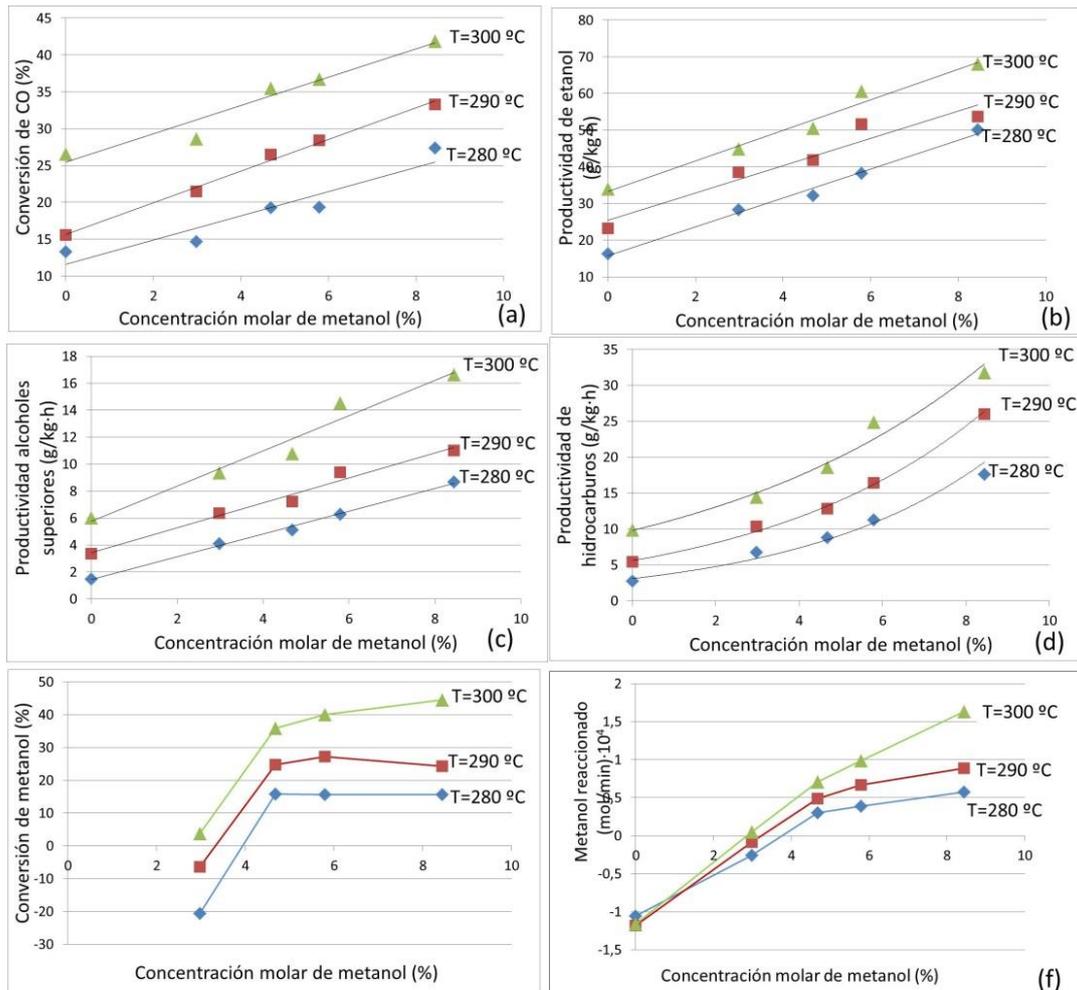


Fig. 38.- Efecto de la coalimentación de metanol junto con gas de síntesis en la conversión de monóxido de carbono (a), productividad de etanol (b), alcoholes superiores (c) e hidrocarburos (d), conversión de metanol (e) y consumo neto de metanol (f).

La influencia de la alimentación de metanol en la selectividad a productos (incluyendo CO₂) se muestra en la Tabla 21. Cuando no se alimenta metanol, la selectividad a metanol es significativa puesto que las pruebas se hicieron a alta velocidad espacial (1300 h⁻¹), lo que dificulta el crecimiento de cadena de alcoholes. Cuando se alimenta una pequeña cantidad de metanol (2,98% v/v), la selectividad a metanol disminuye bruscamente a favor de la selectividad a etanol y alcoholes superiores. Sin embargo, un mayor contenido de metanol alimentado no conduce a un aumento adicional en la selectividad a etanol y alcoholes superiores, pero sí se observa un aumento significativo en la selectividad a hidrocarburos (principalmente metano) y dióxido de carbono.

Esto es debido a que: (i) La producción de metano es favorecida por la hidrogenación de metanol (Fig. 38 d); (ii) Como la productividad de los alcoholes aumenta (Fig. 38 b y c) se produce más agua a través de las reacciones de formación de alcohol, por lo que se favorece la producción de dióxido de carbono a través de la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Tabla 21.- Influencia de la alimentación de metanol en la selectividad a productos

T (°C)	C _{MET} (%)	X _{CO} (%)	Selectividad en base carbono (%)										
			CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Otros hidrocarburos ^a	MetOH	EtOH	PrOH	ButOH	Total alcoholes	Otros oxigenados ^b
280	0,0	13,3	18,5	5,7	0,1	0,2	0,1	43,0	25,1	2,2	0,2	70,9	4,9
	2,9	14,7	31,7	10,4	0,1	0,2	0,1	7,8	35,2	3,9	0,8	48,6	9,6
	4,7	19,3	36,9	12,0	0,1	0,2	0,2	0,0	31,9	4,1	1,0	38,2	13,6
	5,8	19,3	35,2	12,2	0,1	0,2	0,2	0,0	33,7	3,9	1,0	39,7	13,6
	8,4	27,4	39,8	14,8	0,1	0,2	0,2	0,0	32,0	4,0	1,1	38,6	7,9
290	0,0	15,6	22,7	7,5	0,1	0,3	0,1	33,4	27,0	3,3	0,4	64,6	5,2
	2,9	21,5	33,9	12,1	0,2	0,4	0,2	4,7	34,3	4,8	0,9	45,6	8,7
	4,7	26,5	38,4	13,5	0,2	0,3	0,2	0,0	30,9	4,6	1,0	37,8	10,9
	5,8	28,4	36,5	13,5	0,2	0,3	0,2	0,0	32,8	4,7	1,1	39,9	10,8
	8,4	33,3	37,8	16,6	0,2	0,2	0,4	0,0	26,7	4,1	0,8	33,0	13,2
300	0,0	26,6	27,7	10,1	0,2	0,5	0,2	24,6	26,4	4,4	0,6	56,7	5,3
	2,9	28,6	37,1	13,8	0,3	0,7	0,3	0,0	32,4	6,0	1,0	41,8	8,5
	4,7	35,5	39,9	15,0	0,3	0,6	1,3	0,0	28,5	5,6	1,1	35,9	7,5
	5,8	36,7	38,9	15,6	0,3	0,7	0,4	0,0	29,1	5,7	1,2	37,6	8,3
	8,4	41,9	38,9	17,2	0,2	0,4	0,4	0,0	27,3	5,4	1,0	35,4	9,1

Nota: a) Otros hidrocarburos incluyen: propano, propeno, butano y pentano; b) Otros oxigenados incluyen: etilacetato, metilacetato, acetaldehído, propanal y otros componentes minoritarios.

Desde un punto de vista de operación de proceso, el metanol disponible para ser recirculado sería el que se produce en el mismo reactor. Por lo tanto, en la operación en estado estacionario, recircular metanol implica que la tasa neta de formación de metanol en el reactor es cero. Si se necesitase mayores conversiones de CO y productividades, se podría producir metanol adicional mediante síntesis de metanol en una planta adicional o se podría comprar a proveedores locales. Añadir metanol aumentaría la productividad a alcoholes, pero por el contrario se incurre en mayores costes operativos (separación de metanol, recirculación y reformado de los hidrocarburos generados). Es necesaria una evaluación económica para dilucidar si recircular metanol para aumentar la producción de etanol es económicamente ventajoso.

6.2. Determinación del modelo cinético

Para la determinación experimental del modelo cinético, se siguió la metodología explicada en detalle en el apartado 5.1.6.

6.2.1. Ensayos experimentales utilizados para la determinación del modelo cinético

El objetivo de estos ensayos catalíticos era obtener unos resultados experimentales que permitiese el desarrollo de un modelo cinético para el esquema de reacción mencionado en el apartado 5.1.6.1. En todos los ensayos se ha probado que no hay resistencia a la difusión externa ni interna, por lo que la reacción química es la resistencia controlante (anexo 3). Se realizaron 3 grupos de ensayos:

-Experimentos para el ajuste por el método simplificado (Grupo 1): Se realizaron un conjunto de 18 experimentos a tres temperaturas y cinco valores diferentes de velocidad espacial (W/F) (apartado 5.1.6.4). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 22.

-Experimentos para el ajuste por el método riguroso (Grupos 2 y 3): Se utilizaron dos grupos de ensayos. El grupo 2 son los ensayos del diseño de experimentos descrito en el apartado 5.1.4 (20 ensayos a diferentes condiciones de T , P , $GHSV$ y relación H_2/CO) cuyos resultados en términos de conversión de CO , selectividad a productos y productividad de etanol se mostraron en la Tabla 15. La Tabla 23 muestra los moles de entrada y salida del reactor de los principales compuestos de estos mismos ensayos, ya que son los datos necesarios para la determinación del modelo cinético. Por otra parte, el grupo 3 son los ensayos de coalimentación de metanol explicados en detalle en el apartado 6.1.2. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 24.

Tabla 22.- Condiciones de reacción y resultados de los ensayos del grupo 1 (Ensayos para obtener valores iniciales).

Ensayos	T (K)	W/F (kgcat·s/ kmol)	mol/h a la entrada		mol/h a la salida							
			CO	H ₂	CO	H ₂	MetOH	CH ₄	H ₂ O	EtOH	PrOH	CO ₂
1	563	46670	0,166	0,166	0,150	0,143	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
2		57930	0,134	0,134	0,116	0,112	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
3		74670	0,104	0,104	0,088	0,077	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
4		93330	0,083	0,083	0,066	0,063	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
5		115820	0,067	0,067	0,044	0,042	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$
6		152730	0,051	0,051	0,033	0,034	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
7	573	46670	0,166	0,166	0,145	0,142	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$
8		57930	0,134	0,134	0,108	0,103	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
9		74670	0,104	0,104	0,081	0,069	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$
10		93330	0,083	0,083	0,058	0,057	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
11		115820	0,067	0,067	0,037	0,037	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$
12		152730	0,051	0,051	0,025	0,029	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$
13	583	46670	0,166	0,166	0,136	0,122	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
14		57930	0,134	0,134	0,100	0,095	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
15		74670	0,104	0,104	0,070	0,059	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
16		93330	0,083	0,083	0,050	0,049	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
17		115820	0,067	0,067	0,030	0,031	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
18		152730	0,051	0,051	0,019	0,024	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Nota: W/F es la masa de catalizador (5 g) dividido por el flujo molar total. La presión total en todos los ensayos fue 90 bar y la relación H₂/CO=1.

Tabla 23.- Condiciones de reacción y resultados de los ensayos del grupo 2 (Diseño de experimentos)

Ensayos	T (°C)	P (bar)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ /CO	mol/h a la entrada		mol/h a la salida							
					CO	H ₂	CO	H ₂	MetOH	CH ₄	H ₂ O	EtOH	PrOH	CO ₂
1	290	100	1248	1,5	0,083	0,126	0,061	0,097	8,7·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻³	3,0·10 ⁻⁴	5,9·10 ⁻³
2	290	80	824	1	0,070	0,070	0,053	0,049	4,6·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	4,8·10 ⁻³
3	310	80	824	1,5	0,056	0,083	0,024	0,047	4,1·10 ⁻³	5,2·10 ⁻³	5,0·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻³	5,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻²
4	300	90	1036	1,25	0,078	0,096	0,050	0,064	6,3·10 ⁻³	3,1·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	4,1·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴	8,4·10 ⁻³
5	310	100	1248	1	0,104	0,104	0,066	0,059	6,4·10 ⁻³	4,4·10 ⁻³	3,0·10 ⁻⁴	5,6·10 ⁻³	7,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻²
6	290	80	1248	1	0,104	0,104	0,092	0,082	6,2·10 ⁻³	1,1·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	2,3·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁻³
7	310	100	824	1	0,070	0,070	0,033	0,034	3,4·10 ⁻³	4,9·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻³	9,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻²
8	310	80	1248	1,5	0,083	0,126	0,051	0,083	8,1·10 ⁻³	4,7·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴	4,6·10 ⁻³	5,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻²
9	300	90	1036	1,25	0,078	0,096	0,052	0,066	6,4·10 ⁻³	3,0·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	4,1·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴	8,1·10 ⁻³
10	290	100	824	1,5	0,056	0,083	0,035	0,062	6,0·10 ⁻³	2,6·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻³	3,0·10 ⁻⁴	6,8·10 ⁻³
11	300	90	1460	1,25	0,110	0,137	0,092	0,101	9,0·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	4,2·10 ⁻³	3,0·10 ⁻⁴	8,1·10 ⁻³
12	300	90	612	1,25	0,046	0,056	0,020	0,031	2,9·10 ⁻³	3,4·10 ⁻³	3,0·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴	8,2·10 ⁻³
13	300	90	1036	1,75	0,064	0,113	0,036	0,075	7,0·10 ⁻³	3,8·10 ⁻³	3,0·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁻³	3,0·10 ⁻⁴	8,5·10 ⁻³
14	320	90	1036	1,25	0,078	0,096	0,034	0,050	4,3·10 ⁻³	7,3·10 ⁻³	7,0·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³	1,6·10 ⁻²
15	300	90	1036	1,25	0,078	0,096	0,052	0,066	6,0·10 ⁻³	3,0·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴	8,3·10 ⁻³
16	300	110	1036	1,25	0,078	0,096	0,047	0,059	6,4·10 ⁻³	3,7·10 ⁻³	3,0·10 ⁻⁴	5,2·10 ⁻³	5,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻²
17	300	70	1036	1,25	0,078	0,096	0,059	0,075	6,1·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	6,0·10 ⁻³
18	300	90	1036	1,25	0,078	0,096	0,052	0,067	6,1·10 ⁻³	3,0·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻³	3,0·10 ⁻⁴	8,2·10 ⁻³
19	280	90	1036	1,25	0,078	0,096	0,067	0,080	5,3·10 ⁻³	9,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻³
20	300	90	1036	0,75	0,099	0,075	0,077	0,047	4,7·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴	7,1·10 ⁻³

Nota: masa de catalizador 5 gramos.

Tabla 24.- Condiciones de reacción y resultados de los ensayos del grupo 3 (Ensayos de coalimentación de metanol)

Ensayos	T (°C)	mol/h a la entrada			mol/h a la salida							
		CO	H ₂	MetOH	CO	H ₂	MetOH	CH ₄	H ₂ O	EtOH	PrOH	CO ₂
1	280	0,105	0,105	0,000	0,091	0,085	6,2·10 ⁻³	8,1·10 ⁻⁴	5,2·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻³	1,1·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻³
2	290	0,105	0,105	0,000	0,088	0,080	7,0·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	8,9·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻³	2,3·10 ⁻⁴	4,8·10 ⁻³
3	300	0,105	0,105	0,000	0,077	0,077	6,9·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	1,4·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻³	4,1·10 ⁻⁴	7,8·10 ⁻³
4	280	0,105	0,105	0,007	0,089	0,089	8,9·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	1,1·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻³	2,5·10 ⁻⁴	6,0·10 ⁻³
5	290	0,105	0,105	0,007	0,087	0,087	7,5·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻⁴	3,4·10 ⁻³	3,0·10 ⁻⁴	6,5·10 ⁻³
6	300	0,105	0,105	0,007	0,074	0,083	7,1·10 ⁻³	4,3·10 ⁻³	1,8·10 ⁻⁴	4,6·10 ⁻³	5,6·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³
7	280	0,105	0,105	0,012	0,085	0,0968	1,0E·10 ⁻²	2,6·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻³	2,9·10 ⁻⁴	8,0·10 ⁻³
8	290	0,105	0,105	0,012	0,078	0,090	8,9·10 ⁻³	3,8·10 ⁻³	1,3·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻³	4,3·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻²
9	300	0,105	0,105	0,012	0,069	0,083	7,5·10 ⁻³	5,4·10 ⁻³	2,0·10 ⁻⁴	5,2·10 ⁻³	6,9·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻²
10	280	0,105	0,105	0,015	0,084	0,092	1,4E·10 ⁻²	3,5·10 ⁻³	1,5·10 ⁻⁴	4,8·10 ⁻³	3,8·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻²
11	290	0,105	0,105	0,015	0,077	0,086	1,1·10 ⁻²	4,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻⁴	5,5·10 ⁻³	5,3·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻²
12	300	0,105	0,105	0,015	0,067	0,084	8,8·10 ⁻³	6,8·10 ⁻³	2,7·10 ⁻⁴	6,6·10 ⁻³	8,5·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻²
13	280	0,105	0,105	0,022	0,076	0,093	1,9·10 ⁻²	5,3·10 ⁻³	2,3·10 ⁻⁴	5,8·10 ⁻³	4,9·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻²
14	290	0,105	0,105	0,022	0,069	0,088	1,7·10 ⁻²	7,8·10 ⁻³	3,1·10 ⁻⁴	6,2·10 ⁻³	6,3·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻²
15	300	0,105	0,105	0,022	0,061	0,086	1,2·10 ⁻²	9,1·10 ⁻³	4,8·10 ⁻⁴	7,9·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³	2,1·10 ⁻²

Nota: masa de catalizador 5 gramos. En todos los ensayos la presión se mantuvo a 110 bar, la velocidad espacial (GHSV) en 1300 h⁻¹ y la relación H₂/CO=1

6.2.2. Resultados del método simplificado

Con los ensayos del grupo 1, se obtuvieron los parámetros cinéticos iniciales por el método simplificado (apartado 5.1.6.4). En la Tabla 25 se presentan las velocidades de reacción neta de cada compuesto calculadas como las pendientes de las curvas y_i-W/F de cada uno de los ensayos (Fig. 39). Las velocidades de reacción globales (Tabla 26) se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones 17-21. Las presiones parciales necesarias para el ajuste de las velocidades de reacción globales (ecuaciones 9-13) se muestran en la Tabla 27.

Tabla 25.- Velocidades de reacción netas de los principales compuestos en los experimentos del grupo 1

Exp	Velocidades de reacción netas (kmol/s kg _{cat})				
	MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
1	$3,76 \cdot 10^{-7}$	$2,37 \cdot 10^{-7}$	$2,05 \cdot 10^{-8}$	$1,57 \cdot 10^{-7}$	$4,62 \cdot 10^{-7}$
2	$3,31 \cdot 10^{-7}$	$2,64 \cdot 10^{-7}$	$2,61 \cdot 10^{-8}$	$1,91 \cdot 10^{-7}$	$5,41 \cdot 10^{-7}$
3	$2,57 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$3,11 \cdot 10^{-8}$	$2,16 \cdot 10^{-7}$	$5,98 \cdot 10^{-7}$
4	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$2,60 \cdot 10^{-7}$	$3,21 \cdot 10^{-8}$	$2,09 \cdot 10^{-7}$	$5,76 \cdot 10^{-7}$
5	$3,14 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-7}$	$2,68 \cdot 10^{-8}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$
6	$-2,22 \cdot 10^{-7}$	$-5,66 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^{-9}$	$-6,64 \cdot 10^{-8}$	$-8,98 \cdot 10^{-8}$
7	$3,25 \cdot 10^{-7}$	$3,17 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^{-8}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$	$7,31 \cdot 10^{-7}$
8	$2,36 \cdot 10^{-7}$	$3,42 \cdot 10^{-7}$	$4,73 \cdot 10^{-8}$	$3,11 \cdot 10^{-7}$	$8,45 \cdot 10^{-7}$
9	$1,25 \cdot 10^{-7}$	$3,48 \cdot 10^{-7}$	$5,57 \cdot 10^{-8}$	$3,53 \cdot 10^{-7}$	$9,26 \cdot 10^{-7}$
10	$3,28 \cdot 10^{-8}$	$3,13 \cdot 10^{-7}$	$5,72 \cdot 10^{-8}$	$3,49 \cdot 10^{-7}$	$8,93 \cdot 10^{-7}$
11	$-3,47 \cdot 10^{-8}$	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$4,80 \cdot 10^{-8}$	$2,73 \cdot 10^{-7}$	$6,79 \cdot 10^{-7}$
12	$-4,21 \cdot 10^{-8}$	$-9,54 \cdot 10^{-8}$	$6,83 \cdot 10^{-9}$	$-1,97 \cdot 10^{-8}$	$-8,13 \cdot 10^{-8}$
13	$2,83 \cdot 10^{-7}$	$3,96 \cdot 10^{-7}$	$7,63 \cdot 10^{-8}$	$3,92 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$
14	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$4,03 \cdot 10^{-7}$	$9,36 \cdot 10^{-8}$	$4,59 \cdot 10^{-7}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$
15	$1,93 \cdot 10^{-8}$	$3,84 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$5,14 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$
16	$-7,00 \cdot 10^{-8}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$5,13 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$
17	$-8,58 \cdot 10^{-8}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$8,45 \cdot 10^{-8}$	$4,25 \cdot 10^{-7}$	$9,30 \cdot 10^{-7}$
18	$1,06 \cdot 10^{-7}$	$-1,82 \cdot 10^{-7}$	$-6,86 \cdot 10^{-9}$	$7,36 \cdot 10^{-8}$	$-6,75 \cdot 10^{-8}$

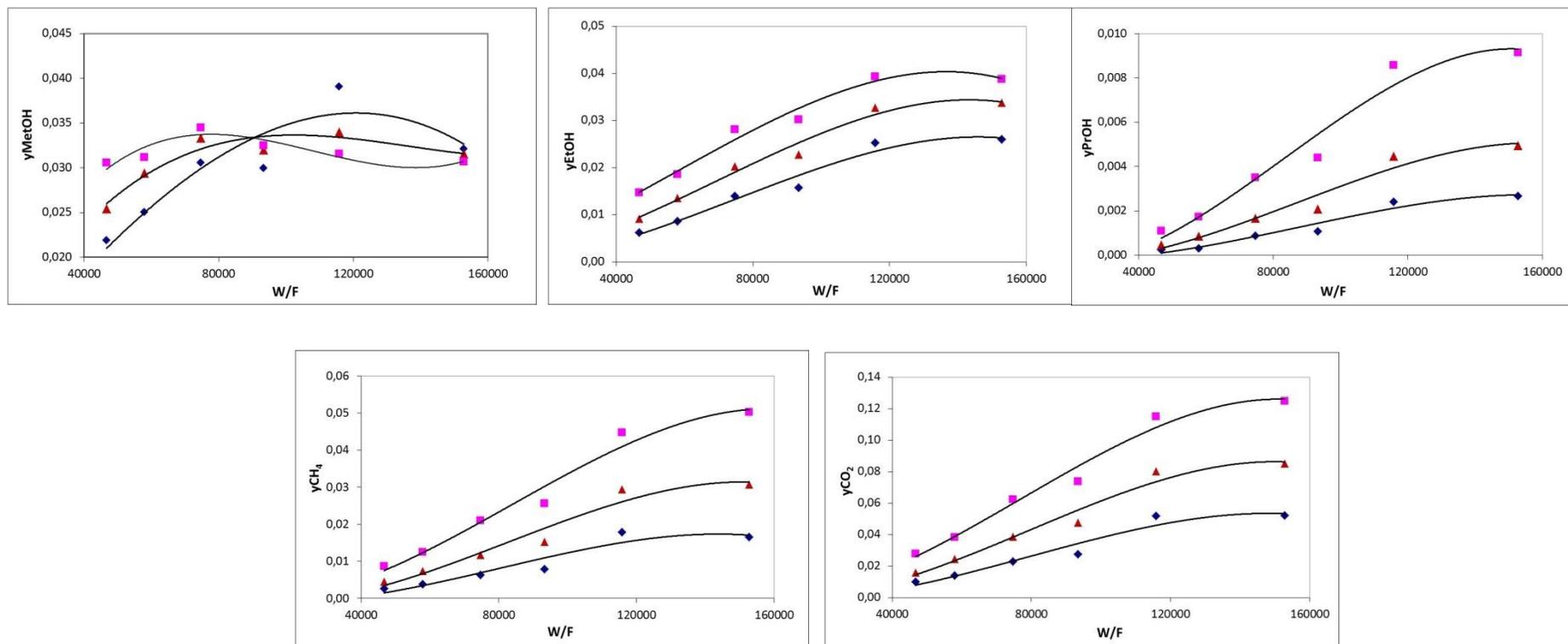


Fig. 39.- Representación gráfica de y_i frente a W/F de los principales productos de la reacción (◆ 563 K, ▲ 573 K y ■ 583 K)

Tabla 26.- Velocidades de reacción globales de los principales compuestos.

Exp	Velocidades de reacción globales (kmol/s kgcat)				
	r _{MetOH}	r _{EtOH}	r _{PrOH}	r _{CH₄}	r _{CO₂}
1	7,89·10 ⁻⁷	2,57·10 ⁻⁷	2,05·10 ⁻⁸	1,57·10 ⁻⁷	4,62·10 ⁻⁷
2	8,12·10 ⁻⁷	2,90·10 ⁻⁷	2,61·10 ⁻⁸	1,91·10 ⁻⁷	5,41·10 ⁻⁷
3	7,84·10 ⁻⁷	3,11·10 ⁻⁷	3,11·10 ⁻⁸	2,16·10 ⁻⁷	5,98·10 ⁻⁷
4	6,63·10 ⁻⁷	2,92·10 ⁻⁷	3,21·10 ⁻⁸	2,09·10 ⁻⁷	5,76·10 ⁻⁷
5	3,94·10 ⁻⁷	2,13·10 ⁻⁷	2,68·10 ⁻⁸	1,50·10 ⁻⁷	4,31·10 ⁻⁷
6	-3,43·10 ⁻⁷	-5,38·10 ⁻⁸	2,82·10 ⁻⁹	-6,64·10 ⁻⁸	-8,98·10 ⁻⁸
7	9,38·10 ⁻⁷	3,55·10 ⁻⁷	3,79·10 ⁻⁸	2,58·10 ⁻⁷	7,31·10 ⁻⁷
8	9,35·10 ⁻⁷	3,89·10 ⁻⁷	4,73·10 ⁻⁸	3,11·10 ⁻⁷	8,45·10 ⁻⁷
9	8,81·10 ⁻⁷	4,04·10 ⁻⁷	5,57·10 ⁻⁸	3,53·10 ⁻⁷	9,26·10 ⁻⁷
10	7,52·10 ⁻⁷	3,70·10 ⁻⁷	5,72·10 ⁻⁸	3,49·10 ⁻⁷	8,93·10 ⁻⁷
11	4,98·10 ⁻⁷	2,60·10 ⁻⁷	4,80·10 ⁻⁸	2,73·10 ⁻⁷	6,79·10 ⁻⁷
12	-1,50·10 ⁻⁷	-8,86·10 ⁻⁸	6,83·10 ⁻⁹	-1,97·10 ⁻⁸	-8,13·10 ⁻⁸
13	1,15·10 ⁻⁶	4,72·10 ⁻⁷	7,63·10 ⁻⁸	3,92·10 ⁻⁷	1,07·10 ⁻⁶
14	1,11·10 ⁻⁶	4,97·10 ⁻⁷	9,36·10 ⁻⁸	4,59·10 ⁻⁷	1,20·10 ⁻⁶
15	1,03·10 ⁻⁶	4,92·10 ⁻⁷	1,08·10 ⁻⁷	5,14·10 ⁻⁷	1,28·10 ⁻⁶
16	8,71·10 ⁻⁷	4,28·10 ⁻⁷	1,07·10 ⁻⁷	5,13·10 ⁻⁷	1,22·10 ⁻⁶
17	6,07·10 ⁻⁷	2,68·10 ⁻⁷	8,45·10 ⁻⁸	4,25·10 ⁻⁷	9,30·10 ⁻⁷
18	-9,47·10 ⁻⁹	-1,89·10 ⁻⁷	-6,86·10 ⁻⁹	7,36·10 ⁻⁸	-6,75·10 ⁻⁸

Tabla 27.- Presiones parciales de los ensayos utilizados para la determinación de los parámetros iniciales.

Exp	Presiones parciales (bar)					
	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	MetOH	EtOH
1	35,58	37,29	0,91	0,02	1,97	0,56
2	35,14	36,59	1,27	0,01	2,25	0,77
3	32,51	37,10	2,06	0,03	2,75	1,26
4	33,34	34,88	2,49	0,02	2,69	1,42
5	30,20	31,59	4,66	0,06	3,51	2,27
6	31,72	31,15	4,70	0,06	2,89	2,34
7	35,42	36,09	1,44	0,02	2,29	0,83
8	33,64	35,32	2,22	0,02	2,64	1,22
9	30,51	35,59	3,48	0,04	3,00	1,83
10	31,84	32,13	4,28	0,04	2,88	2,04
11	28,54	28,07	7,18	0,10	3,05	2,93
12	30,17	25,85	7,65	0,13	2,84	3,04
13	32,35	35,82	2,51	0,03	2,75	1,32
14	32,10	33,87	3,47	0,04	2,80	1,68
15	27,84	32,93	5,61	0,08	3,10	2,52
16	28,61	29,75	6,61	0,08	2,91	2,71
17	25,02	24,26	10,23	0,21	2,80	3,50
18	26,75	21,39	11,23	0,28	2,76	3,49

Una vez conocidos los valores de las velocidades de reacción y de las presiones parciales, se llevó a cabo el ajuste de las ecuaciones 9-13. El ajuste con los 18 ensayos indicó que los ensayos 6, 12 y 18 se desviaban considerablemente de la línea de regresión. La razón es que en estos ensayos la conversión alcanzada era demasiado alta, y no cumplían la condición de reactor diferencial, que es la hipótesis de este método. Por tanto, la velocidad de reacción no se puede determinar como la pendiente de la curva y_i-W/F , y tratándose de un método simplificado, se decidió descartar estos ensayos para el ajuste. Los parámetros cinéticos finalmente calculados con el método simplificado se muestran en la Tabla 28.

Tabla 28.- Valores iniciales de los parámetros cinéticos.

	A ^a	Ea (kJ/mol)	Órdenes de reacción			
			CO	H ₂	MetOH	EtOH
Metanol	$3,7 \cdot 10^{-3}$	79,85	1,70	0,53	-	-
Etanol	$1,0 \cdot 10^{-2}$	80,68	1,31	0,14	0,56	-
Propanol	987,85	152,83	1,35	0,89	-	0,74
Metano	2885,76	115,79	-	0,06	0,52	-
CO ₂	11,85	100,35	-	-	-	-

a. Las unidades dependen de la expresión cinética $\text{kmol} / (\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}^{\sum \text{órdenes de reacción}})$

6.2.3. Resultados del método riguroso

Los parámetros cinéticos de la Tabla 28, se utilizaron como valores iniciales para la obtención de los parámetros con el método riguroso. El valor de inicial de k_x (ecuación 13) no fue determinado en el método simplificado, ya que la reacción de WGS se asumió irreversible. Sin embargo, al ser necesario un valor inicial de k_x en el método riguroso, se asumió un valor de 1, el correspondiente a si los gases se comportaran de manera ideal. Se programó un código en Matlab® para la determinación de los parámetros óptimos (anexo 4). Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 29. En el óptimo, la función objetivo (ecuación 27) se redujo un 67 % con respecto al valor inicial de los parámetros, lo que indica que el método riguroso ajusta mejor los parámetros que el método simplificado.

Tabla 29.- Valores calculados de los parámetros cinéticos por el método riguroso

	A ^a	Ea (kJ/mol)	Órdenes de reacción			
			CO	H ₂	MetOH	EtOH
Metanol	3,6·10 ⁻³	83,16	1,93	0,44	-	-
Etanol	1,4·10 ⁻²	83,29	1,34	0,24	0,67	-
Propanol	414,96	159,09	1,39	1,22	-	0,75
Metano	3152,07	114,58	-	0,06	0,53	-
CO₂	10,65	57,18	-	-	-	-
k_x	0,85					

a. Las unidades dependen de la expresión cinética $\text{kmol} / (\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{bar}^{\sum \text{órdenes de reacción}})$

La Fig. 40 muestra una comparativa entre los caudales de los compuestos medidos a la salida del reactor y los predichos por el modelo. Se observa que el modelo predice adecuadamente los datos experimentales, tanto si se coalimenta metanol como si no, y por tanto, tanto el esquema de reacción elegido, como la suposición de que los órdenes de reacción para la reacción de WGS sean igual a 1, son correctos. Además, ya que la suposición de un mecanismo de inserción de CO conlleva a una buena predicción de los resultados experimentales, se concluye que el mecanismo de condensación aldólica propuesto por Christensen et al [58] no ocurre o es insignificante (apartado 4.5.4). En el caso de que la condensación aldólica también ocurriera en este tipo de catalizadores, la cantidad de butanol producida en los ensayos tendría que haber sido significativa. Sin embargo la selectividad a alcoholes C₄₊ en todos los experimentos fue muy baja (inferior al 1 %). Esto último es también la razón de que la formación de alcoholes C₄₊ no esté incluida en el modelo cinético. Por tanto, el modelo será preciso en el caso de que la formación de alcoholes C₄₊ sea insignificante, que es típico cuando las condiciones de operación se eligen para maximizar la selectividad a etanol.

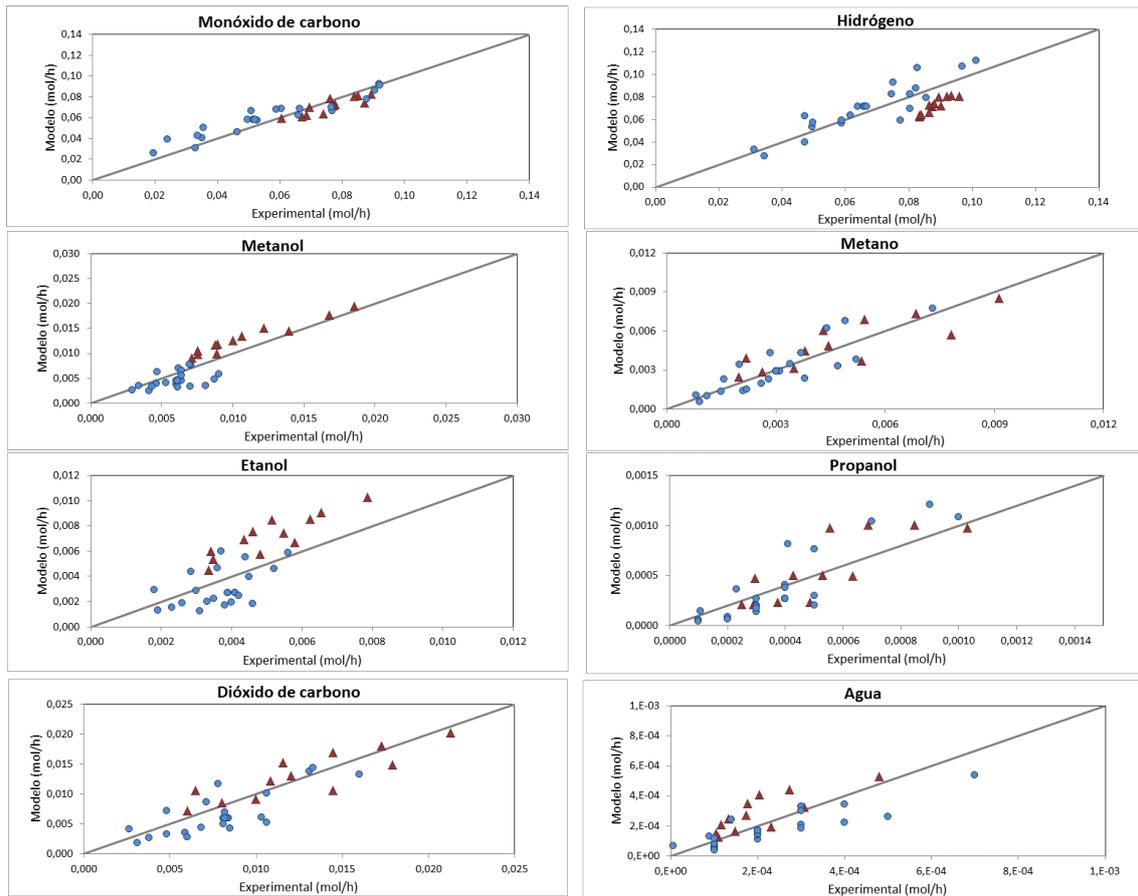


Fig. 40.- Comparativa entre los valores obtenidos experimentalmente y los predichos por el modelo para los diferentes compuestos
 (▲ Alimentando metanol + gas de síntesis, ● Alimentando sólo gas de síntesis).

En la Tabla 30 se muestra una comparativa entre las energías de activación obtenidas en el presente estudio y otros estudios existentes en bibliografía con catalizadores de base MoS_2 . Como se mencionó anteriormente en el estudio bibliográfico, la característica más llamativa de los datos cinéticos de dicha tabla es la falta de acuerdo entre los valores obtenidos en los diversos estudios debido a que las velocidades de reacción se ven afectadas por la composición, la estructura de la fase activa del catalizador, así como por el soporte, los promotores y las condiciones de reacción. Por ello, es posible que diversos estudios muestren una gran dispersión de resultados. En general, los resultados muestran que hay un acuerdo general en cuanto al aumento de la energía de activación con la longitud de cadena. Además, la energía de activación para el metano (principal hidrocarburo producido) es aproximadamente igual en diversos estudios, y siempre mayor que las energías de activación de los alcoholes. Por lo tanto, un incremento de temperatura favorecerá en mayor medida la formación de hidrocarburos y alcoholes superiores. Cabe destacar que, en el presente estudio la energía de activación de etanol es sólo levemente superior a la del metanol, a diferencia de los demás estudios de bibliografía.

La energía de activación del etanol calculada está cerca del valor medio de bibliografía (70,4 kJ/mol) mientras que la energía de activación del metanol está bastante alejada del valor medio (59,3 kJ/mol).

Tabla 30.- Comparativa de las energías de activación (kJ/mol) sobre catalizadores de base MoS₂ obtenidas en el presente trabajo y en bibliografía.

Referencia		Presente trabajo [91]	Gunturu et al [35]	Suriseti et al [37]	Santiesteban et al [38]	Ranjan [39]	Christensen et al [58]
Catalizador		K/Co/MoS ₂	K/Co/MoS ₂ /C	Co-Rh-Mo-K/MWCNT	Cs/MoS ₂	Cs/MoS ₂ /CA	K/Co/MoS ₂ /C
Condiciones de operación	T(°C)	280-320	300-350	275-340	235-275	287-357	300-350
	P (bar)	70-110	40-70	55,2-96,5	82,7	50-110	100
	H ₂ /CO	0,75-1,25	0,5-2	0,5-2	0,96	0,5-3	1
	Metanol coalimentado	Si	Si	No	No	No	No
Energía de activación (kJ/mol)	Metano	114,6	107	112	-	104,8	118
	Metanol	83,1	-	35	68	61,3	49
	Etanol	83,3	38	57	95	73	76
	Propanol	159,1	98	94	98	121,7	109

6.2.4. Determinación de los intervalos de confianza y coeficiente de determinación de Pearson

Siguiendo la metodología explicada en el apartado 5.1.6.3.3 se determinaron los intervalos de confianza de los parámetros óptimos obtenidos. Se utilizó la función `lsqnonlin` de “Matlab’s Optimization Toolbox®” que proporciona el jacobiano de los residuos (ecuación 32), necesario para el cálculo de los intervalos de confianza de los parámetros estimados. Una vez determinada la matriz jacobiana, mediante la aproximación de Gauss-Newton (ecuación 36), se obtuvo la matriz hessiana (21x21) con la que se determinó la matriz de varianza-covarianza (ecuación 37), y posteriormente los intervalos de confianza (ecuación 28). Los parámetros junto con sus intervalos de confianza se muestran en la Tabla 31. Todos los parámetros obtenidos son estadísticamente significativos debido a que los valores de las incertidumbres son entre uno y dos órdenes de magnitud inferiores a los valores calculados, exceptuando el orden de reacción del H₂ para el metano y el etanol. Esto puede ser debido a que el hidrógeno tiene unos valores de conductividad térmica muy parecida al gas portador (He) [92], por lo que el error en la cuantificación, aunque siempre <5%, es mayor que para el resto de productos.

Tabla 31.- Parámetros óptimos estimados junto a su intervalo de confianza.

	A ^a	E _a (kJ/mol)	Órdenes de reacción			
			CO	H ₂	MetOH	EtOH
Metanol	$3,6 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$83,16 \pm 2,58$	$1,93 \pm 0,16$	$0,44 \pm 0,08$		
Etanol	$0,014 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$83,29 \pm 3,53$	$1,34 \pm 0,15$	$0,24 \pm 0,12$	$0,67 \pm 0,07$	
Propanol	$414,96 \pm 75,24$	$159,09 \pm 3,94$	$1,39 \pm 0,17$	$1,22 \pm 0,22$		$0,75 \pm 0,01$
Metano	$3152,07 \pm 448,43$	$114,58 \pm 2,71$		$0,06 \pm 0,15$	$0,53 \pm 0,06$	
CO ₂	$10,65 \pm 1,32$	$57,18 \pm 12,39$				
k _x	$0,85 \pm 0,06$					

a. Las unidades dependen de la expresión cinética $\text{kmol}/(\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}^{\sum \text{órdenes de reacción}})$

La matriz de correlación de Pearson obtenida se muestra en la Fig. 41. En la matriz se han marcado en azul los coeficientes de Pearson cercanos a 1 en valor absoluto, que indican alta correlación entre dichos parámetros cinéticos. Si dos parámetros están fuertemente correlacionados, en la regresión, el ajuste de uno de ellos afecta apreciablemente al ajuste del otro. En cualquier caso, el estudio de la matriz de correlación de Pearson solo permite sacar conclusiones exactas si la relación entre los parámetros cinéticos es lineal, lo que no ocurre en el presente estudio debido a la forma de las ecuaciones cinéticas elegidas.

Los coeficientes de correlación de mayor valor son entre E_{a1}-A, E_{a2}-D, E_{a3}-F y E_{a3}-G, lo que significa que la energía de activación del metanol (E_{a1}) está fuertemente relacionada con el orden de reacción del CO (A), la energía de activación del metano (E_{a2}) está relacionada fuertemente con el orden de reacción del metanol (D) y la energía de activación del etanol (E_{a3}) están fuertemente relacionada con los órdenes de reacción del hidrógeno (F) y metanol (G). Esta correlación es lógica pues son parámetros que aparecen en la misma ecuación de velocidad, E_{a1} y A en la ecuación cinética del metanol (ecuación 9), E_{a2} y D en la ecuación cinética del metano (ecuación 10) y E_{a3}, F y G en la ecuación cinética del etanol (ecuación 11). Por otra parte también se observa alta correlación entre los factores de frecuencia de las reacciones de formación de metano, etanol y propanol (A₂, A₃ y A₄) debido a que la formación de estos compuestos es a partir del metanol como precursor y están fuertemente acopladas. Sería interesante investigar reformulaciones de las ecuaciones cinéticas para intentar reducir la correlación entre parámetros [93], algo que queda fuera del alcance de esta tesis.

6.- Resultados y discusión

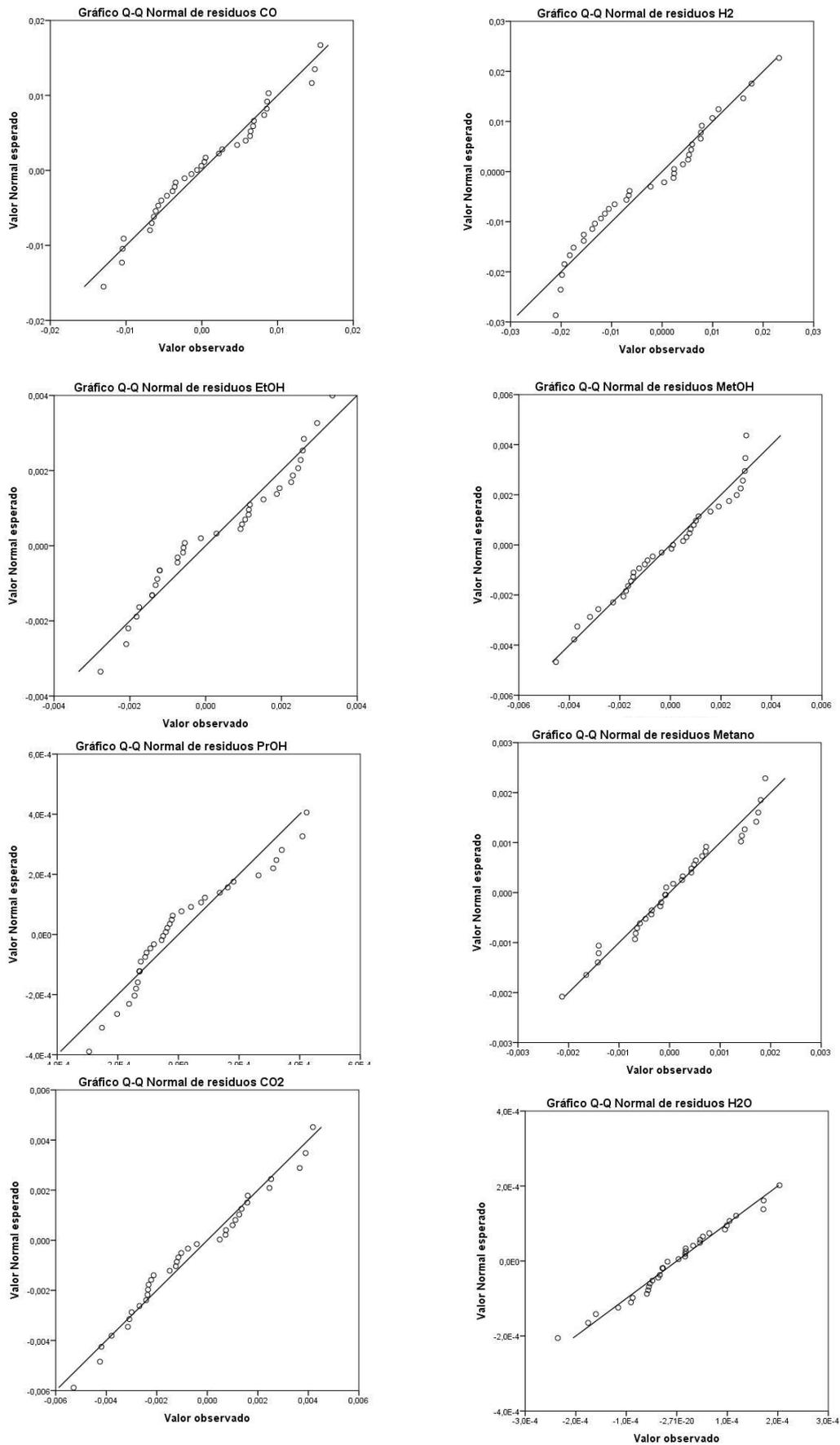


Fig. 42.- Gráfico de normalidad q-q

Para la validación de la hipótesis de homocedasticidad (igualdad de varianzas) de los residuos, se utilizó el gráfico de las predicciones del modelo (valores estimados) frente a los residuos (Fig. 43). Esta figura demuestra que los valores están distribuidos a ambos lados de la línea de cero, y no se observan tendencias en los residuos para ninguno de los compuestos, por lo que se puede aceptar la hipótesis de homocedasticidad.

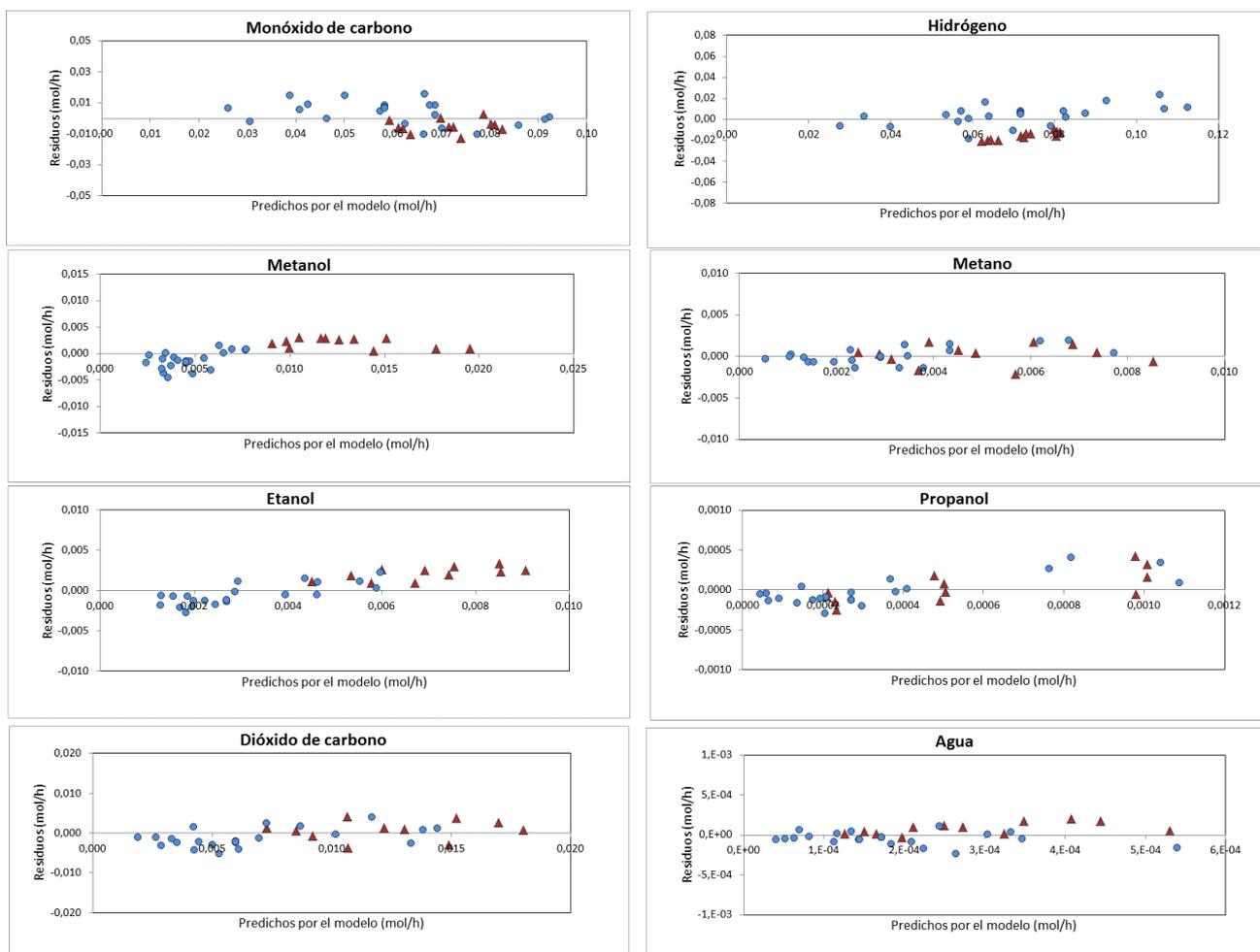


Fig. 43.- Valores predichos por el modelo frente a los residuos de la regresión (▲ Alimentando metanol + gas de síntesis ● Alimentando sólo gas de síntesis)

6.3. Ensayos experimentales a escala bench

6.3.1. Estudio de la escalabilidad de los resultados

Como se comentó en el apartado 5.2.2, se realizó un ensayo en las mismas condiciones (100 bar, 300 °C, $\sim 1200 \text{ h}^{-1}$ y $\text{H}_2/\text{CO}=1$), tanto a escala laboratorio como bench, con el fin de comprobar que el cambio de escala no influye en los resultados experimentales obtenidos. La escala bench es 20 veces mayor que la de laboratorio (100 g versus 5 g de catalizador). La Tabla 33 muestra que los resultados obtenidos son similares en ambas plantas, excepto que la conversión en la planta bench es levemente mayor, lo cual puede ser debido a que se trabajó a una velocidad espacial levemente inferior. Al haber más conversión, la selectividad a metanol disminuye a favor de los alcoholes superiores (propanol, butanol y pentanol) lo que se manifiesta en una mayor producción de agua y el desplazamiento de la reacción de WGS hacia una mayor formación de dióxido de carbono.

Tabla 33.- Comparativa resultados planta experimental a escala laboratorio y a escala bench

	GHSV	X _{CO} (%)	P _{EtOH} (g/kg·h)	Selectividades (%)						
				MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂	ButOH	PentOH
Laboratorio	1248	29,85	43,03	19,95	29,99	4,31	8,75	29,69	0,53	0,05
Bench	1197	32,4	43,07	16,19	29,94	4,6	8,39	32,52	0,66	0,07

6.3.2. Validación del modelo cinético

Para la validación del modelo cinético se realizaron una serie de experimentos en la instalación experimental a escala bench. Tal y como se explicó en detalle en el apartado 5.2.2, se realizaron 4 grupos de experimentos en función de la alimentación al reactor: grupo A (se alimentó sólo gas de síntesis), grupo B (alimentación de gas de síntesis y gas de reciclaje), grupo C (alimentación de gas de síntesis y metanol) y grupo D (alimentación de gas de síntesis, gas de reciclaje y metanol). En la Tabla 34 se muestran los resultados experimentales obtenidos.

Tabla 34.- Condiciones de reacción y resultados de los ensayos del grupo 4 (Ensayos planta bench)

	T (°C)	mol/h a la entrada					mol/h a la salida							
		CO	H ₂	MetOH	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	MetOH	CH ₄	H ₂ O	EtOH	PrOH	CO ₂
A1	290	2,385	2,313	0,000	0,000	0,000	1,88	2,007	0,107	0,043	0,005	0,074	0,006	0,150
A2	293	2,385	2,313	0,000	0,000	0,000	1,902	2,009	0,134	0,034	0,005	0,074	0,005	0,139
A3	300	2,385	2,313	0,000	0,000	0,000	1,768	1,955	0,134	0,046	0,006	0,094	0,008	0,190
A4	304	2,385	2,313	0,000	0,000	0,000	1,634	1,902	0,123	0,062	0,008	0,111	0,011	0,242
A5	300	1,931	1,872	0,000	0,000	0,000	1,313	1,527	0,102	0,054	0,006	0,094	0,009	0,204
A6	300	1,618	1,569	0,000	0,000	0,000	1,018	1,259	0,083	0,078	0,006	0,089	0,010	0,201
B1	300	1,489	1,709	0,000	0,113	0,268	1,152	1,500	0,077	0,183	0,008	0,050	0,005	0,366
B2	300	1,765	2,051	0,000	0,146	0,343	1,420	1,821	0,088	0,183	0,011	0,049	0,004	0,433
B3	305	1,491	1,708	0,000	0,113	0,267	1,045	1,446	0,075	0,200	0,010	0,063	0,008	0,398
C1	293	2,380	2,307	0,299	0,000	0,000	1,634	1,929	0,201	0,096	0,009	0,137	0,012	0,332
C2	297	2,380	2,307	0,299	0,000	0,000	1,527	2,063	0,196	0,118	0,012	0,152	0,014	0,380
C3	300	2,380	2,307	0,299	0,000	0,000	1,446	2,009	0,185	0,139	0,014	0,158	0,016	0,421
D1	293	2,149	2,526	0,299	0,193	0,455	1,661	2,464	0,214	0,210	0,016	0,081	0,006	0,679
D2	300	2,134	2,523	0,299	0,199	0,478	1,554	2,384	0,193	0,229	0,020	0,103	0,009	0,737
D3	305	2,087	2,540	0,299	0,218	0,517	1,473	2,357	0,177	0,247	0,022	0,115	0,012	0,796

Nota: masa de catalizador 100 gramos. En todos los ensayos la presión fue 110 bar.

En la Fig. 44 se muestra la comparación entre el flujo molar predicho por el modelo y el medido a la salida del reactor en los experimentos de validación.

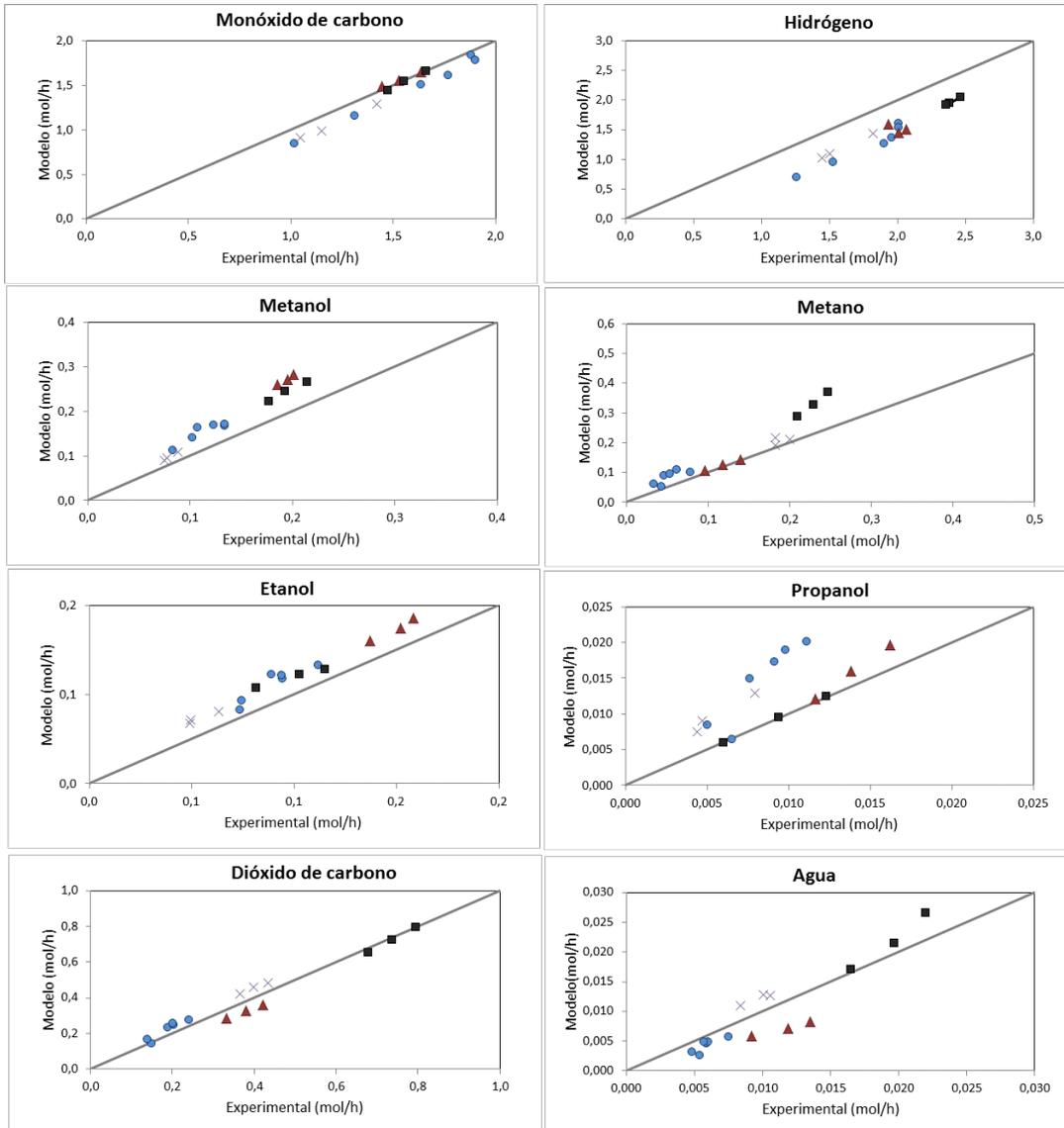


Fig. 44.- Validación del modelo cinético con ensayos a escala bench (● Alimentando gas de síntesis, ▲ Alimentando gas de síntesis y metanol, X Alimentando gas de síntesis y gas de reciclo, ■ Alimentando gas de reciclo, gas de síntesis y metanol).

Los resultados indican que el modelo predice adecuadamente los valores experimentales, aunque subestima ligeramente el hidrógeno, probablemente debido a la diferencia de precisión en el método de cuantificación del hidrógeno entre las escalas bench (balance atómico) y laboratorio (estándar interno). Por otro lado, algunos valores experimentales para el propanol están sobrestimados, probablemente debido al ajuste poco exacto de la cinética del propanol (ver apartado 6.2.3), pues las incertidumbres en las mediciones de propanol eran mayores al ser pequeña la cantidad producida del mismo.

A pesar de estas ligeras desviaciones, se puede concluir que el modelo cinético es bastante robusto y puede utilizarse para predecir el rendimiento del catalizador a una escala mayor. Además el modelo predice bien el efecto de alimentar metano y dióxido de carbono, aunque en el ajuste no se usaron ensayos en los que estuvieran presentes en la alimentación. Esto implica: (i) que el metano puede considerarse como un inerte, y que su reacción de formación a partir del metanol no es reversible, (ii) que es acertado modelar la reacción de WGS como reversible para contemplar el efecto del CO₂.

Una pregunta que podría plantearse es si el modelo cinético puede predecir correctamente el efecto de la coalimentación de metanol, si sus parámetros se hubiesen determinado con experimentos en los que no se coalimenta metanol. Para responder a esta pregunta, los parámetros cinéticos se determinaron de nuevo, pero sólo con experimentos en los que no se coalimenta metanol, es decir, con las pruebas del grupo 2 (Tabla 23) y las tres pruebas del grupo 3 en las que no se coalimenta metanol (Tabla 24). Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 35.

Tabla 35.- Valores calculados de los parámetros cinéticos obtenidos sin los ensayos de coalimentación de metanol.

	A ^a	Ea (kJ/mol)	Órdenes de reacción			
			CO	H ₂	MetOH	EtOH
Metanol	3,6·10 ⁻³	80,10	1,73	0,51		
Etanol	1,02·10 ⁻²	79,29	1,33	0,14	0,62	
Propanol	1022,58	157,71	1,32	0,96		0,76
Metano	2841,51	115,48		0,06	0,61	
CO₂	11,84	63,77				
k_x	0,964					

a. Las unidades dependen de la expresión cinética $\text{kmol}/(\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{bar}^{\sum \text{órdenes de reacción}})$

En la Tabla 36 se muestra el cambio relativo entre los parámetros obtenidos con todos los ensayos (Tabla 29) y los parámetros obtenidos sólo teniendo en cuenta los ensayos sin coalimentación de metanol (Tabla 35). Los resultados indican que existe una variación significativa en algunos parámetros. Con estos nuevos parámetros, el error medio cuadrático evaluado sobre los experimentos de validación se duplicó, aunque una inspección visual indica que la predicción es razonable (Fig. 45). Por lo tanto, es plausible predecir el efecto de la coalimentación de metanol con un modelo cinético obtenido sin experimentos en los que se ha coalimentado metanol, a expensas de un leve aumento en el error de las predicciones.

Tabla 36.- Cambio relativo entre los parámetros cinéticos determinados con todos los ensayos y los determinados excluyendo aquellos en los que se coalimenta metanol

	A	Ea	Órdenes de reacción			
			CO	H ₂	MetOH	EtOH
Metanol	-1,3%	3,7%	10,1%	-15,4%	-	-
Etanol	25,7%	4,8%	0,4%	39,3%	7,3%	-
Propanol	-146,4%	1,0%	5,3%	21,8%	-	-1,7%
Metano	9,9%	-0,8%	-	-10,8%	-15,0%	-
CO ₂	-11,1%	-11,5%	-	-	-	-
k _x	-12,9%					

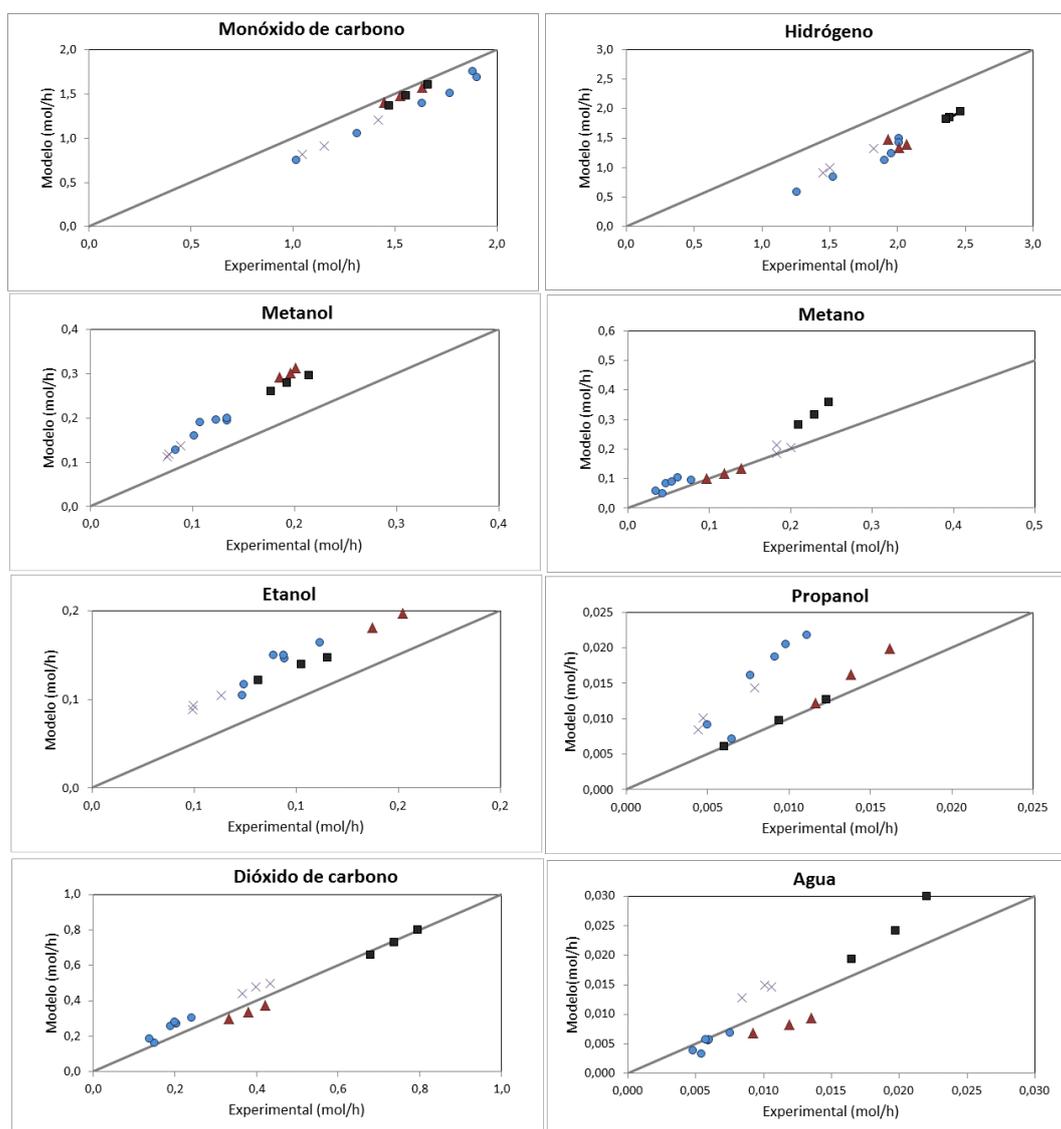


Fig. 45.- Validación del modelo con los parámetros de la Tabla 35 sobre los ensayos realizados en planta bench

(● Alimentando gas de síntesis, ▲ Alimentando gas de síntesis y metanol, X Alimentando gas de síntesis y gas de reciclo, ■ Alimentando gas de reciclo, gas de síntesis y metanol).

7. CONCLUSIONES

La presente tesis se centra en la etapa de síntesis catalítica de la ruta termoquímica para la producción de bioetanol. Para poder diseñar dicho proceso de manera eficiente es necesario determinar un modelo cinético del catalizador de síntesis de etanol que permita predecir cómo afectan la composición de la alimentación al reactor, y sus condiciones de operación, a la productividad y selectividad de etanol y otros productos. Por otra parte, se deben estudiar aspectos relevantes para el proceso que no están disponibles en bibliografía como son (1) la recirculación de metanol, debido a que éste es un intermedio de reacción y su recirculación puede ser beneficiosa para mejorar la productividad a etanol y (2) la escalabilidad de los resultados del catalizador obtenidos en laboratorio.

Para cumplir con dichos objetivos se partió de un catalizador de síntesis de alcoholes superiores de base MoS_2 , patentado por la empresa Abengoa Bioenergía. Dicho catalizador fue fabricado por un proveedor industrial siguiendo las pautas de preparación de la patente. Para estudiar la estabilidad del catalizador en el tiempo, el efecto de las condiciones de operación, y obtener datos experimentales necesarios para la obtención del modelo cinético, se llevaron a cabo una serie de ensayos experimentales a escala laboratorio en un amplio rango de condiciones de operación (temperatura, presión, H_2/CO y velocidad espacial). Además, se estudió el efecto de la coalimentación de metanol y dichos ensayos también se usaron en el ajuste del modelo cinético.

Para el ajuste del modelo cinético se tomó un esquema de reacción propuesto en literatura que describe la formación de etanol y otros subproductos (metanol, propanol, metano, agua y dióxido de carbono) a partir de gas de síntesis (hidrógeno y monóxido de carbono). Para cada etapa del esquema se propuso una ecuación cinética de tipo exponencial. La determinación rigurosa de los parámetros cinéticos mediante regresión de los experimentos a escala laboratorio se obtuvo minimizando una función de máxima verosimilitud, que implicaba un proceso iterativo donde era necesario la integración de las ecuaciones de balance a lo largo del reactor tubular. Para ello, se implementó un algoritmo en Matlab®. Los valores de partida de los parámetros cinéticos para el ajuste se obtuvieron con un método aproximado donde no es necesario resolver las ecuaciones diferenciales de balance. Una vez obtenidos los parámetros óptimos, se hizo un análisis estadístico del modelo y se determinó la relevancia de los parámetros obtenidos mediante el cálculo de los intervalos de confianza. Para la validación del modelo, se llevaron a cabo otro grupo de ensayos experimentales a una escala superior (escala bench) con distintas alimentaciones para simular una operación real en planta, con recirculación de gas no convertido y subproductos, como metanol, dióxido de carbono e hidrocarburos. Estos ensayos corroboraron que el modelo era robusto y aplicable a mayores escalas.

Como conclusiones del estudio bibliográfico:

- En la ruta termoquímica para la síntesis de alcoholes superiores los productos más termodinámicamente favorecidos son los hidrocarburos, por lo que es necesario utilizar un catalizador que imponga una barrera cinética a su formación y, a la vez, favorezca la formación de etanol y otros alcoholes superiores.
- Los catalizadores de MoS₂ modificados presentan alta resistencia al azufre y alta actividad a la reacción de WGS, produciendo netamente poca cantidad de agua. Esto evita el coste de la desulfuración del gas y de la separación del agua de los alcoholes, compleja, al existir azeótropos entre ambos. Estas ventajas hacen que los catalizadores de MoS₂ dopados con álcalis y metales de transición sean prometedores para la síntesis de etanol. Además el precio de dicho catalizador es mucho inferior a otros catalizadores más selectivos a etanol, como los catalizadores basados en rodio.
- Los catalizadores de MoS₂ sin promover producen hidrocarburos, por lo que es necesario dopar a los catalizadores con álcalis y metales de transición para incrementar la selectividad a etanol. Según fuentes bibliográficas el K y Co son el promotor alcalino y metal de transición más prometedores, respectivamente.

Como conclusiones de los ensayos realizados:

- Los catalizadores de MoS₂ muestran alta estabilidad en el tiempo, según muestran fuentes bibliográficas. Los resultados del presente estudio corroboran dicha afirmación ya que después de 157 horas de funcionamiento, el catalizador mantiene la actividad inicial y la distribución de productos.
- La distribución de alcoholes generados siguen una distribución ASF con ligeras desviaciones en los alcoholes C₁ y C₂, debido a la presencia de Co como promotor, que favorece el paso de C₁ a C₂. Esto está en concordancia con otros estudios bibliográficos.

- En cuanto al efecto de las distintas variables de operación:
 - ✓ La **temperatura** tiene gran influencia en la síntesis de etanol. Altas temperaturas dan lugar a productos indeseables (fundamentalmente metano y dióxido de carbono), cayendo la selectividad a alcoholes acusadamente, mientras que a bajas temperaturas se favorece fundamentalmente metanol. La conversión de CO incrementa con la temperatura más rápidamente que lo que decrece la selectividad a etanol, resultando en un aumento de la productividad a etanol con la temperatura.
 - ✓ En cuanto al efecto de la **presión**, la conversión de CO aumenta con la presión mientras que la selectividad a etanol apenas varía. Por tanto, altas presiones son favorables para la producción de etanol, pero por el contrario, requiere mayor coste de compresión del gas y de equipos de proceso, por lo que es necesario encontrar una presión de operación óptima.
 - ✓ La **relación H₂/CO** también es una variable clave de la presente ruta. Al aumentar la relación H₂/CO aumenta la conversión de CO, pero decrece la selectividad a etanol y alcoholes superiores, e incrementa la formación de compuestos C₁ (metano y metanol), debido a: (1) un mayor ratio H₂/CO implica menor presión parcial de CO alimentado, lo que decrece la inserción de CO y por tanto, el crecimiento de cadena, formándose mayoritariamente metanol y (2) una alta presión parcial de H₂ incrementa la hidrogenación de las especies intermedias precursoras de hidrocarburos, favoreciendo la formación de metano, etano y otras parafinas superiores.
 - ✓ Una mayor **velocidad espacial (GHSV)** implica menos tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador así como menos tiempo para el crecimiento de cadena, por lo que la conversión de CO disminuye y la selectividad se desplaza hacia metanol a expensas de los alcoholes superiores (C₃₊). La selectividad a etanol muestra poca variación con la velocidad espacial, ya que, aunque al aumentar la velocidad espacial hay menos tiempo para que el metanol se transforme a etanol, esto se compensa debido a la mayor concentración de metanol en el reactor. Finalmente, la productividad a etanol aumenta con la GHSV al prevalecer el efecto del aumento de caudal de reactivos, frente a la disminución del rendimiento a etanol.

- No es posible lograr simultáneamente alta selectividad a etanol y conversión de CO, por lo que es necesario llegar a un compromiso entre ambos factores. Se puede obtener una alta productividad a etanol fácilmente a base de aumentar la conversión, pero a costa de generar gran cantidad de compuestos indeseados.
- La optimización de las condiciones de operación mediante la metodología de superficie de respuesta mostró que maximizar conversión, selectividad, rendimiento y/o productividad, siempre conlleva trabajar a la máxima presión posible.

Del estudio de la coalimentación de metanol junto con el gas de síntesis se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Para el rango de temperatura estudiado, la productividad a etanol y alcoholes superiores aumenta linealmente con la concentración molar de metanol alimentado, mientras que en el caso de los hidrocarburos la tendencia es exponencial.
- La cantidad óptima de metanol recirculada en un proceso industrial debería ser determinada por un análisis económico, ya que el incremento en la productividad de etanol al añadir metanol conlleva unos mayores costes de operación (separación de metanol, reciclo y reformado extra de hidrocarburos generados).

Como conclusiones del modelado cinético y pruebas a escala bench:

- El modelo de la etapa de síntesis catalítica predice adecuadamente la formación de los productos mayoritarios: alcoholes lineales (metanol, etanol y propanol), hidrocarburos (metano), agua y dióxido de carbono. Esto corrobora que los alcoholes e hidrocarburos se producen a través de un mecanismo de inserción de CO. No se consideró la formación de alcoholes C₄₊ en el modelo cinético debido a que en los experimentos realizados se produjeron en muy baja proporción (<1%).
- El modelo cinético obtenido fue validado a escala bench, lo que confirma su utilidad para el escalado. Además el modelo predice bien el efecto del metano y del dióxido de carbono en el gas alimentado al reactor. Esto implica que (i) el metano puede considerarse como un inerte y que su reacción de formación a partir del metanol no es reversible; (ii) Es acertado modelar la reacción de WGS como reversible para contemplar el efecto del CO₂.

7.1. Trabajo futuro.

Los resultados de esta tesis sugieren los siguientes estudios futuros:

- Realizar una evaluación económica para dilucidar si recircular metanol para aumentar la producción de etanol es económicamente ventajoso o no, tanto en el caso de recircular solo el metanol producido en la planta, como en el caso de producir metanol en una planta externa o mediante la compra a proveedores locales. Esto implica usar el modelo cinético desarrollado en la simulación de plantas de producción de etanol por la ruta termoquímica teniendo en cuenta los aspectos anteriores.
- Evaluación de catalizadores producidos por fabricantes industriales para conseguir una mejora en la selectividad a etanol, minimizando la formación de otros compuestos indeseados (metano).
- Utilizando el modelo cinético desarrollado, analizar mediante simulación diferentes tipos y configuraciones de reactor para aumentar la selectividad y/o productividad etanol, como por ejemplo, la distribución y alimentación de reactivos a lo largo del reactor.

8. ANEXOS

Anexo 1: Ecuación cinética para la reacción de WGS

En el anexo 1 se explica en detalle la ecuación cinética utilizada para la reacción de desplazamiento del gas de agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$).

La constante de equilibrio termodinámica para dicha reacción se define como el cociente de actividades de reactivos y productos (ecuación A.1.1).

$$K_{ws} = \frac{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Ecuación A.1.1}$$

La actividad (a_i) se define con respecto a un estado estándar (f_i^0) como se observa en la ecuación A.1.2.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad \text{Ecuación A.1.2}$$

La actividad de una sustancia en su estado estándar se considera igual a la unidad. La fugacidad de un gas puede interpretarse como una “presión corregida” siendo el coeficiente de fugacidad (ϕ_i), el factor de corrección que recoge la desviación del gas de la idealidad. De esta manera, el cálculo de la fugacidad vendría dado por la ecuación A.1.3.

$$f_i = \phi_i \cdot P_i \quad \text{Ecuación A.1.3}$$

Sustituyendo la ecuación A.1.3 en la A.1.2 y ésta a su vez en la ecuación A.1.1, se obtiene la ecuación A.1.4.

$$K_{ws} = \frac{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\phi_{\text{CO}_2} \cdot \phi_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{\phi_{\text{CO}} \cdot \phi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = k_\phi \cdot K_p \quad \text{Ecuación A.1.4}$$

donde k_ϕ es el cociente de los coeficiente de fugacidades. En el caso que los gases se comportasen de manera casi ideal, k_ϕ sería en torno a 1 y $K_{ws} \sim K_p$. En la presente tesis, al trabajar a altas presiones, el comportamiento de la fase gas se aleja de la idealidad, por lo que se tiene en cuenta dicho factor k_ϕ .

Por otro lado, en el equilibrio:

$$(r_{\text{CO}_2}) = k_1 P_{\text{CO}}^a P_{\text{H}_2\text{O}}^b - k_2 P_{\text{CO}_2}^c P_{\text{H}_2}^d = 0 \quad \text{Ecuación A.1.5}$$

Reorganizando los parámetros de la ecuación A.1.5 quedaría la ecuación A.1.6.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}^c \cdot P_{\text{H}_2}^d}{P_{\text{CO}}^a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^b} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{P_{\text{CO}_2}^{c-1} \cdot P_{\text{H}_2}^{d-1}}{P_{\text{CO}}^{a-1} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{b-1}} = K_p \cdot \frac{P_{\text{CO}_2}^{c-1} \cdot P_{\text{H}_2}^{d-1}}{P_{\text{CO}}^{a-1} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{b-1}} \quad \text{Ecuación A.1.6}$$

En el presente caso, se ha considerado por simplicidad $a=b=c=d=1$, por lo que quedaría la ecuación A.1.7.

$$\frac{k_1}{k_2} = K_p \quad \text{Ecuación A.1.7}$$

Despejando k_2 de la expresión A.1.7 quedaría la expresión A.1.8.

$$k_2 = \frac{k_1}{K_p} \quad \text{Ecuación A.1.8}$$

Sustituyendo la ecuación A.1.4 en la ecuación A.1.8, quedaría la ecuación A.1.9.

$$k_2 = \frac{k_1 \cdot k_\phi}{K_{\text{ws}}} \quad \text{Ecuación A.1.9}$$

Por lo tanto, la ecuación cinética quedaría como se muestra en la ecuación A.1.10.

$$r_{\text{CO}_2} = k_1 \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - k_2 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} = k_1 P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{k_1 \cdot k_\phi}{K_{\text{ws}}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \quad \text{Ecuación A.1.10}$$

Sacando factor común el parámetro k_1 en la ecuación A.1.10, aplicando la ecuación de Arrhenius y llamando $k_\phi = k_x$, se llega a la ecuación considerada para la reacción de desplazamiento del gas de agua (ecuación A.1.11)

$$r_{\text{CO}_2} = k_1 \left[P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{k_\phi}{K_{\text{ws}}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \right] = A_5 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_5}}{R \cdot T}\right) \left[P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - (k_x / K_{\text{ws}}) \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \right] \quad \text{Ecuación A.1.11}$$

Anexo 2: Algoritmo simplex de Nelder-Mead.

Para minimizar la función objetivo (ecuación 26) y obtener los parámetros del modelo cinético, se utilizó la función `fminsearch` de “Matlab’s Optimization Toolbox®” que hace uso del algoritmo simplex de Nelder-Mead. Este algoritmo se basa en la construcción de una sucesión de símlices (o simplex) para aproximarse al punto óptimo, evitando el cálculo de derivadas de la función objetivo con respecto a las variables de decisión. En geometría, un símlice es el análogo en n-dimensiones de un triángulo, específicamente, un n-simplex es un politopo en un espacio de n dimensiones que posee n+1 vértices. Por ejemplo, un 0-simplex es un punto, un 1-simplex es un segmento, un 2-simplex es un triángulo, un 3-simplex es un tetraedro, un 4-simplex es un pentácoron etc...

El método dispone de una serie de parámetros ajustables:

ρ : Coeficiente de reflexión, χ : Coeficiente de expansión, γ : Coeficiente de contracción y σ : Coeficiente de encogimiento o reducción (shrink).

De acuerdo con el ensayo original de Nelder-Mead [94], estos parámetros deben satisfacer: $\rho > 0$ $\chi > 1$ $0 < \gamma < 1$ $0 < \sigma < 1$. En su caso, utilizó los siguientes parámetros: $\rho = 1$; $\chi = 2$; $\gamma = 1/2$; $\sigma = 1/2$.

El método se basa en crear símlices de n+1 puntos en el espacio n-dimensional de las variables de decisión (x), en este caso, los parámetros cinéticos. El simplex inicial sería el punto x_0 y los n puntos resultantes de incrementar un 5% de cada uno de los componentes del punto x_0 . Si existe alguna componente igual a cero se usaría un valor de 0,00025 para dicha componente. El método consiste en ir modificando el poliedro de forma que, en los nuevos vértices, la función objetivo disminuya.

Paso 1: Ordenación. En primer lugar, se ordenan los puntos de forma que los valores de la función objetivo en dichos puntos estén ordenados de forma creciente.

Si $x(i)$ denota la lista de puntos del simplex inicial $i=1, \dots, n+1$, se evalúa la función objetivo $f(x)$ en cada uno de los puntos y se ordenan los valores obtenidos: $f(x_1) \leq f(x_2) \leq \dots \leq f(x_n) \leq f(x_{n+1})$, siendo x_1 y x_{n+1} son el punto con el menor y mayor valor de la función objetivo, respectivamente.

Paso 2: Reflexión. El punto del simplex con mayor valor de la función objetivo (x_{n+1}) se refleja simétricamente respecto al centro de gravedad que forman los otros n vértices, ponderando la reflexión por ρ (ecuación A.2.1).

$$x_{\text{refle}} = \bar{x} + \rho(\bar{x} - x_{n+1})$$

Ecuación A.2.1

$$\text{siendo } \bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n}$$

Se evalúa la función objetivo en el punto x_{refle} . A partir de aquí, hay varios casos:

- **Caso I:** La función objetivo tiene un valor menor en el punto de reflexión que en x_1 ($f(x_{\text{refle}}) < f(x_1)$). Se pasa al paso 3.
- **Caso II:** La función objetivo tiene un valor mayor en el punto de reflexión que en x_1 pero menor que en x_n : $f(x_1) \leq f(x_{\text{refle}}) \leq f(x_n)$. Se acepta el punto reflejado para formar un nuevo simplex y se vuelve al paso 1.
- **Caso III:** La función objetivo tiene un valor mayor en el punto de reflexión que en x_n : $f(x_{\text{refle}}) \geq f(x_n)$, se va al paso 4.

Paso 3: Expansión. Mediante la ecuación A.2.2 se calcula el punto de expansión respecto al centro de gravedad para ver si se puede encontrar un vértice con un valor aún menor de la función objetivo:

$$x_{\text{expans}} = \bar{x} + \chi(x_{\text{refle}} - \bar{x})$$

Ecuación A.2.2

Se vuelve a evaluar la función objetivo en el punto x_{expans} .

- Si se cumple que $f(x_{\text{expans}}) < f(x_{\text{refle}})$, se acepta el punto de expansión y se saca al punto de mayor valor de la función objetivo para formar el nuevo simplex.
- Si se cumple que $f(x_{\text{expans}}) \geq f(x_{\text{refle}})$, se acepta el punto reflejado y se saca punto de mayor valor de la función objetivo para formar el nuevo simplex.

Paso 4: Contracción. La contracción se hace hacia el punto reflejado o hacia x_{n+1} dependiendo del dónde tenga menor valor la función objetivo.

- Hacia fuera: Si $f(x_{\text{refle}}) < f(x_{n+1})$, se obtiene el punto contraído mediante la ecuación A.2.3.

$$x_{\text{con-f}} = \bar{x} + \gamma(x_{\text{refle}} - \bar{x})$$

Ecuación A.2.3

Se evalúa la función en el punto contraído ($x_{\text{con-f}}$).

- Si $f(x_{\text{con-f}}) < f(x_{\text{refle}})$, se acepta el punto contraído y se saca x_{refle} formar el nuevo simplex.
 - Si $f(x_{\text{con-f}}) \geq f(x_{\text{refle}})$ se va al paso 5.
- Hacia dentro: Si $f(x_{\text{refle}}) \geq f(x_{n+1})$, se obtiene el punto contraído mediante la ecuación A.2.4.

$$x_{\text{con-d}} = \bar{x} + \gamma(\bar{x} - x_{n+1})$$

Ecuación A.2.4

Se evalúa la función en el punto contraído.

- Si $f(x_{\text{con-d}}) < f(x_{n+1})$, se acepta el punto contraído y se saca x_{n+1} para formar el nuevo simplex.
- Si $f(x_{\text{con-d}}) \geq f(x_{n+1})$, se va al paso 5.

Paso 5: Encogimiento. Se toma n puntos nuevos de la forma: $v_i = x_1 + \sigma(x_i - x_1)$ con $i=1...n+1$. El nuevo simplex tiene como vértices x_1, v_2, \dots, v_{n+1} .

Un diagrama del algoritmo simplex de Nelder-Mead se muestra en la Fig. A.2.1.

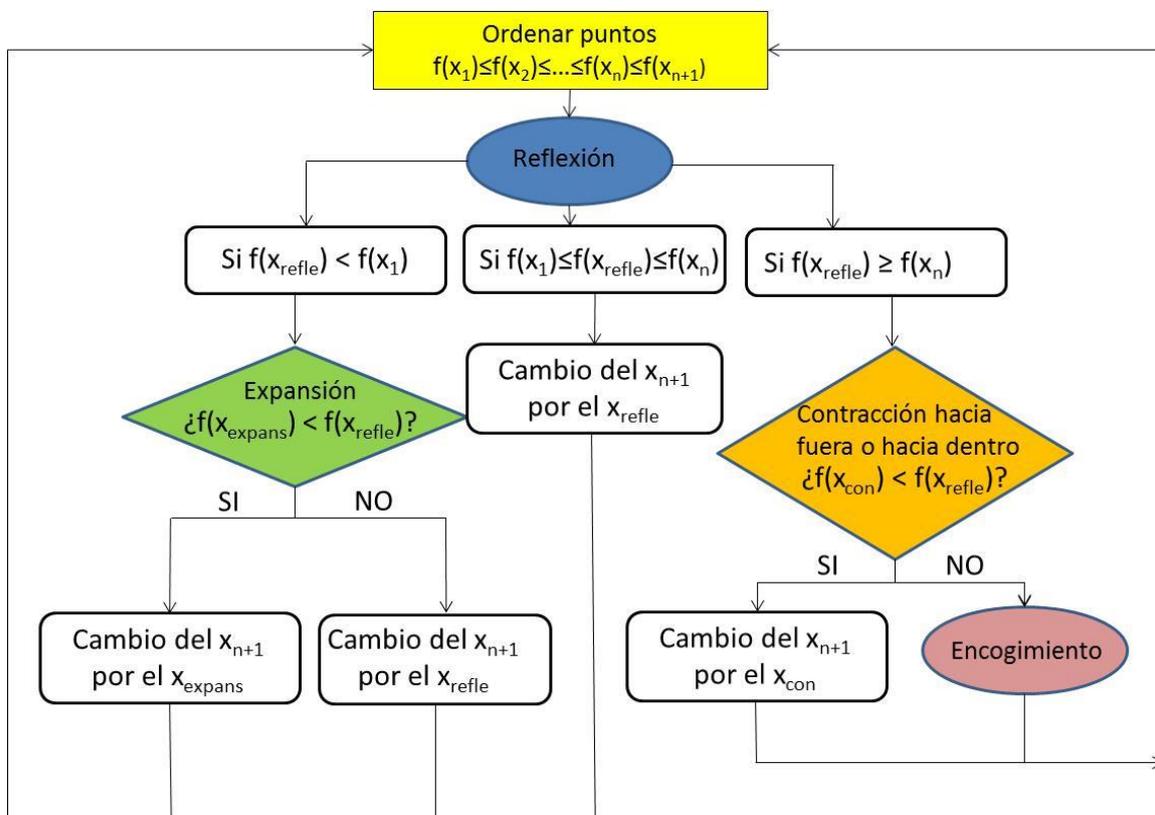


Fig. A.2.1.- Diagrama de flujo del método simplex de Nelder-Mead

Anexo 3: Estimación de los efectos de difusión externa e interna en los ensayos catalíticos

Las velocidades de las reacciones catalíticas pueden estar limitadas por la difusión externa e interna. La velocidad de reacción en ausencia de dichas resistencias, se denomina cinética intrínseca [38]. La ausencia de estos efectos ha sido analizada en los ensayos realizados para verificar que la reacción química es la resistencia controlante y así poder determinar correctamente la cinética intrínseca.

A.3.1 Difusión externa

La difusión de los reactivos o productos entre el seno del fluido y la superficie externa del catalizador se denomina difusión externa. Dicha resistencia puede ser eliminada incrementando la velocidad de paso del fluido, o usando partículas muy pequeñas [95]. El caso más desfavorable (y el que ha sido evaluado) es, por tanto, a baja velocidad del gas y mayor tamaño de partículas. Se han cogido los ensayos más desfavorables (6, 12 y 18 del grupo 1) que son los ensayos realizados a menor velocidad espacial (608 h^{-1}).

Para evaluar la influencia de la difusión externa se utiliza el criterio de Mears. Dicho criterio establece la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de difusión externa (ecuación A.3.1). Si esta relación es menor de 0,15, se puede suponer que la resistencia a la difusión externa es despreciable, es decir, la concentración en el seno del fluido sería exactamente igual a la existente en la superficie externa del catalizador.

$$C_{\text{Mears}} = \frac{-r'_{\text{obs}} \cdot \rho_b \cdot d_p \cdot n_A}{2 \cdot k_c \cdot C_{\text{Ab}}} \quad \text{Ecuación A.3.1}$$

donde r'_{obs} es la velocidad de reacción observada, ρ_b es la densidad del lecho catalítico, d_p es el diámetro del pellets del catalizador, n_A es el orden de reacción respecto al reactivo A, k_c es el coeficiente de transferencia de masa y C_{Ab} es la concentración del reactivo A en el seno del fluido.

Los datos de partida son los que aparecen en la Tabla A.3.1, correspondientes a los ensayos 6, 12 y 18 del grupo 1 (Tabla 22). Los caudales a la salida de cada uno de los productos se han obtenido mediante el procedimiento explicado en detalle en el apartado 5.3.

Tabla A.3.1.- Caudales a la salida obtenidos con el equipo cromatográfico.

Ensayo	T(K)	Caudales a la salida (ml/min) medido en CN							
		CO	H ₂	N ₂	MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	12,35	12,58	6,00	1,15	0,93	0,10	0,59	1,86
12	573	9,34	10,90	6,00	1,03	1,10	0,16	1,00	2,76
18	583	7,16	8,96	6,00	0,92	1,17	0,28	1,52	3,76

A partir de aquí, se calcularán cada uno de los parámetros que aparecen en la ecuación A.3.1 para poder determinar si la difusión externa se puede o no considerar despreciable en estos ensayos. La velocidad de reacción observada se determina como el flujo molar del componente *i* a la salida del reactor (F_i^{out}) entre la masa de catalizador (m_{cat}) a partir de la ecuación A.3.2.

$$r_{obs} = \frac{F_i^{out}}{m_{cat}} \quad \text{Ecuación A.3.2}$$

Para calcular la velocidad de reacción observada de los principales productos de la reacción, se realiza el cambio de unidades desde ml/min hasta kmol/s y se divide el resultado entre la masa de catalizador (5 gramos) dando como resultados los valores que se observan en la Tabla A.3.2.

Tabla A.3.2.- Valores de las velocidades observadas.

Ensayo	T(K)	robs (kmol/s·kg _{cat})				
		MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	1,71E-07	1,38E-07	1,41E-08	8,76E-08	2,77E-07
12	573	1,53E-07	1,63E-07	2,40E-08	1,49E-07	4,11E-07
18	583	1,38E-07	1,74E-07	4,09E-08	2,25E-07	5,60E-07

El valor de la densidad del lecho catalítico (ρ_b) se determina como la masa de catalizador entre el volumen del lecho mediante la ecuación A.3.3. La masa de catalizador utilizada es 5 gramos, el radio del reactor es 0,415 cm y la longitud del lecho 10 cm.

$$\rho_b = \frac{m_{cat}}{V_{lecho}} = \frac{m_{cat}}{\pi \cdot R^2 \cdot L} = 924 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{Ecuación A.3.3}$$

El tamaño de catalizador (d_p) considerado para los cálculos es 0,5 mm. El tamaño de catalizador utilizado para los ensayos fue de 0,3-0,5 mm, por lo que se eligió el tamaño de 0,5 mm por ser el caso más desfavorable.

Los reactivos (H₂ y CO) se alimentan en la misma concentración y los dos reactivos se consumen aproximadamente con la misma velocidad. Por tanto, el reactivo A en el criterio de Mears se ha definido como un pseudo-reactivo, cuya concentración es idéntica a las concentraciones de H₂ y CO. En este caso, la velocidad de reacción puede simplificarse a una velocidad de reacción de orden n_A con un único reactivo [18] (ecuación A.3.4). Está claro que estos órdenes de reacción serán válidos si se confirma que no existen limitaciones de transferencia de masa.

$$-r'_{\text{obs}} = k' \cdot C_{\text{H}_2}^{n_{\text{H}_2}} \cdot C_{\text{CO}}^{n_{\text{CO}}} = k' C_A^{n_{\text{H}_2}} C_A^{n_{\text{CO}}} = k' C_A^{n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}}} = k' C_A^{n_A} \quad \text{Ecuación A.3.4}$$

C_{Ab} de la ecuación A.3.1 es la concentración del reactivo A en el seno del fluido. La C_{Ab} se ha obtenido mediante la ecuación A.3.5.

$$C_{\text{Ab}} = \frac{y_A \cdot P}{R \cdot T} \quad \text{Ecuación A.3.5}$$

donde y_A es la fracción molar del pseudo-reactivo A, P es la presión total, R es la constante universal de los gases y T la temperatura. Como se conoce los caudales (mol/h) de los compuestos a la salida, se puede determinar fácilmente las fracciones molares. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A.3.3.

Tabla A.3.3.- Determinación de la concentración del pseudo-reactivo A en el seno del fluido.

Ensayo	T(K)	Fracciones molares a la salida			C _{Ab} (mol/L)
		CO	H ₂	Promedio	
6	563	0,35	0,35	0,35	0,68
12	573	0,29	0,34	0,31	0,60
18	583	0,24	0,30	0,27	0,51

k_c de la ecuación A.3.1 es el coeficiente de transferencia de masa que se determina mediante la ecuación A.3.6.

$$k_c = \frac{\text{Sh} \cdot D_{\alpha\beta}}{d_p} \quad \text{Ecuación A.3.6}$$

Para el cálculo de k_c es necesario determinar el coeficiente adimensional de Sherwood (Sh) mediante la ecuación A.3.7, el cual depende a su vez de otros números adimensionales como son los números de Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) que se determinan mediante las ecuaciones A.3.8 y A.3.9.

$$Sh = 2 + 0.6 \cdot Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

Ecuación A.3.7

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu}$$

Ecuación A.3.8

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{\alpha\beta}}$$

Ecuación A.3.9

Para la determinación de estos parámetros adimensionales necesitamos conocer valores de otros parámetros como son: las fracciones molares de todos los compuestos a la salida, la densidad, la viscosidad, velocidad del flujo, etc. A continuación, se muestran los valores de dichas variables intermedias:

Tabla A.3.4.- Fracciones molares a la salida

Ensayo	T(K)	Fracciones molares a la salida							
		CO	H ₂	N ₂	MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	0,35	0,35	0,17	0,03	0,03	0,00	0,02	0,05
12	573	0,29	0,34	0,19	0,03	0,03	0,00	0,03	0,09
18	583	0,24	0,30	0,20	0,03	0,04	0,01	0,05	0,13

La densidad y la viscosidad de cada uno de los compuestos se determinaron online en la página "<http://www.globalspec.com/calculators>". Las densidades y viscosidades promedios, se determinan multiplicando la fracción molar de cada uno de ellos por su densidad o viscosidad, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla A.3.5 y Tabla A.3.6.

Tabla A.3.5.- Densidad de los compuestos y densidad promedio de la mezcla

Ensayo	T(K)	Densidad (kg/m ³)								Promedio
		CO	H ₂	N ₂	MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂	
6	563	55,04	3,93	55,04	62,21	89,43	116,64	31,11	85,54	35,45
12	573	54,08	3,86	54,08	61,13	87,87	114,61	30,56	84,05	35,18
18	583	53,15	3,80	53,15	60,09	86,37	112,64	30,03	82,61	36,76

Tabla A.3.6.- Viscosidad de los compuestos y viscosidad promedio de la mezcla

Ensayo	T(K)	Viscosidad dinámica (kg/ms)								Promedio
		CO	H ₂	N ₂	MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂	
6	563	2,8E-05	1,3E-05	2,8E-05	2,3E-04	3,2E-04	2,0E-03	1,8E-05	2,6E-05	4,2E-05
12	573	2,8E-05	1,4E-05	2,8E-05	2,3E-04	3,2E-04	2,0E-03	1,9E-05	2,7E-05	4,9E-05
18	583	2,9E-05	1,4E-05	2,9E-05	2,3E-04	3,2E-04	2,0E-03	1,9E-05	2,7E-05	5,9E-05

Para el cálculo del número de Reynolds es necesario conocer la velocidad del fluido. Se alimentan 44 ml/min y el diámetro del reactor es 0,0083 m por lo tanto, la velocidad sería de 0,0135 m/s.

$D_{\alpha\beta}$ es el coeficiente de difusión de un componente α en el gas β . El gas β que rodea a los distintos componentes α es una mezcla multicomponente. Por lo que, para simplificar los cálculos, el coeficiente de difusión de un componente dado, se aproxima como el coeficiente de difusión en una atmósfera de nitrógeno [53]. La difusión en CO será muy similar a la difusión en nitrógeno debido a que tanto su peso molecular como los parámetros que aparecen en la ecuación A.3.7 son similares.

En cuanto a la difusión de los distintos componentes en H₂ será diferente a la difusión en N₂ (que es lo que se ha asumido) pero se estará en el lado de la seguridad debido a que la difusión en N₂ proporciona un valor inferior a la difusión en H₂, por lo tanto, k_c sería más pequeña y el C_{Mears} más grande. Para la determinación de dicho coeficiente se utiliza la ecuación A.3.10 [53].

$$D_{\alpha\beta} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) = 0.0018583 \sqrt{T(\text{K})^3 \cdot \left(\frac{1}{M_\alpha \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} + \frac{1}{M_\beta \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \right)} \cdot \frac{1}{P(\text{atm}) \cdot \sigma_{\alpha\beta} (\text{Å}^2) \cdot \Omega_D} \quad \text{Ecuación A.3.10}$$

Para la determinación del coeficiente de difusión mediante la ecuación A.3.10, es necesario calcular ciertos parámetros: M_α es el peso molecular del componente α , M_β es el peso molecular del componente β (en este caso se ha considerado el N₂), σ_i y ϵ_i/k son parámetros de la función de potencial de Lennard-Jones tabulados [96]. Para determinar $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\epsilon_{\alpha\beta}/k$ se utilizan las ecuaciones A.3.11 y A.3.12 respectivamente. Los valores de todos estos parámetros se muestran en la Tabla A.3.7.

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_\alpha + \sigma_\beta}{2} \quad \text{Ecuación A.3.11}$$

$$\frac{\epsilon_{\alpha\beta}}{k} = \left(\frac{\epsilon_\alpha}{k} \right)^{0.5} \cdot \left(\frac{\epsilon_\beta}{k} \right)^{0.5} \quad \text{Ecuación A.3.12}$$

Tabla A.3.7.- Parámetros para la determinación de la difusividad

	CO	H ₂	N ₂	MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
M _α	28	2	28	32	46	60	16	44
σ _α	3,76	2,87	3,70	3,63	4,53	4,55	3,76	3,94
ε/k	110	38	100	482	363	577	149	195
σ _{αβ}	3,73	3,29	3,70	3,66	4,12	4,12	3,73	3,82
ε _{αβ} /k	104,78	61,58	99,80	219,28	190,23	239,91	121,78	139,50

Una vez obtenidos dichos parámetros, se calculan los valores del parámetro colisión integral (Ω_D) mediante la ecuación A.3.13. Con todos estos valores, se puede determinar el coeficiente de difusión de un componente α en el gas β ($D_{\alpha\beta}$) mediante la ecuación A.3.10. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A.3.8.

$$\Omega_D = \frac{1,06}{\left(\frac{k \cdot T}{\varepsilon_{\alpha\beta}}\right)^{0,15}} + \frac{0,19}{\exp\left(0,47 \cdot \left(\frac{k \cdot T}{\varepsilon_{\alpha\beta}}\right)\right)} + \frac{1,04}{\exp\left(1,53 \cdot \left(\frac{k \cdot T}{\varepsilon_{\alpha\beta}}\right)\right)} + \frac{1,76}{\exp\left(3,89 \cdot \left(\frac{k \cdot T}{\varepsilon_{\alpha\beta}}\right)\right)} \quad \text{Ecuación A.3.13}$$

Tabla A.3.8.- Determinación del coeficiente de difusión

Ensayo	T(K)	Coeficiente de difusión (m ² /s)				
		MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	5,36E-07	4,09E-07	3,64E-07	7,25E-07	5,17E-07
12	573	5,53E-07	4,22E-07	3,76E-07	7,47E-07	5,33E-07
18	583	5,70E-07	4,35E-07	3,87E-07	7,70E-07	5,49E-07

A continuación, se calculan los números adimensionales Re y Sc mediante las ecuaciones A.3.8 y A.3.9. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla A.3.9.

Tabla A.3.9.- Determinación de los números adimensionales Re y Sc

Ensayo	T(K)	Re	Sc				
			MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	105,98	1,98	2,59	2,92	1,46	2,05
12	573	93,54	2,17	2,85	3,20	1,61	2,26
18	583	81,71	2,41	3,16	3,55	1,79	2,51

Una vez determinados los números adimensionales Re y Sc , se puede calcular el valor del Sh mediante la ecuación A.3.7. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A.3.10.

Tabla A.3.10.- Determinación del número adimensional Sh

Ensayo	T(K)	Sh				
		MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	22,99	29,48	32,93	17,51	23,75
12	573	22,34	28,63	31,96	17,05	23,10
18	583	21,72	27,83	31,03	16,61	22,48

A continuación, se determina el valor de kc con la ecuación A.3.6. Los resultados se muestran en la Tabla A.3.11.

Tabla A.3.11.- Determinación del coeficiente de transferencia de materia (kc)

Ensayo	T(K)	kc (m/s)				
		MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	0,02464	0,02414	0,02395	0,02540	0,02457
12	573	0,02471	0,02419	0,02400	0,02549	0,02463
18	583	0,02478	0,02424	0,02405	0,02558	0,02470

Finalmente, ya se pueden obtener los valores de C_{Mears} (Tabla A.3.12) mediante la ecuación A.3.1. Como se puede observar, los valores mayores son del orden de $1 \cdot 10^{-5}$ en el caso más desfavorable, que está bastante alejado de 0,15, por lo que se confirma que no hay resistencia a la difusión externa con el tamaño de partícula utilizado.

Tabla A.3.12.- Determinación de C_{Mears}

Ensayo	T(K)	C_{Mears}				
		MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	5,60E-06	4,39E-06	6,76E-07	6,95E-07	7,69E-06
12	573	5,99E-06	6,22E-06	1,37E-06	1,41E-06	1,37E-05
18	583	6,48E-06	7,96E-06	2,82E-06	2,56E-06	2,23E-05

A.3.2 Difusión interna

Para evaluar la influencia de la difusión interna se utilizó el criterio de Weisz-Prater (C_{WP}). Si $C_{WP} \ll 1$, la resistencia a la difusión interna es despreciable mientras que si $C_{WP} \gg 1$, la difusión interna controla severamente [53].

$$C_{WP} = \frac{-r'_{obs} \cdot \rho_c \cdot r^2}{D_e \cdot C_{As}} \quad \text{Ecuación A.3.14}$$

donde r'_{obs} es la velocidad de reacción observada, ρ_c es la densidad del catalizador, r es el radio de la partícula de catalizador, D_e es la difusividad efectiva en los poros del catalizador, C_{As} es la concentración del pseudo-reactivo A en la superficie de la partícula de catalizador.

En el caso en estudio ρ_c tiene un valor de $1333,3 \text{ kg/m}^3$ y r es $0,00025 \text{ m}$.

C_{As} es la concentración del pseudo-reactivo A en la superficie de la partícula de catalizador. Como anteriormente se demostró que no hay resistencia a la difusión externa, entonces se considera que $C_{As} = C_{Ab}$.

D_e es la difusividad efectiva (D_e) en los poros del catalizador y se determina mediante la ecuación A.3.15.

$$D_e = \frac{D_{\alpha\beta e} \cdot \theta}{\tau} \quad \text{Ecuación A.3.15}$$

donde $D_{\alpha\beta e}$ es la difusión del componente α a través de los poros del catalizador rellenos con el componente β (ecuación A.3.16), θ es la porosidad del pellet, τ es la tortuosidad. En ausencia de otros valores, para una estimación inicial se propone utilizar los valores: $\theta = 0,5$ y $\tau = 4$ [38].

$$D_{\alpha\beta e} = \left[\frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{\alpha\beta}} \right]^{-1} \quad \text{Ecuación A.3.16}$$

donde D_K es la difusión de Knudsen.

La difusión de Knudsen se calcula mediante la ecuación A.3.17 [53].

$$D_K \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) = 3,068 \cdot R_{\text{poro}} (\text{m}) \cdot \sqrt{\frac{T(\text{K})}{M \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right)}} \quad \text{Ecuación A.3.17}$$

Teniendo en cuenta que el R_{poro} del catalizador estudiado es $3 \cdot 10^{-8}$ m y M es el peso molecular en kg/mol, se determinan los valores de las difusividades de Knudsen mediante la ecuación A.3.17 (Tabla A.3.13).

Tabla A.3.13.- Valores de la difusión de Knudsen

Ensayo	T(K)	D_K (m ² /s)				
		MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	1,22E-05	1,02E-05	8,92E-06	1,73E-05	1,04E-05
12	573	1,23E-05	1,03E-05	8,99E-06	1,74E-05	1,05E-05
18	583	1,24E-05	1,04E-05	9,07E-06	1,76E-05	1,06E-05

Teniendo en cuenta los valores de la difusión de Knudsen (Tabla A.3.13) y los valores de la $D_{\alpha\beta}$ (Tabla A.3.8), se obtienen los valores de la difusividad efectiva mediante la ecuación A.3.15 (Tabla A.3.14).

Tabla A.3.14.- Valores de la difusividad efectiva

Ensayo	T(K)	D_e (m ² /s)				
		MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	6,42E-08	4,92E-08	4,37E-08	8,70E-08	6,16E-08
12	573	6,62E-08	5,07E-08	4,51E-08	8,96E-08	6,34E-08
18	583	6,82E-08	5,22E-08	4,64E-08	9,22E-08	6,53E-08

Finalmente, se determina el valor de C_{WP} (Tabla A.3.15) el cual es bastante inferior a 1, lo que indica que la resistencia a la difusión interna es insignificante.

Tabla A.3.15.- Valores de C_{WP}

Ensayo	T(K)	C_{WP}				
		MetOH	EtOH	PrOH	CH ₄	CO ₂
6	563	3,24E-04	3,42E-04	3,95E-05	1,23E-04	5,48E-04
12	573	3,14E-04	4,39E-04	7,25E-05	2,26E-04	8,84E-04
18	583	3,18E-04	5,26E-04	1,39E-04	3,86E-04	1,35E-03

Anexo 4: Código en Matlab® para la regresión de los parámetros cinéticos

El código programado en Matlab consiste en un script llamado “Reactor” y dos funciones llamadas “síntesis_etanol” y “FObjetivo”. El script “Reactor”, donde se definen los valores iniciales de los parámetros cinéticos (param0) a partir de los cuales se empieza a iterar, llama a la función fminsearch para minimizar la función objetivo (Ecuación 26) mediante el algoritmo simplex de Nelder-Mead. La función objetivo se define en el archivo “FObjetivo”, que a su vez llama a la función “síntesis_etanol” que integra las ecuaciones diferenciales de balance en el reactor para obtener los caudales predichos por el modelo en base a los actuales valores de los parámetros cinéticos. También se muestra el código usado para el cálculo de los intervalos de confianza.

A.4.1. Script Reactor

El script “Reactor” es el siguiente:

```
%Términos preexponenciales iniciales obtenidos con el método simplificado en
mol/g·h
A=[13.32 10388736.00 36.00 3556263.60 42679.44]
% conversión de los términos preexponenciales a orden unidad
A1=A(1)/10; A2=A(2)/10000000; A3=A(3)/10; A4=A(4)/1000000; A5=A(5)/10000
% matriz Ainic con los factores preexponenciales de orden unidad
Ainic=[A1 A2 A3 A4 A5];
% Energías de activación iniciales kJ/mol
E=[79 114.5 80 152 100];
% conversión de las energías de activación a orden unidad
Einic=E./100;
% órdenes de reacción y parámetro kx de la reacción WGS
n=[1.70 0.53 0.52 0.06 0.56 1.31 0.14 0.74 1.35 0.89 1];
% vector param0 que incluye todos los valores cinéticos iniciales
param0=[Ainic Einic n];
% opciones para el comando fminsearch
options=optimset('MaxFunEvals', 10000, 'MaxIter', 10000, 'Display', 'iter');
% el comando fminsearch encuentra el mínimo de la función objetivo partiendo de una
estimación inicial (param0) y devuelve unos valores (paramcalc) con los que se cumple
el mínimo de la función objetivo mediante el algoritmo simplex de Nelder-Mead
explicado anteriormente (anexo 2)).
paramcalc=fminsearch(@FObjetivo, param0, options);
```

A.4.2. Función objetivo

% Con los paramcalc calculados con fminsearch o inicialmente con los parámetros iniciales (param0) se calcula el error definido posteriormente.

```
function error = FObjetivo (paramcalc)
```

% Se cargan los datos experimentalmente obtenidos: (1) inputs es una matriz compuesta por los siguientes datos experimentales [T(°C) P(bar) CO mol/h a la entrada H₂ mol/h a la entrada MetOH mol/h a la entrada] (2) mcat es la masa del catalizador en gramos (3) outputs es otra matriz compuesta por los caudales experimentales en mol/h de los compuestos a la salida [CO H₂ MetOH CH₄ H₂O EtOH PrOH CO₂] (4) coef es la matriz de coeficientes estequiométricos siendo las filas cada una de las reacciones y las columnas los compuestos en el mismo orden antes indicado.

% m, numero de experimentos, k componentes.

```
load DATOSINICIALES
```

% Se cargan los valores de las varianzas de cada variable dependiente calculadas experimentalmente

```
load VARIANZAS
```

```
[m,k]=size(outputs);
```

% out_model son los valores calculados por el modelo a la salida del reactor de todos los componentes. Inicialmente esta matriz se define como una matriz del tamaño de outputs con todos los componentes cero.

```
out_model=zeros(m,k);
```

% er inicialmente al igual que out_model se define como una matriz del tamaño de outputs con todos los componentes cero.

```
er=zeros(m,k);
```

```
for i=1:m
```

% Se define la variable temperatura como todos los valores de la primera columna de la matriz inputs

```
T=inputs(i,1);
```

% Se define la variable presión como todos los valores de la segunda columna de la matriz inputs

```
P=inputs(i,2);
```

% inic es la matriz de todos los caudales iniciales. Inicialmente tendrá una fila de ceros de k componentes

```
inic=zeros(1,k);
```

% inic será de cada fila i (cada experimento) de la matriz inputs, los valores de las columnas 3 a la 5 que coinciden con los caudales a la entrada en mol/h de CO, H₂ y MetOH.

```
inic(1:3)=inputs(i,3:5);
```

% el ode15s hace la derivada de la función síntesis_etanol desde la masa de catalizador 0 a mcat tomando como valores de x iniciales los valores de inic, las variables T y P, los paramcalc y los coef.

```
[w,x]=ode15s(@sintesis_etanol,[0 mcat],inic,[],T,P,paramcalc,coef);
```

% los valores out_model son los caudales molares (mol/h) de salida del reactor para cada experimento, es decir, los valores de x cuando w=mcat.

```
out_model(i,:)=x(end,:);
```

% Se calculan los residuos de cada uno de los compuestos y se asignan las varianzas de cada variable dependiente calculadas experimentalmente:

```
residuo1=(outputs(:,1)-out_model(:,1))
```

```
varianza1=varianzas(1,1)
```

```
residuo2=(outputs(:,2)-out_model(:,2))
```

```
varianza2=varianzas(1,2)
```

```
residuo3=(outputs(:,3)-out_model(:,3))
```

```
varianza3=varianzas(1,3)
```

```
residuo4=(outputs(:,4)-out_model(:,4))
```

```
varianza4=varianzas(1,4)
```

```
residuo5=(outputs(:,5)-out_model(:,5))
```

```
varianza5=varianzas(1,5)
```

```
residuo6=(outputs(:,6)-out_model(:,6))
```

```
varianza6=varianzas(1,6)
```

```
residuo7=(outputs(:,7)-out_model(:,7))
```

```
varianza7=varianzas(1,7)
```

```
residuo8=(outputs(:,8)-out_model(:,8))
```

```
varianza8=varianzas(1,8)
```

% Se define la función del error en función de los residuos:

```
er1=(1/varianza1)*(residuo1.^2)
```

```
er2=(1/varianza2)*(residuo2.^2)
```

```
er3=(1/varianza3)*(residuo3.^2)
```

```
er4=(1/varianza4)*(residuo4.^2)
```

```
er5=(1/varianza5)*(residuo5.^2)
```

```
er6=(1/varianza6)*(residuo6.^2)
```

```
er7=(1/varianza7)*(residuo7.^2)
```

```
er8=(1/varianza8)*(residuo8.^2)
```

```
er=[er1 er2 er3 er4 er5 er6 er7 er8]
```

End

% Cálculo de la Función objetivo: suma de la diferencia de cuadrados entre los caudales molares determinados por el modelo y los caudales molares obtenidos experimentalmente para cada experimento y para cada compuesto.

```
error=sum(sum(er));
```

% Dibujamos los ajustes utilizando la función subplot.

```
figure(1)
```

% Se va borrando la figura anterior para evitar la acumulación de puntos en una misma figura, es decir, en cada iteración aparecen los puntos de la misma.

```
delete(figure(1))
```

```
subplot(4,2,1)
```

```
hold on
```

```
a=max(max(outputs(:,1)),max(out_model(:,1)));
```

```
h=[0 a];
```

```
scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
```

```
plot (h,h, '-b');
```

```
xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)');
```

```
axis([0 a 0 a])
```

```
title('CO')
```

```
hold off
```

```
subplot(4,2,2)
```

```
hold on
```

```
a=max(max(outputs(:,2)),max(out_model(:,2)));
```

```
h=[0 a];
```

```
scatter(outputs(:,2),out_model(:,2));
```

```
plot (h,h, '-b');
```

```
xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
```

```
axis([0 a 0 a])
```

```
title('H2')
```

```
hold off
```

```
subplot(4,2,3)
```

```
hold on
```

```
a=max(max(outputs(:,3)),max(out_model(:,3)));
```

```
h=[0 a];
```

```
scatter(outputs(:,3),out_model(:,3));
```

```
plot (h,h, '-b');
```

```
xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
```

```
axis([0 a 0 a])
```

```

title('METOH')
hold off
subplot(4,2,4)
hold on
a=max(max(outputs(:,4)),max(out_model(:,4)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,4),out_model(:,4));
plot (h,h, '-b');
xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
axis([0 a 0 a])
title('CH4')
hold off

subplot(4,2,5)
hold on
a=max(max(outputs(:,6)),max(out_model(:,6)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,6),out_model(:,6));
plot (h,h, '-b'); xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
axis([0 a 0 a])
title('ETOH')
hold off

% figure(2)
% subplot(3,2,1)
subplot(4,2,6)
hold on
a=max(max(outputs(:,7)),max(out_model(:,7)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,7),out_model(:,7));
plot (h,h, '-b'); xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
axis([0 a 0 a])
title('PROH')
hold off

% subplot(3,2,2)
subplot(4,2,7)
hold on
a=max(max(outputs(:,8)),max(out_model(:,8)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,8),out_model(:,8));

```

```

plot (h,h, '-b');xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
axis([0 a 0 a])
title('CO2')
hold off

```

```

subplot(4,2,8)
hold on
a=max(max(outputs(:,5)),max(out_model(:,5)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,5),out_model(:,5));
plot (h,h, '-b'); xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
axis([0 a 0 a])
title('H2O')
hold off

```

```

pause(0.5);

```

A.4.3. Función síntesis_etanol

% La función deriv es una función de w y x la cual se deriva para determinar los caudales molares a la salida del reactor (mol/h) que minimiza el error.

```

function deriv= sintesis_etanol (w,x,T,P,paramcalc,coef)

```

```

% Vector de los parámetros preexponenciales calculados

```

```

A=paramcalc(1:5);

```

```

% Vector de energías de activación calculadas

```

```

E=paramcalc(6:10);

```

```

%Vector de órdenes de reacción calculados

```

```

n=paramcalc(11:21);

```

```

% Constante universal de los gases kJ/mol K

```

```

R=8.314/1000

```

```

% Variable intermedia a (kJ/mol)

```

```

a=R*T

```

% Bucle “for” para evitar que x (valores de los caudales molares) tome valores negativos ya que no tiene sentido que haya caudales molares negativos. En el caso de que en la iteración x tome algún valor negativo, que sean ceros.

```

for i=1:8

```

```

    if x(i)<0 %

```

```

        x(i)=0;

```

```

    end

```

end

% Cálculo de las fracciones molares

$y=x/\text{sum}(x)$;

% Cálculo de las presiones parciales en bar

$p=P*y$;

% Variables auxiliares

$p_{CO}=p(1)$;

$p_{H2}=p(2)$;

$p_{MetOH}=p(3)$;

$p_{H2O}=p(5)$;

$p_{EtOH}=p(6)$;

$p_{CO2}=p(8)$;

% Esquema de reacción considerado

% (1) $CO + 2H_2 \rightarrow MetOH$

% (2) $MetOH + H_2 \rightarrow Metano + H_2O$

% (3) $MetOH + CO + 2H_2 \rightarrow EtOH + H_2O$

% (4) $EtOH + CO + 2H_2 \rightarrow PrOH + H_2O$

% (5) $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

% Velocidades de reacción brutas en mol/h·kg_cat considerando la WGS elemental reversible y modelo tipo power-law

$\text{incGWS}=(-8514+7.71*T)^{4.184}$;

$KWS=\exp(-\text{incGWS}/(R*1000*T))$;

$r(1)=10*A(1)*\exp(-100*E(1)/a)*(p_{CO}^n(1))*(p_{H2}^n(2))$;

$r(2)=(10000000*A(2)*\exp(-100*E(2)/a))*(p_{MetOH}^n(3))*(p_{H2}^n(4))$;

$r(3)=10*A(3)*\exp(-100*E(3)/a)*(p_{MetOH}^n(5))*(p_{CO}^n(6))*(p_{H2}^n(7))$;

$r(4)=1000000*A(4)*\exp(-100*E(4)/a)*(p_{EtOH}^n(8))*(p_{CO}^n(9))*(p_{H2}^n(10))$;

$r(5)=10000*A(5)*\exp(-100*E(5)/a)*((p_{CO}^1)*(p_{H2O}^1)-$
 $(n(11)/KWS)*((p_{CO2}^1)*(p_{H2}^1)))$;

% Ecuaciones diferenciales

$\text{deriv}=\text{coef}'*r'$; %Velocidades netas de reacción

A.4.3.1. Determinación de los intervalos de confianza

El siguiente código se introduciría en el Script “Reactor” para la determinación de los intervalos de confianza

% Determinación de la matriz jacobiana con lsqnonlin

```
[paramcalc,resnorm,residual,exitflag,output,lambda,jacobian] =
lsqnonlin(@FObjetivo2,param0,[],[],options)
J=jacobian
Jtraspuesta=J'
```

% Determinación de la matriz hessiana mediante la aproximación de Gauss-Newton

```
hessian=2*(Jtraspuesta*J)
```

% Determinación de la matriz de varianzas-covarianzas de los errores

```
V=(1/2).*full(inv(hessian))
```

% Determinación de la t-student con $\alpha/2=0,025$ y Ndf>20

```
t=2
```

% Determinación de los valores superiores e inferiores del intervalo de confianza:

```
T=diag(V)
```

```
C=t*sqrt(T)
```

```
ciup=paramcalc+C'
```

```
cidown=paramcalc-C'
```

Debe aclararse que para poder usar lsqnonlin la función objetivo se define ahora de manera que devuelva un vector de errores asociado a cada variable dependiente:

```
function er = FObjetivo2 (paramcalc)
```

siendo:

```
er=[er1 er2 er3 er4 er5 er6 er7 er8]
```

9. NOMENCLATURA

- ADM: Catalizador de sulfuro de molibdeno dopado con álcalis
- a_i : Actividad de una sustancia i
- A_i : Factores pre-exponenciales (kmol/kg·s) y área de los compuestos
- ButOH: butanol
- C: Número de compuestos u orden de reacción
- C_{MET} : Concentración molar de metanol en la alimentación (%)
- D_i : Diámetro interno (mm)
- E_{a_i} : Energías de activación (kmol/kg)
- e_j : Vector de residuos para una observación j
- EtOH: etanol
- F_{atm} : Distribución de átomos-gramos de C
- f_i : Fugacidad de una sustancia i
- FID: Detector de ionización de llamas
- F_{ij} : Caudal molar (mol/min) del componente i a la salida del reactor para el experimento j
- FR_i : Factor de respuesta de un compuesto i
- F_{CO}^{in} y F_{CO}^{out} : Caudales molares (mol/min) de CO a la entrada y salida del reactor
- F_{total} : Caudal molar total (mol/min) de todos los compuestos
- GHSV: Velocidad espacial (h^{-1})
- H: Hessiano o orden de reacción
- HPLC: High-performance liquid chromatography
- J: Matriz jacobiana
- K_{ws} : Constante de equilibrio de la reacción de desplazamiento del gas de agua
- k_ϕ : Cociente de fugacidades
- L: Longitud (mm)
- $M(\theta)$: Matriz de momentos de los residuos
- MetOH: metanol
- MSR: Metodología de superficie de respuesta
- MWCNT: nanotubos de carbono de pared múltiple
- N: Número de experimentos
- Ndf: Grados de libertad
- N_i : Número de Carbonos de un determinado compuesto i
- n_i : Órdenes de reacción
- $n^{\circ}C$: número de átomos de C
- P: Presión total
- P_i : Presión parcial de una determinada sustancia i
- PM_i : Peso molecular de un compuesto i
- Pr_i : Productividad al producto i ($g_i/kg_{cat}\cdot h$)
- PrOH: propanol

- Q_i : Caudal (ml/min) para el compuesto i
- R : Constante de los gases ideales $8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ o matriz de correlación de Pearson
- r_i : velocidad global de reacción del compuesto i (kmol/kg·s)
- S_i : Selectividad a un producto i (%)
- S_i : Selectividad al producto i (%)
- T : Temperatura
- t : Valor de la t-student
- TCD: Detector de conductividad térmica
- $V_{y,j}$: matriz de covarianza para las distintas salidas (y) en la observación j
- V_θ : Matriz de varianza-covarianza de los parámetros
- W/F : Relación entre masa de catalizador y caudal molar total a la salida
- W : Masa de catalizador (g)
- X : Variables independientes
- X_{CO} : Conversión de monóxido de carbono (%)
- y : Variable respuesta o variable dependiente
- y_i : Fracción molar del componente i (%)
- Y_i : Rendimiento a un determinado producto (%)
- ΔG_{ws}^0 : Incremento de energía libre de gibbs de la reacción de desplazamiento del gas de agua

Letras griegas, superíndices y subíndices

- α : Nivel de significación del contraste de hipótesis
- σ_i Desviación estándar de la variable dependiente
- θ : Vector de parámetros del modelo cinético
- Φ : Función objetivo
- $\hat{}$: Variable predicha por el modelo
- i : componente
- j : ensayo

10. BIBLIOGRAFÍA

[1] Jie He and Wen-nan Zhang, "Research on ethanol synthesis from syngas", Journal of Zhejiang University Science A, vol. 9, nº 5, 2008, pp. 714-719.

[2] Sharif Zaman and Kevin J. Smith "A Review of Molybdenum Catalysts for Synthesis Gas Conversion to Alcohols: Catalysts, Mechanisms and Kinetics" Catalysis Reviews: Science and Engineering, vol. 54, nº 1, 2012, pp. 41-132.

[3] Grupo de Bioenergía <http://grupo.us.es/bioenergia/index.php/es/> Universidad de Sevilla.

[4] G. Prieto et al, "Methods for obtaining a multimetallic sulfurous catalyst and use thereof in a method for producing higher alcohol by catalytic conversion of synthesis gas", Patent nº US 2012/0202898 A1, 2012.

[5] Carmen Reyes "Estudio Técnico-Económico y Análisis de Ciclo de Vida de la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica por la vía termoquímica", PhD Tesis, Universidad de Sevilla, 2015.

[6] Renewables 2015. Global status report, <http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/>, acceso abril 2016.

[7] Biofuels Barometer 2014. EurObserv'ER, <http://www.eurobserv-er.org/biofuels-barometer-2015/>, acceso abril 2016.

[8] R.E.H. Sims et al, "An overview of second generation biofuel technologies", Bioresource Technology, vol. 101, 2010, pp. 1570-1580.

[9] <http://www.betarenewables.com/press-release-detail/3/biochemtex-and-beta-renewables-signed-a-contract-with-energochemica-se-for-the-construction-of-a-2nd-generation-ethanol-plant-in-the-slovak-republic>, acceso abril 2016.

[10] Ineos Bios Process Description "http://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-bio/technology/ineos-us-bio-process-description-brochure_april-2012.pdf", acceso abril 2016.

[11] Abengoa ceases production at commercial plant Hugoton, Kansas, US "<http://biofuelstp.eu/cellulosic-ethanol.html#abengoa>", acceso abril 2016.

-
- [12] <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2014/12/17/raizen-iogen-commence-cellulosic-ethanol-production-in-brazil/>, acceso abril 2016.
- [13] J.J. Spivey and A. Egbeki, "Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas", *Chemical Society Reviews*, vol. 36, 2007, pp. 1514-1528.
- [14] V. Subramani and S.K. Gangwal, "A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol", *Energy & Fuels*, vol. 22, 2008, pp. 814-839.
- [15] R. Suarez Paris et al, "Catalytic conversion of biomass-derived synthesis gas to fuels", in *Catalysis*, vol. 27, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 62-143.
- [16] Chornet E. Enerkem. "Production of ethanol from methanol". US Patent Application 2009/0221725A1.
- [17] Artículo -Energía/Transporte/Medio Ambiente Acceso Diciembre de 2016 <http://www.europarl.europa.eu/news/es/news-oom/20130719STO17435/nueva-pol%C3%ADtica-de-biocombustibles-menos-CO2-y-m%C3%A1s-seguridad-alimentaria>.
- [18] B. Kovarik and Henry Ford, "Charles Kettering and the fuel of the future", *Automotive history review*, vol 32, 1998, pp. 7-21.
- [19] La crisis energética <http://www.redalyc.org/pdf/325/32512739009.pdf>, *El Cotidiano*, núm. 157, septiembre-octubre, 2009, pp. 75-82, acceso mayo 2016.
- [20] Robert Andersson, "Catalytic conversion of syngas to higher alcohols over MoS₂-based catalysts", PhD Thesis, KTH Royal Institute of Technology, 2015.
- [21] Gallo, J. et al. "Catalytic transformations of ethanol for biorefineries". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 25, nº 12, 2014, pp. 2229–2243.
- [22] Angelici, C. et al. "Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals". *ChemSusChem*, vol. 6, nº 9, 2013, pp. 1595–1614.
- [23] Posada, J. A. et al., "Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products", *Bioresource Technology*, vol. 135, 2013, pp. 490–499.

[24] E.D. Larson et al, "Co-production of synfuels and electricity from coal + biomass with zero net carbon emissions: an Illinois case study", *Energy Procedia*, vol. 1, nº 1, 2009, pp. 4371–4378.

[25] Haro P. et al "Potential routes for thermochemical biorefineries", *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, vol. 7, 2013, pp. 551-573.

[26] Enerkem Alberta biofuels: A global game-changing facility
<http://enerkem.com/facilities/enerkem-alberta-biofuels/>, acceso mayo 2016.

[27] Haro P. et al, "Thermochemical biorefinery based on dimethyl ether as intermediate: Technoeconomic assessment", *Applied Energy*, vol. 102, 2013, pp. 950-961.

[28] Haro P. et al, "Technoeconomic assessment of lignocellulosic ethanol production via DME (dimethyl ether) hydrocarbonylation", *Energy*, vol. 44, nº 1, 2012, pp. 891-901.

[29] Smith, K. J. and Anderson R. B, "The higher alcohol synthesis over promoted Cu/ZnO catalysts" *The Canadian journal of chemical engineering*, vol. 61, 1983, pp. 40-45.

[30] Ichikawa, M. et al "Heterogeneous Catalysis Related to Energy Problems". *Proceedings of Symposium*, 1982.

[31] Hu, J. et al, "Conversion of biomass-derived syngas to alcohols and C2 oxygenates using supported Rh catalysts in a microchannel reactor", *Catal. Today*, vol. 120, nº 1, 2007, pp. 90-95.

[32] Chianelli R. R. "Fundamental studies of transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts", *Catalysis Reviews*, vol. 26, 1984, pp. 26, 361.

[33] Curtis, C. W. and Cahela, D. R. "Hydrodenitrogenation of quinoline and coal using precipitated transition-metal sulfides", *Energy Fuels*, vol. 3, nº 2, 1989, pp. 168-174.

[34] Commodity and metal prices, Investment Mine,
<http://www.infomine.com/investment/metal-prices>, acceso abril 2016.

-
- [35] Gunturu, "Higher alcohol synthesis from carbon monoxide and hydrogen: kinetic studies over MoS₂ based catalysis", PhD Thesis, West Virginia University, 1997.
- [36] Li et al "The performances of higher alcohol synthesis over nickel modified K₂CO₃/MoS₂" Catalyst Fuel Processing Technology, vol. 88, 2007, pp. 125–127.
- [37] Surisetty "Research and development of Co and Rh-promoted alkali-modified Molybdenum sulfide catalysts for higher alcohols synthesis from synthesis gas", PhD Thesis, University of Saskatchewan Saskatoon, 2010.
- [38] Santiesteban J.G., "Alcohol Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen Over MoS₂- Based Catalysts", PhD Thesis, Lehigh University, 1989.
- [39] Ranjan Kumar Sahoo, "Catalytic Synthesis of Higher Alcohols from Syngas", PhD Thesis, Lehigh University, 2015.
- [40] Julfikar Haider "MoS_x Coatings by Closed-Field Magnetron Sputtering", Encyclopedia of Tribology, 2013, pp. 2323-2333.
- [41] Li et al, "Ni/ADM: a high activity and selectivity to C₂+OH catalyst for catalytic conversion of synthesis gas to C₁-C₅ mixed alcohols", Topics in Catalysis, vol. 32, nº 3, 2005, pp. 233-239.
- [42] Xiao Kang et al "Advances in bifunctional catalysis for higher alcohol synthesis from syngas", Chinese journal of catalysis, vol. 34, 2013, pp. 116-129.
- [43] G.J. Quarderer et al "Catalytic process for producing mixed alcohols from hydrogen and carbon monoxide" Dow Chemical Company, European Patent 0119609, 1984.
- [44] N.E. Kinkade, "Process for producing alcohols from carbon monoxide and hydrogen using an alkali-molybdenum sulfide catalyst" Union Carbide, International Patent WO8503073, 1984.
- [45] C.B. Murchison et al., Proceedings of the 9th International Congress of Catalysis, vol. 2, Chemical Institute of Canada, 1988, pp. 626-633.

-
- [46] G. Bian. et al “Mixed Alcohol Synthesis from Syngas on Sulfided K–Mo-Based Catalysts: Influence of Support Acidity” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, 1998, pp. 1736-1743.
- [47] A.B. Anderson and J. Yu, “Methane conversion and Fischer—Tropsch catalysis over MoS_2 : Predictions and interpretations from molecular orbital theory”, *J. Catal.*, vol. 119, 1988, pp. 135-145.
- [48] Kinkade, N., “Process for producing alcohols from carbon monoxide and hydrogen using an alkali-molybdenum sulfide catalyst”, Patent WO 85/03073, 1985.
- [49] J. Iranmahboob et al, “Dispersion of alkali on the surface of $\text{CO-MoS}_2/\text{clay}$ catalyst: a comparison of K and Cs as a promoter for synthesis of alcohol”, *App. Catal. A*, vol. 247, 2003, pp. 207-218.
- [50] Woo et al “Alkali-Promoted MoS_2 Catalysts for Alcohol Synthesis: the Effect of Alkali Promotiom and Preparation Condition on Activity and Selectivity”, *Stud. Surf. Sci. Catal*, vol. 75, 1993, pp. 2749-2752.
- [51] Lu G et al. “Synthesis of mixed alcohols from CO_2 contained syngas on supported molybdenum sulfide catalysts”, *Appl. Catal.*, vol. 150, 1997, pp. 243-252.
- [52] Li Z. et al. “Effect of Cobalt Promoter on Co-Mo-K/C Catalysts Used for Mixed Alcohol Synthesis”, *Appl. Catal. A*, vol. 220, 2001, pp. 21–30.
- [53] Huijie Qi et al “Nickel and manganese co-modified K/ MoS_2 catalyst: high performance for higher alcohols synthesis from CO hydrogenation”, *Catal. Commun.*, vol. 4, 2003, pp. 339–342.
- [54] Li Z. et al. “Structures and Performance of Pd-Mo-K/ Al_2O_3 Catalysts Used for Mixed Alcohol Synthesis from Synthesis Gas”, *Catal. Lett.*, vol.65, 2000, pp. 43–48.
- [55] Surisetty, V.R. et al. “Effect of Rh Promoter on MWCNT Supported Alkali-Modified MoS_2 Catalysts for Higher Alcohols Synthesis from CO Hydrogenation”, *Appl. Catal. A*, vol. 381, 2010, pp. 282–288.

-
- [56] Adam Bratis, "Review of Recent Pilot Scale Cellulosic Ethanol Demonstration" National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2013.
- [57] Gunturu A.K. et al, "A Kinetic Model for the Synthesis of High-Molecular-Weight Alcohols over a Sulfided Co-K-Mo/C Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, 1998, pp. 2107-2115.
- [58] Jakob Munkholt Christensen "Catalytic synthesis of long-chained alcohols from syngas", PhD Thesis, Technical University of Denmark, 2011.
- [59] J.G. Nunan et al, "Higher Alcohol and Oxygenate Synthesis over Cesium-Doped CuZnO Catalysts", *J. Catal.*, vol. 116, 1989, pp. 195-221.
- [60] M. Xu and E. Iglesia, "Carbon–Carbon Bond Formation Pathways in CO Hydrogenation to Higher Alcohols", *J. Catal.*, vol. 188, 1999, pp. 125-131.
- [61] Park T. et al. "Kinetic Analysis of Mixed Alcohol Synthesis from Syngas over K/MoS₂ Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, 1997, pp. 5246-5257.
- [62] Venkateswara Rao Surisetty et al "Intrinsic Reaction Kinetics of Higher Alcohol Synthesis from Synthesis Gas over a Sulfided Alkali-Promoted Co-Rh-Mo Trimetallic Catalyst Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs)", *Energy Fuels*, vol. 24, 2010, pp. 4130–4137.
- [63] Quarderer et al. "Preparation of ethanol and higher alcohols from lower carbon number alcohols". United State Patent number US4825.013, 1989.
- [64] Rodrigo Suárez París et al. "Effect of methanol addition on higher alcohol synthesis over modified molybdenum sulfide catalysts" *Catalysis Communications*, vol. 67, 2015, pp. 103–107.
- [65] M. Taborga Claire et al., "Insight into reaction pathways in CO hydrogenation reactions over K/MoS₂ supported catalysts via alcohol/olefin co-feed experiments", *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, 2016, pp. 1957-1966.

[66] Eric D. Larson. "A Cost-Benefit Assessment of Gasification-Based Biorefining in the Kraft Pulp and Paper Industry, Volume 2: Detailed Biorefinery Design and Performance Simulation". Final report to US Department of energy and the American Forest & Paper Association. Contract DE-FC26-04NT42260, 2006.

[67] Phillips S, Aden A, Jechura J, Dayton D, Eggeman T. "Thermochemical ethanol via indirect gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass". Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory; 2007.

[68] S. D. Phillips. "Technoeconomic Analysis of a Lignocellulosic Biomass Indirect Gasification Process To Make Ethanol via Mixed Alcohols Synthesis", *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 46, 2007, pp. 8887-8897.

[69] Dutta A et al., "Process Design and Economics for Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Thermochemical Pathway by Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis", National Renewable Energy Laboratory 2011.

[70] M.A Portillo et al., "Effects of methanol co-feeding in ethanol synthesis from syngas using alkali-doped MoS₂ catalysts", *Fuel Processing Technology*, Fuel Processing Technology, 2015, pp. 270–274.

[71] Adam Bratis, "Review of Recent Pilot Scale Cellulosic Ethanol Demonstration" National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2013.

[72] Jamshid Iranmahbooba and Donald O. Hill "Alcohol synthesis from syngas over K₂CO₃/CoS/MoS₂ on activated carbon" *Catalysis Letters*, vol. 78, 2002, pp. 49-55.

[73] Humberto Gutierrez and Román de la Vara, "Análisis y Diseño de experimentos", 2014.

[74] Bian G-Z. et al., "Reaction stability and structure studies of sulfided K-MoO₃/γ-Al₂O₃ catalyst for the synthesis of mixed alcohols", *Appl. Catal. A*, vol. 144, 1996, pp. 79–91.

[75] Courty P. et al., "Production of methanol-higher alcohol mixtures from natural gas via syngas chemistry", *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 45, 1990, pp. 561–578.

-
- [76] Diseño de Experimentos – Diseños de Cribado Statgraphics 14/9/2006
<http://www.statgraphics.net/wp-content/uploads/2011/12/tutoriales/DDE%20-%20Disenos%20de%20Cribado.pdf>, Acceso Julio 2016.
- [77] Montgomery et al, "Engineering statistics" Wiley 1997.
- [78] Validación del modelo de regresión
http://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/6/6086/Manual_de_Econometria_5.pdf, Acceso Julio 2016
- [79] Contraste y validación de un modelo <http://www.docfoc.com/contraste-y-validaci-n-de-un-modelo-D3K9Y> Acceso Julio 2016.
- [80] Douglas C, Montgomery "Diseño y análisis de experimentos" 1991.
- [81] S.R. Samms and R.F. Savinell "Kinetic of methanol-steam reformation in an internal reforming fuel cell", Journal of power sources, vol. 112, 2002, pp. 13-29.
- [82] Nonideal Flow in Reactors
<http://authors.library.caltech.edu/25070/9/FundChemReaxEngCh8.pdf>, Acceso Julio 2016.
- [83] Bard Y. "Nonlinear parameter estimation", New York: Academic Press, 1974.
- [84] Flávia D. Marques-Marinho et al., "Construction of Analytical Curve Fit Models for Simvastatin using Ordinary and Weighted Least Squares Methods", J. Braz. Chem. Soc., vol. 24, nº 9, 2013, pp. 1469-1477.
- [85] Lagarias et al "Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions", Siam J. Optim. Society for Industrial and Applied Mathematics, vol. 9, nº. 1, 1998, pp. 112-147.
- [86] <http://biplot.usal.es/problemas/libro/5%20Contrastes.pdf> Acceso Diciembre 2016
- [87] W.A. Dietz, "Response factor for gas chromatographic analysis", J. of G.C., 1967.

[88] A.L. Villanueva Perales et al., "Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification", *Energy*, vol. 36, nº 7, 2011, pp. 4097–4108.

[89] Sheng-Wei Chiang et al., "Synthesis of Alcohols and Alkanes from CO and H₂ over MoS₂/γ-Al₂O₃ Catalyst in a Packed Bed with Continuous Flow", *Energies*, vol. 5, 2012, pp. 4147-4164.

[90] Jia Gao, "Catalysis of ethanol synthesis from syngas", PhD Thesis, Clemson University, 2010.

[91] M.A. Portillo et al., "A kinetic model for the synthesis of ethanol from syngas and methanol over an alkali-Co doped molybdenum sulfide catalyst: Model building and validation at bench scale", *Fuel Processing Technology*, vol. 151, 2016, pp. 19–30.

[92] "Hydrogen Detection with a TCD using Mixed Carrier Gas on the Agilent Micro GC", Agilent Technologies, Octubre, 2013.

[93] Guido Buzzi-Ferraris and Flavio Manenti "Kinetic models analysis", *Chemical Engineering Science*, vol. 64, 2009, pp. 1061 -1074.

[94] Jeffrey C. Lagarias et al. "Convergence properties of the Nelder-Mead Simplex method in low dimensions" *Siam J. Optim*, Vol. 9, 1, pp. 112-147, (1998).

[95] Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed.; Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, NJ, 1999.

[96] Emmerich Wilhelm and Rubin Battino, "Estimation of Lennard-Jones (6,12) Pair Potential Parameters from Gas Solubility Data" *The Journal of Chemical Physics* 55, 4012 (1971).