

# Trabajo Fin de Máster

## Ingeniería Industrial

Modelado cinético de la síntesis de 1,3-butadieno a partir de etanol y acetaldehído sobre un catalizador de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15

Autora: María de la Oliva García Sánchez

Tutores: Ángel Villanueva Perales

Manuel Campoy Naranjo

**Dpto. de Ingeniería química y ambiental**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería**  
**Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2020





Trabajo Fin de Máster  
Ingeniería Industrial

# **Modelado cinético de la síntesis de 1,3-butadieno a partir de etanol y acetaldehído sobre un catalizador de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15**

Autora:

María de la Oliva García Sánchez

Tutores:

Ángel Villanueva Perales

Manuel Campoy Naranjo

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020





En este Trabajo Fin de Máster se ha desarrollado un modelo cinético basado en datos experimentales para la producción de 1,3-butadieno a partir de la mezcla de etanol y acetaldehído mediante el método de dos pasos, utilizando como catalizador el óxido de tántalo en una sílice mesoporosa, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15.

La producción de butadieno sostenible y de bajo coste es un proceso de gran interés surgido en los últimos años ya que utilizando alternativas de mejora de producción se reducen las emisiones de contaminantes.

Para llevar a cabo la producción de 1,3- butadieno se determina un modelo cinético con el cual se obtienen los parámetros cinéticos de las reacciones del modelo, entre ellos se encuentran los coeficientes estequiométricos, las energías de activación y las constantes cinéticas para cada reacción.

Para realizar el procedimiento de ajuste del modelo cinético de reacción se propone un esquema de reacción, es decir, una serie de reacciones con sus ecuaciones de reacción en función de los datos obtenidos en el laboratorio, y en función de las curvas cinéticas obtenidas.

Seguidamente se procede al cálculo de los parámetros cinéticos iniciales obtenidos mediante regresión lineal mediante el método aproximado. Estos parámetros fueron los valores de partida en el modelo riguroso. El ajuste mediante el modelo riguroso implicaba la integración de las ecuaciones diferenciales de balance por lo que se obtuvieron mediante algoritmos y funciones implementadas en MATLAB.

Y finalmente, se calcularon los intervalos de confianza para los parámetros cinéticos óptimos y se realizó una comprobación o validación del modelo cinético de reacción.

Los resultados para el modelo cinético de reacción propuesto indican que el modelo predice adecuadamente los valores experimentales de los parámetros cinéticos, siendo de una precisión mayor el ajuste realizado a través del método riguroso.



The Master's Thesis is a kinetic model developed based on experimental data for the production of 1,3-butadiene from the mixture of ethanol and acetaldehyde using the two-step method. Using the oxide of tantalum in a mesoporous silica, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / SBA-15 as catalyst.

The production of low-cost and sustainable butadiene is a process of great interest that has emerged in recent years using improvement alternatives of production to reduce pollutant emissions.

To carry out 1,3-butadiene production a kinetic model is determined, with which the kinetic parameters of the model reactions are obtained, among them are the stoichiometric coefficients, the activation energies and the kinetic constants for each reaction.

In order to carry out the adjustment procedure of the kinetic reaction model a reaction scheme is proposed, a series of reactions with their reaction equations based on the data obtained in the laboratory, and based on the obtained kinetic curves.

Next, the initial kinetic parameters are obtained by linear regression. They are calculated by using the approximate method. These parameters were the starting values in the rigorous model. The adjustment of the rigorous model implied the integration of differential balance equations. They were obtained using algorithms and functions implemented in MATLAB.

Finally, the confidence intervals for the optimal kinetic parameters were calculated and a check or validation of the reaction kinetic model was performed.

The results for the proposed kinetic reaction model indicate that the model adequately predicts the experimental values of the kinetic parameters and the adjustment made through the rigorous method being of greater precision.





# Índice

---

<b>Resumen</b>	<b>ii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Índice</b>	<b>vi</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>ix</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xii</b>
<b>Índice de Ecuaciones</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Antecedentes e introducción histórica</i>	1
1.2 <i>La producción de utadiene</i>	2
1.2.1 <i>Proceso de un paso</i>	3
1.2.2 <i>Proceso de dos pasos</i>	3
1.3 <i>Aplicaciones y usos del butadieno</i>	5
1.4 <i>Objetivo del proyecto</i>	6
<b>2 Materiales y métodos</b>	<b>7</b>
2.1 <i>Preparación de catalizador</i>	7
2.2 <i>Equipo de reacción y condiciones de operación</i>	8
2.3 <i>Resultados experimentales</i>	9
2.4 <i>Curvas cinéticas</i>	14
<b>3 Modelo de reacción</b>	<b>16</b>
3.1 <i>Esquema de reacción</i>	16
3.2 <i>Etapa de ajuste</i>	17
3.2.1 <i>Obtención de los parámetros iniciales por el método aproximado</i>	18
3.2.2 <i>Obtención de los parámetros cinéticos por el método riguroso</i>	23
3.2.3 <i>Obtención de los intervalos de confianza</i>	26
3.2.4 <i>Desarrollo en MATLAB</i>	28
<b>4 Resultados y discusión</b>	<b>30</b>
4.1 <i>Resultados experimentales utilizados para la determinación del modelo</i>	31
4.2 <i>Resultados del método simplificado</i>	33
4.2.1 <i>Ajuste órdenes de reacción y constantes de velocidad a 325°C</i>	33
4.2.2 <i>Parámetros iniciales método aproximado</i>	41
4.3 <i>Resultados del método riguroso</i>	44
4.4 <i>Determinación de intervalos de confianza</i>	51
4.5 <i>Validación del modelo cinético</i>	52
<b>5 Conclusiones</b>	<b>58</b>

<b>Referencias</b>	<b>59</b>
<b>Anexo</b>	<b>61</b>
<i>A1. Resultados experimentales con relación Et/Ac=7 y 0,25 g catalizador</i>	<i>61</i>
<i>A2. Ajuste órdenes de reacción y constantes de velocidad método simplificado</i>	<i>66</i>
<i>A2.1. Ajuste método simplificado a 300°C</i>	<i>66</i>
<i>A2.2. Ajuste método simplificado a 350 °C</i>	<i>70</i>
<i>A3. Código MATLAB de regresión de los parámetros cinéticos</i>	<i>74</i>
<i>A3.1. Reactor</i>	<i>74</i>
<i>A3.2. Síntesis de butadieno</i>	<i>74</i>
<i>A3.3. Función Objetivo</i>	<i>75</i>
<i>A4. Espectrometría de masas</i>	<i>82</i>



# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Usos finales del butadieno en Estados Unidos. 2000 [6] .....	5
<b>Tabla 2.</b> Resultados experimentales (0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm) .....	10
<b>Tabla 3.</b> Resultados experimentales (7.5%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm) .....	11
<b>Tabla 4.</b> Compuestos presentes en el análisis de los condensados mediante GC-MS con una probabilidad mayor del 70%. .....	13
<b>Tabla 5.</b> Reacciones y ecuaciones cinéticas.....	18
<b>Tabla 6.</b> Relación W/F para todas las temperaturas. (0% p/p agua, Presión total de operación =1atm) .....	20
<b>Tabla 7.</b> Cálculos de flujo a entrada y salida de los resultados experimentales (0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	31
<b>Tabla 8.</b> Cálculos de flujo a entrada y salida de los resultados experimentales (7,5%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	32
<b>Tabla 9.</b> Curvas de $y_i$ vs W/F de las sustancias y sus derivadas (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación=1 atm).....	33
<b>Tabla 10.</b> Velocidades de reacción netas de producción experimentales (mol/g·h) (T= 325°C, 0%p/p agua)..	37
<b>Tabla 11.</b> Velocidades de reacción brutas de producción (mol/g·h) (T= 325°C, 0%p/p agua).....	37
<b>Tabla 12.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del 1,3- butadieno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación= 1 atm).....	38
<b>Tabla 13.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del eteno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm). .....	22
<b>Tabla 14.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del dietiléter (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	22
<b>Tabla 15.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del buteno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm). .....	21
<b>Tabla 16.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del butanal (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm). .....	21
<b>Tabla 17.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental de desconocidos (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	22
<b>Tabla 18.</b> Comparación de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas. Las unidades serían $kmolg \cdot h \cdot atm \cdot ordenes \ de \ reacción$ ). .....	41
<b>Tabla 19.</b> Cálculo de energía de activación .....	41
<b>Tabla 20.</b> Resultados de $E_a$ .....	43
<b>Tabla 21.</b> Parámetros a introducir en el método riguroso .....	44
<b>Tabla 22.</b> Matriz de coeficientes de las reacciones del modelo.....	44
<b>Tabla 23.</b> Desviaciones típicas de los experimentos (0%p/p agua, Presión total de operación= 1 atm) ( $\cdot 10^4$ ) .	45
<b>Tabla 24.</b> Desviaciones típicas de los experimentos (7,5%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm) ( $\cdot 10^4$ ) .....	46

<b>Tabla 25.</b> Resultados de los parámetros cinéticos, método riguroso. ....	51
<b>Tabla 26.</b> Parámetros cinéticos óptimos con sus intervalos de confianza .....	51
<b>Tabla 27.</b> Cálculos de flujo a la entrada y salida de los resultados experimentales (0% p/p, Presión total de operación=1atm).....	61
<b>Tabla 28.</b> Velocidades netas de producción experimentales. ....	61
<b>Tabla 29.</b> Velocidades de reacción brutas de producción.....	62
<b>Tabla 30.</b> Velocidades de reacción netas de producción experimentales (mol/g·h) (T= 300°C, 0%p/p agua). 66	
<b>Tabla 31.</b> Velocidades de reacción brutas de producción del modelo (mol/g·h) (T= 300°C, 0%p/p agua)......	66
<b>Tabla 32.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del 1,3- butadieno (T=300°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	22
<b>Tabla 33.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del eteno (T=300°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm). ....	22
<b>Tabla 34.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del dietiléter (T=300°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	22
<b>Tabla 35.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del buteno (T=300°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm). ....	22
<b>Tabla 36.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del butanal (T=300°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm). ....	22
<b>Tabla 37.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental de desconocidos (T=300°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	22
<b>Tabla 38.</b> Velocidades de reacción netas de producción experimentales (mol/g·h) (T= 350°C, 0%p/p agua)..	70
<b>Tabla 39.</b> Velocidades de reacción brutas de producción del modelo (mol/g·h) (T= 350°C, 0%p/p agua)......	70
<b>Tabla 40.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del 1,3- butadieno (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	70
<b>Tabla 41.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del eteno (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm). ....	71
<b>Tabla 42.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del dietiléter (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	71
<b>Tabla 43.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del buteno (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm). ....	72
<b>Tabla 44.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del butanal (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm). ....	72
<b>Tabla 45.</b> Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental de dietoxietano (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	73



# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> De fuentes renovables a butadieno. [2].....	2
<b>Figura 2.</b> Conversión directa de etanol a butadieno.....	3
<b>Figura 3.</b> Proceso de dos pasos para la producción de butadieno. ....	3
<b>Figura 4.</b> Sistema desarrollado de Ostromislensky para el proceso de dos pasos.....	4
<b>Figura 5.</b> Esquema de la preparación del catalizador Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SBA-15. [8].....	8
<b>Figura 6.</b> Curvas cinéticas del butadieno, crotonaldehído, butanol, butenos y butanal (T= 325°C, relación Et/Acetal = 1,7; 2,2; 2,7, Presión total de operación =1 atm).....	14
<b>Figura 7.</b> Curvas cinéticas del eteno, dietiléter, propeno, etilacetato y acetona (T= 325°C, relación Et/Acetal = 1,7; 2,2; 2,7; Presión total de operación =1 atm).....	15
<b>Figura 8.</b> Curva cinética de los desconocidos (T= 325°C, relación Et/Acetal = 1,7; 2,2; 2,7; Presión total de operación =1 atm).....	15
<b>Figura 9.</b> Cálculo gráfico de la energía de activación [9]. ....	22
<b>Figura 10.</b> Algoritmo de estimación de parámetros cinéticos.....	25
<b>Figura 11.</b> Algoritmo de estimación de intervalos de confianza.....	27
<b>Figura 12.</b> Matriz de coeficientes estequiométricos.....	29
<b>Figura 13.</b> Representación de y <sub>i</sub> vs W/F (g·h/mol) para el 1,3-butadieno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	33
<b>Figura 14.</b> Representación de y <sub>i</sub> vs W/F (g·h/mol) para el eteno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	34
<b>Figura 15.</b> Representación de y <sub>i</sub> vs W/F (g·h/mol) para el dietiléter (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	34
<b>Figura 16.</b> Representación de y <sub>i</sub> vs W/F (g·h/mol) para el buteno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	35
<b>Figura 17.</b> Representación de y <sub>i</sub> vs W/F (g·h/mol) para el dietoxietano (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	35
<b>Figura 18.</b> Representación de y <sub>i</sub> vs W/F (g·h/mol) para el butanal (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	35
<b>Figura 19.</b> Representación de y <sub>i</sub> vs W/F (g·h/mol) para el etanol (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación= 1 atm).....	36
<b>Figura 20.</b> Representación de y <sub>i</sub> vs W/F (g·h/mol) para el acetaldehído (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	36
<b>Figura 21.</b> Representación de y <sub>i</sub> vs W/F (g·h/mol) para el H <sub>2</sub> O (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).....	36
<b>Figura 22.</b> Representación de ln(k <sub>i</sub> ) vs 1/T.....	42
<b>Figura 23.</b> Ajuste del modelo cinético y experimental del etanol mediante el método riguroso. ....	47
<b>Figura 24.</b> Ajuste del modelo cinético y experimental del acetaldehído mediante el método riguroso. ....	47
<b>Figura 25.</b> Ajuste del modelo cinético y experimental del agua mediante el método riguroso. ....	48



<b>Figura 26.</b> Ajuste del modelo cinético y experimental del 1,3- butadieno mediante el método riguroso. ....	48
<b>Figura 27.</b> Ajuste del modelo cinético y experimental del eteno mediante el método riguroso. ....	49
<b>Figura 28.</b> Ajuste del modelo cinético y experimental del dietiléter mediante el método riguroso. ....	49
<b>Figura 29.</b> Ajuste del modelo cinético y experimental del buteno mediante el método riguroso. ....	49
<b>Figura 30.</b> Ajuste del modelo cinético y experimental del butanal mediante el método riguroso. ....	50
<b>Figura 31.</b> Ajuste del modelo cinético y experimental del dietoxietano mediante el método riguroso. ....	50
<b>Figura 32.</b> Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del etanol. ....	53
<b>Figura 33.</b> Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del acetaldehído. ....	53
<b>Figura 34.</b> Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del agua. ....	54
<b>Figura 35.</b> Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del 1,3-butadieno. ....	54
<b>Figura 36.</b> Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del eteno. ....	55
<b>Figura 37.</b> Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del dietiléter. ....	55
<b>Figura 38.</b> Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del buteno. ....	55
<b>Figura 39.</b> Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del butanal. ....	56
<b>Figura 40.</b> Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del dietoxietano. ....	56
<b>Figura 41.</b> Representación de $y_i$ vs W/F (g·h/mol) para el 1,3-butadieno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm). ....	62
<b>Figura 42.</b> Representación de $y_i$ vs W/F (g·h/mol) para el eteno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm). ....	62
<b>Figura 43.</b> Representación de $y_i$ vs W/F (g·h/mol) para el dietiléter (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm). ....	63
<b>Figura 44.</b> Representación de $y_i$ vs W/F (g·h/mol) para el buteno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm). ....	63
<b>Figura 45.</b> Representación de $y_i$ vs W/F (g·h/mol) para el dietoxietano (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm). ....	64
<b>Figura 46.</b> Representación de $y_i$ vs W/F (g·h/mol) para el butanal (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm). ....	64
<b>Figura 47.</b> Representación de $y_i$ vs W/F (g·h/mol) para el etanol (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm). ....	64
<b>Figura 48.</b> Representación de $y_i$ vs W/F (g·h/mol) para el acetaldehído (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm). ....	65
<b>Figura 49.</b> Representación de $y_i$ vs W/F (g·h/mol) para el agua (T=325°C, 0%p/p agua, P <sub>tot</sub> =1atm). ....	65



# ÍNDICE DE ECUACIONES

---

<b>Ecuación 1.</b> Reacción y velocidad de producción de 1,3-butadieno.....	16
<b>Ecuación 2.</b> Reacción y velocidad de producción de etileno. ....	16
<b>Ecuación 3.</b> Reacción y velocidad de producción de dietiléter.....	16
<b>Ecuación 4.</b> Reacción y velocidad de producción de buteno. ....	16
<b>Ecuación 5.</b> Reacción y velocidad de producción de comp. oxigenados asimilados al butanal. ....	17
<b>Ecuación 6.</b> Reacción y velocidad de producción de desconocidos asimilados al dietoxietano.....	17
<b>Ecuación 7.</b> Conversión de ecuaciones diferencial del balance .....	17
<b>Ecuación 8.</b> Balance molar del etanol. ....	19
<b>Ecuación 9.</b> Balance molar del acetaldehído. ....	19
<b>Ecuación 10.</b> Balance molar del agua. ....	19
<b>Ecuación 11.</b> Balance molar del 1,3- butadieno. ....	19
<b>Ecuación 12.</b> Balance molar del eteno. ....	19
<b>Ecuación 13.</b> Balance molar del dietiléter. ....	19
<b>Ecuación 14.</b> Balance molar del buteno.....	19
<b>Ecuación 15.</b> Balance molar del butanal.....	19
<b>Ecuación 16.</b> Balance molar del dietoxietano. ....	19
<b>Ecuación 17.</b> Cálculo de error. ....	21
<b>Ecuación 18.</b> Ecuación de Arrhenius .....	21
<b>Ecuación 19.</b> Ecuación de Arrhenius linealizada .....	22
<b>Ecuación 20.</b> Cálculo de energía de activación .....	22
<b>Ecuación 21.</b> Función de verosimilitud.....	23
<b>Ecuación 22.</b> Función de log-verosimilitud.....	23
<b>Ecuación 23.</b> Logaritmo de la función de máxima verosimilitud [12] .....	23
<b>Ecuación 24.</b> Matriz de momentos de los residuos .....	24
<b>Ecuación 25.</b> Función objetivo del método riguroso .....	24
<b>Ecuación 26.</b> Determinación de intervalos de confianza .....	26
<b>Ecuación 27.</b> Cálculo de la matriz hessiana.....	26
<b>Ecuación 28.</b> Cálculo de matriz jacobiana.....	26
<b>Ecuación 29.</b> Cálculo de matriz hessiana mediante la matriz jacobiana.....	27
<b>Ecuación 30.</b> Cálculo de matriz de covarianza.....	27
<b>Ecuación 31.</b> Construcción de los parámetros iniciales en MATLAB.....	28
<b>Ecuación 32.</b> Construcción de inputs en MATLAB.....	28

<b>Ecuación 33.</b> Construcción de outputs en MATLAB.....	29
<b>Ecuación 34.</b> Cálculo de presión parcial.....	38



# 1 INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 Antecedentes e introducción histórica

El butadieno, conocido sistemáticamente como 1,3-butadieno,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , es el hidrocarburo alifático intermedio de mayor consumo en petroquímica. Es un gas incoloro de un olor característico el cual para obtenerse en forma líquida ha de licuarse. De entre sus propiedades se pueden destacar su polimerizabilidad, su alta inflamabilidad y su solubilidad en disolventes orgánicos.

Durante la Segunda Guerra Mundial, la necesidad de goma sintética para el ámbito militar, produjo una necesidad de cambio en la producción de butadieno y comenzó la búsqueda de la producción de este material sin necesidad de usar petróleo. La producción de butadieno a partir de etanol se convirtió en un reto científico en el cual muchos países participaron y desarrollaron diferentes métodos para la obtención de una goma sintética a partir de alcoholes de bajo coste.

Entre estos procesos se destaca:

- El trabajo de Ipatiev, que estudió que el butadieno se producía en pequeñas cantidades mediante el paso de etanol sobre aluminio activo.
- El trabajo de Lebedev, que produjo considerables cantidades de butadieno en un proceso de un paso utilizando únicamente etanol usando un catalizador bifuncional.
- El trabajo de Ostromislensky, que produjo mayores cantidades de butadieno pasando una mezcla de etanol y acetaldehído sobre alúmina o carbón activo. Estudios en América basados en el trabajo de Ostromislensky desarrollaron una ruta de dos pasos mediante la deshidrogenación del etanol a acetaldehído seguido de la reacción del acetaldehído con el etanol para obtener 1,3-butadieno.

Si se realiza la comparación entre ambas rutas, la ruta de un paso es mucho más simple desde un punto de vista operativo, pero mediante el proceso de dos pasos se obtienen mayores conversiones de butadieno y una mayor pureza.

El interés de estos procesos ha resurgido en los últimos años, estudiándose alternativas para optimizar los rendimientos utilizando catalizadores heterogéneos con los que se consigue mejorar los sistemas de producción, reduciendo la producción de especies contaminantes o evitando la contaminación en los efluentes de instalaciones o procesos [1].

La búsqueda de una producción de butadieno sostenible y de bajo coste es la razón por la que se realiza la producción de butadieno a partir de etanol obtenido de fuentes renovables como la biomasa, el maíz y las algas. Por lo tanto, podría decirse que, en gran medida, el éxito de la ruta de etanol a butadieno depende del coste del proceso de obtención de etanol.



**Figura 1.** De fuentes renovables a butadieno. [2]

## 1.2 La producción de 2utadiene

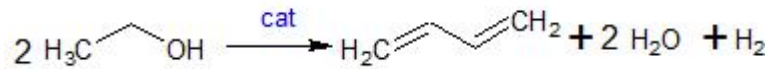
La producción de butadieno mayoritariamente se realiza en Estados Unidos, Europa del Este, Japón y China. Puede producirse de las siguientes formas [3]:

- Mediante la separación de las fracciones de nafta steam cracker en hidrocarburos parafínicos, esta ruta es la más importante ya que el 95% de la producción global de butadieno se realiza de esta forma. Los productos del steam cracker son en su mayoría, hidrógeno, etileno, propileno y butadieno. La recuperación de butadieno se realiza mediante varios pasos de destilación, este proceso es el de mayor consumo de energía ya que los puntos de ebullición de las diferentes fracciones son muy parecidos y eso dificulta la separación.
- Mediante la deshidrogenación catalítica de n-butano y n-buteno (el proceso Houndry) y la deshidrogenación oxidativa del n-buteno; de alimentaciones saturadas, produciéndose una mezcla de butenos e hidrógeno a altas temperaturas.

Actualmente, se está desarrollando la producción de butadieno a partir de etileno, siendo éste obtenido de recursos renovables. El butadieno puede ser obtenido de dos formas diferentes, mediante una ruta de un paso o mediante una ruta de dos pasos, a continuación, se expone brevemente en qué consiste cada una de ellas y sus diferencias.

### 1.2.1 Proceso de un paso

El proceso de un paso [4], originalmente desarrollado por Lebedev, consiste en la 3cetaldehí de butadieno a partir únicamente de etanol mediante la pirólisis catalítica en presencia de catalizadores de óxido de aluminio y zinc.



**Figura 2.** Conversión directa de etanol a butadieno.

Una mejora fue realizar el proceso con catalizadores de aluminio con la adición de sales de manganeso y otros metales con lo que se consigue reducir el consumo de energía y aumentar el grado de conversión.

Ipatiev comenzó a realizar este proceso utilizando un catalizador de aluminio activo, que daba un rendimiento de butadieno del 1,5%, utilizando vapor de etanol a 550-600°C. Más adelante, Filippov consiguió un rendimiento del 5% utilizando 3cetaldehí a 400-500°C con el mismo catalizador.

Ostromyslensky, consiguió un rendimiento del 18%, con una mezcla de etanol y 3cetaldehído sobre un catalizador de alumina o carbón a 440-460°C. Mientras que Maximoff utilizó una mezcla de etanol con acetaldol (o crotonaldehido) sobre hidróxido de aluminio.

Lebedev, consideró una mezcla de óxido de zinc y alumina a 400°C, consiguiendo una selectividad del 18% y mayor rendimiento. Además, estudió que con presión atmosférica a 350°C obtenía una selectividad del 70%. [4]

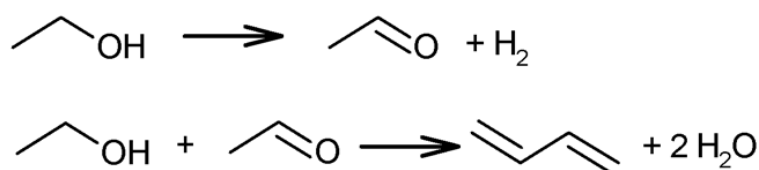
El catalizador más estudiado para el proceso de un paso es el MgO-SiO<sub>2</sub>. Aunque, se encuentra en una investigación constante, recientemente, se están realizando muchos estudios con diferentes catalizadores [4] como, por ejemplo, se está utilizando un material basado en ZrBEA zeolita ya que es más activo para el proceso de etanol a butadieno que Zr soportado en SiO<sub>2</sub>. [5]

### 1.2.2 Proceso de dos pasos

Mediante el proceso de dos pasos, se consigue butadieno a través de una mezcla de etanol y acetaldehído.

En USA se realizaba el proceso sobre óxido de tantalio en silicio, donde el proceso incluía la deshidrogenización parcial del etanol al acetaldehido seguido de la transformación de la mezcla de etanol y acetaldehido a butadieno. Se conseguía un rendimiento de etanol del 18% y una conversión del 30% por paso.

Normalmente, se usaba como catalizador Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-sílice o ZrO<sub>2</sub>-sílice en la conversión de etanol y acetaldehído.



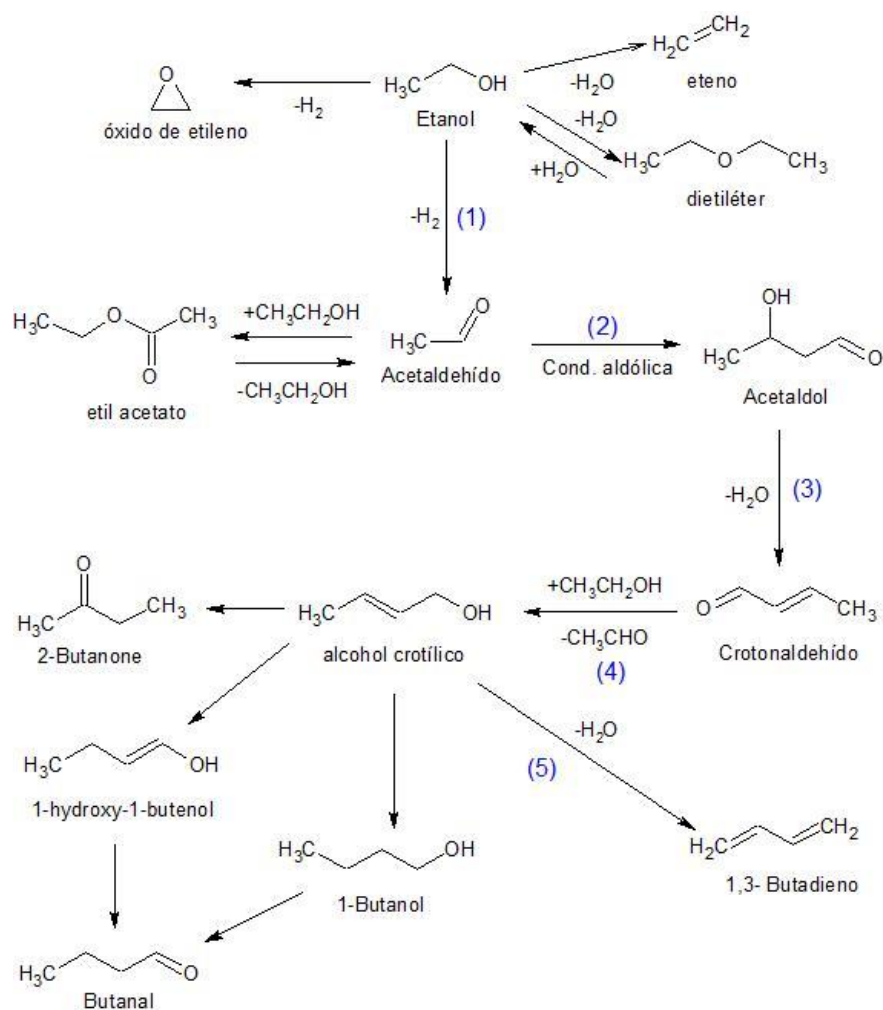
**Figura 3.** Proceso de dos pasos para la producción de butadieno.



El esquema de reacción de la producción de butadieno a partir de un proceso de dos pasos desarrollado por Ostromislensky, mediante una mezcla de etanol y acetaldehído a la entrada:

1. El primer paso consiste en la **deshidrogenación parcial del etanol a acetaldehído**.
2. El segundo paso es la **transformación de la mezcla etanol-acetaldehído a 1,3-butadieno**, el cual se divide en cuatro pasos diferentes.

En la Figura 4 se puede observar el esquema general de la conversión de etanol a butadieno [5], partiendo de etanol se forma acetaldehído (1) (primera etapa) y con éste (empieza la segunda etapa), el acetaldehído se transforma en acetaldol (2), el acetaldol que se transforma en crotonaldehído (3), luego el alcohol crotilico (4) y finalmente, en 1,3-butadieno (5).



**Figura 4.** Sistema desarrollado de Ostromislensky para el proceso de dos pasos.

### 1.3 Aplicaciones y usos del butadieno

El 1,3-butadieno se utiliza en su gran mayoría para la producción de una gran variedad de formas sintéticas, elastómeros y resinas poliméricas debido a su buena homopolimerización y su fácil copolimerización con monómeros no saturados.

Como se puede observar en la Tabla 1 como se ha comentado anteriormente, los principales usos finales del butadieno son:

- Elastómeros sintéticos, del cual se podría destacar el caucho estireno-butadieno (SBR) utilizado para la producción de neumáticos en su gran mayoría.
- Polímeros y resinas, del cual se destaca el copolímero estireno-butadieno (látex).
- Y para usos químicos, del que se destaca el adiponitrilo usado principalmente para la elaboración de nylon.

**Tabla 1.** Usos finales del butadieno en Estados Unidos. 2000 [6]

<b>USO FINAL</b>	<b>Porcentaje total</b>
<b>Elastómeros sintéticos</b>	<b>69</b>
Caucho estireno-butadieno (SBR)	29
Polibutadieno (BR)	27
Policloropropeno (Neopreno)	3
Caucho de nitrilo (NR)	2
<b>Polímeros y resinas</b>	<b>18</b>
Acilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)	6
Copolímero de estireno-butadieno (látex)	12
<b>Usos químicos</b>	<b>21</b>
Adiponitrilo	14
<b>Otros</b>	<b>7</b>

De entre sus usos se destacan los siguientes:

- En el sector automovilístico: para la fabricación de cinturones, mangueras para maquinarias, juntas, pedales de freno, embrages, cubiertas de neumáticos y correas transportadoras y de transmisión.
- En el sector hogar: para la fabricación de juguetes, electrodomésticos, masillas, esponjas y baldosas.
- En el sector sanitario: para la fabricación de guantes quirúrgicos y goma de mascar.
- En el sector del calzado: para la fabricación de las suelas de goma.

Finalmente, decir que un uso bastante importante del butadieno que no se ha comentado anteriormente es su uso en la industria petrolífera y de gases, se utiliza en mezclas para la calibración de equipos analizadores para procesos petroquímicos.

## **1.4 Objetivo del proyecto**

El objetivo del Trabajo Fin de Máster es desarrollar, ajustar y validar un modelo cinético para la segunda etapa de la producción de 1,3-butadieno en el proceso de dos pasos, a partir de resultados experimentales. Para esto se parte de una mezcla de etanol y acetaldehído en distintas proporciones, utilizando como catalizador óxido de tántalo en una sílice mesoporosa, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15.

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

---

El catalizador seleccionado y estudiado para el desarrollo experimental en el laboratorio es el óxido de tántalo sobre sílice mesoporosa, más conocido como Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15.

El óxido de tántalo, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [7], es un material inerte con alto índice de refracción y una absorción baja, se utiliza sobretodo en la producción de condensadores debido a su alta constante dieléctrica.

El Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a su vez, muestra alta actividad fotocatalítica con fase inorgánica amorfa debido a sus paredes de los poros finos que facilitan a los electrones excitados su paso y así como a través de estos agujeros consiguen alcanzar la superficie y reaccionar con mayor facilidad y rapidez.

Por lo tanto, el grosor de las paredes de los poros de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mesoporoso está altamente relacionado con la actividad del catalizador, siendo la relación: cuanto más fina sea la base de los poros, mayor actividad tendrá el catalizador.

Por otro lado, el SBA15, es un silicato mesoporoso que normalmente se usa en catálisis, separaciones, sensores, administración de fármacos y dispositivos ópticos. Su tamaño de poro oscila entre 20 a 300 Å y se utiliza como copolímeros de bloques no iónicos con agentes de dirección de la estructura en medios altamente ácidos.

El SBA15 posee un área de superficie BET grande (>700 m<sup>2</sup>/g) con un diámetro y un espesor de pared de poro grande.

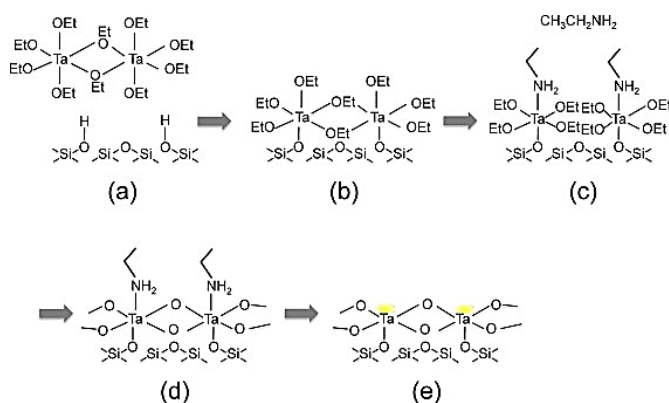
Finalmente, destacar que es muy efectivo para la separación selectiva por tamaño de biomoléculas grandes, debido a que los diámetros de los poros se encuentran en el rango requerido y también, para fases de sorción selectivas y ligadas.

### 2.1 Preparación de catalizador

La síntesis del catalizador [8] se realiza mediante el siguiente proceso descrito, Figura 5:

- Primero, se realiza una mezcla de SBA-15 y Ta(OEt)<sub>5</sub> en presencia de tolueno.
- Reacción de grupos silanol en SBA-15 y Ta(OEt)<sub>5</sub>, estabilizándose los etóxidos de Ta.
- Se le añade a la mezcla etilamina disuelta en tolueno, para se de lugar los enlaces entre la etilamina con los etóxidos de Ta.
- Hidrólisis y condensación de las especies Ta, así como, la eliminación de etilamina con un tratamiento ácido, mediante ácido trifluorometano sulfónico.

- Y finalmente, tras el lavado con 2-propanol, agua, etanos y dimetiléter, se tiene el catalizador  $Ta_2O_5/SBA-15$ .



**Figura 5.** Esquema de la preparación del catalizador  $Ta_2O_5/SBA-15$ . [8]

## 2.2 Equipo de reacción y condiciones de operación

Para realizar los ensayos experimentales necesarios para el desarrollo del trabajo, se opera a escala de laboratorio en una instalación compuesta por el sistema de alimentación de los reactivos, el reactor tubular donde se lleva a cabo la reacción, un analizador cromatográfico de gases, el separador de los productos y el sistema de control de la instalación.

En primer lugar, se realizó un diseño de experimentos para observar el efecto de las condiciones de operación en cuanto a la conversión de etanol y acetaldehído, a la selectividad de los productos, así como el rendimiento de los mismos (Tabla 2 y 3).

Y, seguidamente, se realizaron los ensayos necesarios para la determinación del método cinético.

En el laboratorio, los ensayos se realizaron con 1 g de catalizador 2%  $Ta_2O_5/SBA-15$  (300-500  $\mu m$ ). Para el arranque se alimentaron 20 mL/min de nitrógeno y se incrementó la temperatura a través de una rampa de 1°C/min hasta los 400 °C donde se mantuvo el catalizador durante 1 hora.

Posteriormente se bajó la temperatura a 325°C y se realizó un punto de control con la mezcla del conjunto de ensayos correspondiente a una velocidad espacial  $WHSV=1.03 \text{ g}_{mezcla}/\text{g}_{cat} \text{ h}^{-1}$ .

Y, finalmente, se cambió a la temperatura del experimento correspondiente y se realizó un barrido de  $WHSV$  (1.03, 1.62, 0.44, 0.22, 1.03  $\text{g}_{mezcla}/\text{g}_{cat} \text{ h}^{-1}$ ) donde cada ensayo transcurrió a presión atmosférica y con una presión parcial de etanol de 0.13 bar.

Mediante el procedimiento experimental, se estudió el efecto de la relación molar etanol/acetaldehído (2,7; 2,2 y 1,7), a dos niveles de agua en el etanol alimentado (0%, 7,5% p/p), para tres temperaturas (300, 325, 350 °C) y cuatro velocidades espaciales (0,22; 0,44; 1,03 y 1,63  $\text{h}^{-1}$ ). Los ensayos realizados se muestran en la Tabla 2 y en la Tabla 3, donde a su vez se muestra el cálculo de la conversión de reactivo, la conversión total, la selectividad y el rendimiento, obtenidos mediante:

$$\text{Conversión Reactivo} = \frac{\text{Reactivo reaccionado} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}}\right)}{\text{Reactivo alimentado} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}}\right)} * 100$$

$$\text{Conversión TC} = \frac{\text{Etanol + Acetaldehído reaccionado} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}}\right)}{\text{Etanol + Acetaldeído alimentado} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}}\right)} * 100$$

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Carbono a producto deseado} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}}\right)}{\text{Carbono a productos totales a la salida} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}}\right)} * 100$$

$$\text{Rendimiento} = \text{Conversión TC} \times \text{Selectividad}$$

## 2.3 Resultados experimentales

En las tablas 2 y 3 se muestran los resultados experimentales. Los ensayos se realizaron a diferentes temperaturas (300, 325 y 350°C), a diferentes velocidades espaciales (0,22; 0,44; 1,03; 1,63 h<sup>-1</sup>) y diferentes relaciones etanol/acetaldehído (1,7; 2,2; 2,7). Se observan la conversión de etanol y de acetaldehído, así como la total para cada ensayo, la selectividad de cada compuesto a la salida del reactor y su rendimiento.

En la tabla 2, se muestran los resultados de los ensayos 1 a 25, estos ensayos se realizaron sin agua a la entrada del reactor y en la tabla 3 los ensayos del 26 a 49, que se realizaron con un 7,5% p/p de agua en la entrada del reactor.

**Tabla 2.** Resultados experimentales (0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm)

Ensayos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
<b>T (°C)</b>	325	325	325	350	350	350	300	300	300	325	325	325	325	325	325	325	325	300	300	300	300	350	350	350	350
<b>WHSV (h<sup>-1</sup>)</b>	1.03	1.63	0.44	1.03	1.63	0.44	1.03	1.63	0.44	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22
<b>EtOH/Ac (mol)</b>	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.2	2.2	2.2	2.2	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
<b>Conversión (%)</b>																									
<b>Conversión Etanol</b>	42.0	33.1	43.7	45.9	37.2	52.7	33.8	30.3	34.7	41.5	36.2	49.8	55.4	57.3	45.2	61.5	70.1	42.5	34.6	48.3	52.7	61.8	49.6	68.7	79.0
<b>Conversión Total</b>	51.3	41.5	54.3	53.4	44.5	61.2	43.9	38.7	45.9	53.0	45.7	60.7	65.7	66.4	53.9	70.6	77.6	52.3	43.3	59.8	64.7	69.1	57.4	75.7	83.6
<b>Conversión acetaldehído</b>	76.5	64.2	82.8	73.6	64.1	84.2	71.1	61.4	76.1	78.3	66.4	84.4	88.5	81.8	68.8	86.1	90.5	69.1	58.0	79.4	85.2	81.3	70.6	87.5	91.6
<b>Selectividad (%)</b>																									
<b>1,3-Butadieno</b>	79.6	80.0	78.4	74.5	76.2	73.4	78.5	70.4	75.4	79.9	79.7	77.4	75.2	77.8	77.6	75.8	73.9	74.7	70.1	73.7	68.9	77.4	78.4	75.5	69.1
<b>Eteno</b>	3.23	2.41	4.23	8.68	6.51	10.98	1.41	0.95	1.48	2.93	1.73	3.14	4.21	1.83	1.23	2.21	3.20	0.65	0.55	0.83	0.99	4.23	3.15	5.68	7.40
<b>Dietiléter</b>	2.13	1.99	2.54	3.14	2.85	3.52	1.62	1.30	1.51	1.74	1.17	1.59	1.98	0.87	0.76	0.97	1.23	0.81	0.90	0.78	0.85	1.40	1.43	1.63	1.68
<b>Buteno</b>	2.85	2.68	3.11	2.69	2.34	3.05	2.61	2.30	2.80	2.65	2.57	3.42	3.69	3.15	3.02	3.71	5.04	3.01	2.85	3.67	4.78	3.72	3.21	4.17	5.71
<b>Étil acetato</b>	1.60	1.54	1.46	1.26	1.44	1.16	2.55	2.42	2.44	1.58	1.18	1.07	1.17	1.74	2.08	1.58	1.31	2.77	2.38	2.63	2.60	1.38	1.32	1.18	0.90
<b>Propeno</b>	1.35	1.22	1.58	1.77	1.62	2.01	0.95	7.19	1.12	1.35	1.24	1.64	1.80	1.50	1.31	1.77	2.08	1.07	0.95	1.29	1.41	2.03	1.79	2.25	2.57
<b>Desconocidos</b>	2.58	2.42	4.71	2.82	2.95	2.87	3.61	6.12	5.95	4.75	4.86	6.39	4.49	4.80	4.46	4.86	4.74	6.39	9.17	6.30	9.15	3.85	4.65	4.68	4.24
<b>Otros</b>	6.57	7.74	3.94	5.11	6.09	3.01	8.70	9.26	9.30	5.07	7.53	5.28	7.39	8.32	9.53	9.06	8.49	10.5	13.1	10.8	11.3	6.01	5.99	4.93	8.37

Rendimiento (%)																									
<b>1,3-Butadieno</b>	40.9	33.2	42.6	39.8	33.9	44.9	34.5	27.3	34.6	42.4	36.4	47.0	49.5	51.7	41.9	53.5	57.4	39.1	30.4	44.1	44.6	53.4	45.0	57.1	57.8
<b>Eteno</b>	1.66	1.00	2.30	4.63	2.90	6.72	0.62	0.37	0.68	1.55	0.79	1.90	2.77	1.21	0.66	1.56	2.48	0.34	0.24	0.49	0.64	2.92	1.81	4.30	6.19
<b>Dietiléter</b>	1.09	0.83	1.38	1.68	1.27	2.15	0.71	0.50	0.70	0.92	0.54	0.97	1.30	0.58	0.41	0.68	0.96	0.43	0.39	0.47	0.55	0.97	0.82	1.24	1.41
<b>Buteno</b>	1.46	1.12	1.69	1.44	1.04	1.86	1.15	0.89	1.29	1.40	1.17	2.07	2.43	2.09	1.63	2.62	3.91	1.57	1.23	2.19	3.09	2.57	1.84	3.16	4.77
<b>Etil acetato</b>	0.82	0.64	0.79	0.67	0.64	0.71	1.12	0.94	1.12	0.84	0.54	0.65	0.77	1.16	1.12	1.12	1.02	1.45	1.03	1.57	1.68	0.95	0.76	0.90	0.75
<b>Propeno</b>	0.70	0.51	0.86	0.94	0.72	1.23	0.42	2.78	0.51	0.71	0.56	0.99	1.18	0.99	0.71	1.25	1.61	0.56	0.41	0.77	0.91	1.40	1.03	1.70	2.15
<b>Desconocidos</b>	1.33	1.01	2.56	1.50	1.31	1.76	1.59	2.37	2.73	2.52	2.22	3.88	2.95	3.19	2.40	3.43	3.68	3.34	3.97	3.76	5.92	2.66	2.67	3.54	3.55
<b>Otros</b>	3.37	3.21	2.14	2.73	2.71	1.84	3.82	3.58	4.27	2.69	3.44	3.20	4.86	5.52	5.14	6.40	6.60	5.52	5.68	6.46	7.35	4.15	3.44	3.73	7.00
Error de balance de carbonos < 10%																									

**Tabla 3.** Resultados experimentales (7.5%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).

Ensayos	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	
<b>T (°C)</b>	325	325	325	325	300	300	300	300	350	350	350	350	325	325	325	325	300	300	300	300	350	350	350	350	
<b>WHSV (h-1)</b>	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22	
<b>EtOH/Ac (mol)</b>	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	
Conversión (%)																									
<b>Conversión Etanol</b>	38.6	21.7	52.9	56.7	35.4	26.0	44.3	58.3	52.2	49.3	76.7	88.3	27.2	19.1	35.8	43.6	21.3	16.3	30.7	53.5	42.9	30.5	49.4	68.7	
<b>Conversión Total</b>	50.8	34.4	63.4	68.0	48.2	36.9	56.8	68.7	61.7	57.3	82.1	90.7	38.1	28.7	47.3	54.6	41.2	35.1	50.8	68.0	57.9	47.1	63.8	77.8	
<b>Conversión acetaldehído</b>	71.5	55.9	81.3	87.4	70.0	55.4	77.9	86.4	77.8	70.8	91.4	94.7	67.6	54.8	78.5	84.1	75.0	67.0	85.1	92.6	83.3	75.4	88.1	93.4	



Selectividad (%)																								
<b>1,3-Butadieno</b>	73.7	71.9	72.6	71.1	72.5	69.3	69.6	68.5	76.1	77.4	73.3	68.4	77.3	77.0	75.7	73.3	75.5	73.1	75.1	75.1	76.2	78.7	73.1	66.9
<b>Eteno</b>	1.1	0.9	1.8	2.9	0.6	0.5	0.7	0.7	4.0	3.2	6.6	9.2	2.3	1.8	3.7	5.8	0.9	0.7	1.4	2.5	7.9	5.9	11.6	17.4
<b>Dietiléter</b>	0.7	0.6	0.9	1.4	0.5	0.5	0.6	0.7	1.2	1.1	1.4	1.4	1.4	1.3	2.1	2.8	1.0	0.8	1.2	1.8	2.6	2.3	3.3	3.9
<b>Buteno</b>	3.7	3.3	4.5	5.3	3.0	2.8	3.7	4.8	3.3	3.0	4.3	6.0	2.9	2.6	3.1	3.4	2.9	2.8	3.5	4.2	3.1	2.7	2.9	3.2
<b>Etil acetato</b>	2.3	2.4	1.5	1.5	3.0	2.7	2.5	2.0	1.3	1.4	0.7	0.4	1.3	1.3	1.3	1.2	1.7	1.7	1.6	1.4	1.0	1.0	0.8	0.6
<b>Propeno</b>	1.6	1.3	1.9	2.1	1.1	1.0	1.3	1.6	2.2	2.0	2.6	3.1	1.6	1.4	1.8	1.9	1.7	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<b>Desconocidos</b>	6.2	7.5	6.9	6.6	8.3	11.1	8.9	8.8	5.8	5.9	5.5	6.0	6.5	7.5	6.1	5.5	7.8	8.8	7.1	6.4	4.1	4.2	3.7	3.5
<b>Otros</b>	10.7	12.1	9.9	9.0	10.9	12.2	12.7	12.8	6.1	6.0	5.5	5.6	6.7	7.2	6.3	6.1	8.6	10.4	8.6	7.1	3.6	3.8	3.2	3.1
Rendimiento (%)																								
<b>1,3-Butadieno</b>	37.4	24.7	46.0	48.4	35.0	25.6	39.5	47.1	46.9	44.3	60.2	62.0	29.4	22.1	35.8	40.0	31.1	25.6	38.2	51.1	44.1	37.1	46.6	52.0
<b>Eteno</b>	0.6	0.3	1.1	2.0	0.3	0.2	0.4	0.5	2.5	1.9	5.4	8.3	0.9	0.5	1.8	3.1	0.4	0.2	0.7	1.7	4.6	2.8	7.4	13.6
<b>Dietiléter</b>	0.4	0.2	0.6	0.9	0.3	0.2	0.3	0.5	0.7	0.6	1.2	1.3	0.5	0.4	1.0	1.5	0.4	0.3	0.6	1.2	1.5	1.1	2.1	3.0
<b>Buteno</b>	1.9	1.1	2.8	3.6	1.4	1.0	2.1	3.3	2.1	1.7	3.5	5.4	1.1	0.7	1.4	1.9	1.2	1.0	1.8	2.9	1.8	1.3	1.8	2.5
<b>Etil acetato</b>	1.2	0.8	0.9	1.0	1.4	1.0	1.4	1.4	0.8	0.8	0.6	0.3	0.5	0.4	0.6	0.6	0.7	0.6	0.8	1.0	0.6	0.5	0.5	0.4
<b>Propeno</b>	0.8	0.5	1.2	1.5	0.5	0.4	0.8	1.1	1.4	1.2	2.2	2.8	0.6	0.4	0.9	1.1	0.7	0.6	0.8	1.0	0.9	0.7	0.9	1.2
<b>Desconocidos</b>	3.2	2.6	4.4	4.5	4.0	4.1	5.1	6.0	3.6	3.4	4.5	5.5	2.5	2.2	2.9	3.0	3.2	3.1	3.6	4.3	2.4	2.0	2.3	2.7
<b>Otros</b>	5.4	4.1	6.3	6.1	5.3	4.5	7.2	8.8	3.8	3.5	4.5	5.0	2.5	2.1	3.0	3.4	3.5	3.6	4.4	4.9	2.1	1.8	2.0	2.4
Error de balance de carbonos < 10%																								

Como se puede observar en las Tabla 2 y Tabla 3, los principales productos a la salida del reactor son 1,3-butadieno, butenos, eteno y dietiléter. Estos compuestos comprenden entre el 80 y el 90% de los productos, siendo los demás una gran cantidad de compuestos, en su mayor parte desconocidos, entre los que se encuentra el etilacetato, propeno, butaldehído, acetona, etc.

Algunos productos son fruto de la deshidratación del etanol, es decir, eteno y dietiléter; pero, además, se observó la presencia de acetaldehído no convertido y etano, por lo que es posible que ocurran en menor medida reacciones de deshidrogenación/hidrogenación dentro del reactor.

Para la reacción de producción de desconocidos es aconsejable asimilarlos a un compuesto que los agrupe. La mayoría de los desconocidos se sitúan en el cromatograma en el rango de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Por otra parte, según un análisis de los condensados mediante GC-MS realizado por el CITIUS (adjunto como anexo aparte) existen multitud de posibles compuestos orgánicos compatibles con el espectrograma, como aldehídos, ésteres, cetonas y aromáticos, siendo los que aparecen en la Tabla 4 aquellos con una probabilidad del 70% o superior de estar presente en la mezcla.

**Tabla 4.** Compuestos presentes en el análisis de los condensados mediante GC-MS con una probabilidad mayor del 70%.

Compuesto	Probabilidad (%)	Fórmula
Dietiléter	89.63	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O
Acetaldehído	71.41	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
Acetona	78.65	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
1-etoxi-1-metoxi-etano	96.24	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Acetato de etilo	95.38	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
1,1-dietoxi-etano	92.92	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
Etanol	88.21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
3-buten-2-ol	88.62	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
1-butanol	69.1	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
3-buten-1-ol	86.31	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Butil-benceno	70.5	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
1,1,6,8-Tetramethyl-1,2-dihydro-naphthalene	69.82	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub>

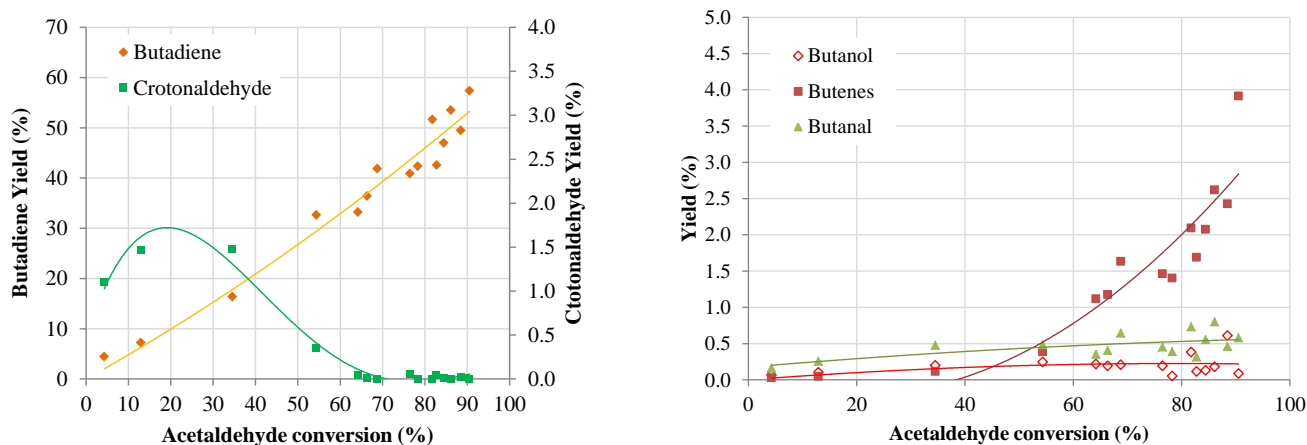
Por lo tanto, se ha elegido el 1,1-dietoxi-etano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) ya que su probabilidad de estar presente en la mezcla es muy alta (93%) y se encuentra cerca de los C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

## 2.4 Curvas cinéticas

Por otro lado, mediante las curvas cinéticas se estudia la conversión de los diferentes compuestos que aparecen en el reactor y se observa el consumo o la generación de los mismos.

En la Figura 6, en la imagen de la izquierda, se representa el rendimiento del butadieno y el rendimiento del crotonaldehído frente a la conversión de acetaldehído. Mientras que la imagen de la derecha muestra el rendimiento del butanol, butenos, y butanal frente a la conversión de acetaldehído, ambas representaciones realizadas para los ensayos a temperatura de 325°C y relación molar etanol/acetaldehído de 1,7; 2,2 y 2,7.

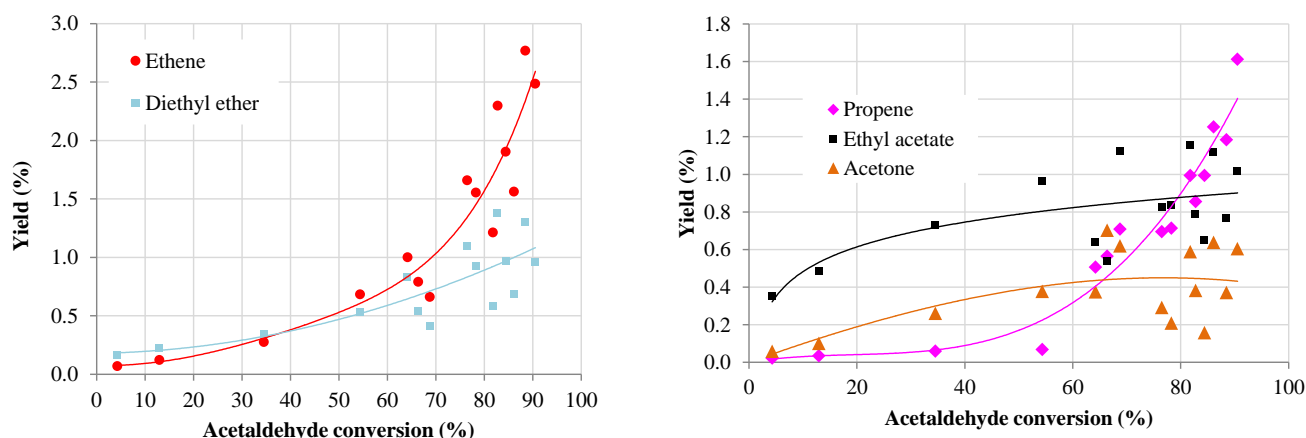
Aquí se observa que tanto el butadieno como los butenos tienen una tendencia a incrementar su rendimiento en relación con la conversión de acetaldehído, esto podría interpretarse como que estos compuestos se generan durante toda la operación. Sin embargo, el crotonaldehído evoluciona, al contrario, al principio incrementa su rendimiento en relación a la conversión de acetaldehído hasta llegar a un máximo tras el que el rendimiento comienza a disminuir. Esto podría interpretarse como que el crotonaldehído se va generando hasta llegar a un punto en el que se empieza a consumir. Por otro lado, los compuestos como el butanol y el butanal podría decirse que mantienen una tendencia casi plana incrementando muy poco su rendimiento en función a la relación de acetaldehído.



**Figura 6.** Curvas cinéticas del butadieno, crotonaldehído, butanol, butenos y butanal ( $T=325^{\circ}\text{C}$ , relación Et/Acetal = 1,7; 2,2; 2,7, Presión total de operación = 1 atm).

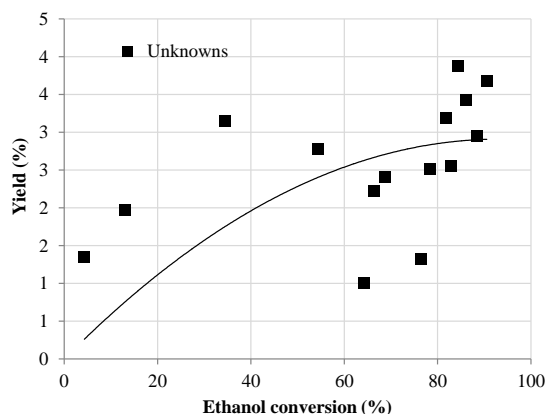
En la Figura 7, en la imagen de la izquierda, se representa el rendimiento del eteno y el rendimiento del dietiléter frente a la conversión de acetaldehído. Mientras que la imagen de la derecha muestra el rendimiento del propeno, etilacetato y acetona frente a la conversión de acetaldehído, ambas representaciones realizadas para los ensayos a temperatura de 325°C y relación etanol/acetaldehído de 1,7; 2,2 y 2,7.

Aquí se observa que tanto el eteno como el dietiléter y el propeno tienen una tendencia a incrementar su rendimiento en relación con la conversión de acetaldehído, en el caso del eteno y el propeno podría decirse que exponencialmente. Estas tendencias, como se comentó antes, se interpretan como que estos compuestos se generan durante toda la operación. Por otro lado, el etilacetato y la acetona podrían decirse que mantienen una tendencia casi plana incrementando muy poco su rendimiento en función a la relación de acetaldehído.



**Figura 7.** Curvas cinéticas del eteno, dietiléter, propeno, etilacetato y acetona ( $T = 325^{\circ}\text{C}$ , relación Et/Acetal = 1,7; 2,2; 2,7; Presión total de operación = 1 atm).

Finalmente, en la Figura 8 se representa el rendimiento de los desconocidos frente a la conversión de etanol para los ensayos a temperatura de  $325^{\circ}\text{C}$  y relación etanol/acetaldehído de 1,7; 2,2 y 2,7. Aquí se observa que el rendimiento del grupo de desconocidos aumenta en función de la conversión de etanol, interpretándose como que se genera durante toda la operación. Sin embargo, su línea de tendencia muestra la posible existencia de un máximo, que al igual que en el caso del crotonaldehído, se interpreta como que este compuesto se va generando durante la operación hasta llegar a un máximo tras lo cual se empieza a consumir.



**Figura 8.** Curva cinética de los desconocidos ( $T = 325^{\circ}\text{C}$ , relación Et/Acetal = 1,7; 2,2; 2,7; Presión total de operación = 1 atm)

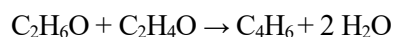
# 3 MODELO DE REACCIÓN

## 3.1 Esquema de reacción

Para obtener el esquema de reacción se proponen una serie de reacciones en función de los datos obtenidos en el laboratorio, es decir, los resultados experimentales Tabla 2, Tabla 3 y las curvas cinéticas de los productos Figura 6, Figura 7 y Figura 8.

Se van a presentar un conjunto de reacciones posibles para la formación de los principales compuestos, a su vez se propone una ecuación cinética para cada reacción dónde, inicialmente se asumen los órdenes de reacción igual a los estequiométricos. Las siguientes reacciones se han considerado irreversibles mediante la interpretación de los resultados de los experimentos realizados en las condiciones de operación ensayadas.

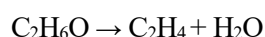
- La reacción principal de producción de 1,3-butadieno:



$$r_{\text{C}_4\text{H}_6} = r_1 = k_1 \cdot P_{\text{EtOH}} \cdot P_{\text{Acet}}$$

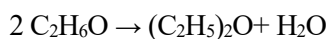
**Ecuación 1.** Reacción y velocidad de producción de 1,3-butadieno.

- La deshidratación de etanol:



$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = r_2 = k_2 \cdot P_{\text{EtOH}}$$

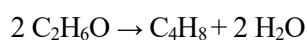
**Ecuación 2.** Reacción y velocidad de producción de etileno.



$$r_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2} = r_3 = k_3 \cdot P_{\text{EtOH}}^2$$

**Ecuación 3.** Reacción y velocidad de producción de dietiléter.

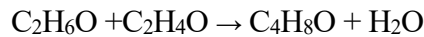
- La formación de alquenos, excepto el etileno, asimilados a butenos (butenos + propenos):



$$r_{\text{C}_4\text{H}_8} = r_4 = k_4 \cdot P_{\text{EtOH}}^2$$

**Ecuación 4.** Reacción y velocidad de producción de buteno.

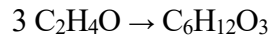
- La formación de compuestos oxigenados (etilacetato, butanal, acetona, butanol, propanal, crotonaldehído e isopropanol) asimilados a butanal:



$$r_{C_4H_8O} = r_5 = k_5 \cdot P_{EtOH} \cdot P_{Acet}$$

**Ecuación 5.** Reacción y velocidad de producción de comp. oxigenados asimilados al butanal.

- La formación de desconocidos asimilados a dietoxietano, siendo éste un compuesto que sirve para cuantificar los desconocidos (ya que es una mezcla de muchos compuestos) con una fórmula química que cuadra el balance de materia y la estequiometría de la reacción. Se asume que la producción de los desconocidos se realiza a partir del acetaldehído, además para cuadrar el balance se debería asumir que se produce hidrógeno, pero esto no es cierto ya que el catalizador utilizado no tiene centros que posibiliten la hidrogenización/deshidrogenización, por lo que la reacción de formación de desconocidos quedaría:



$$r_{C_6H_{14}O_{2,5}} = r_6 = k_6 \cdot P_{Acet}^3$$

**Ecuación 6.** Reacción y velocidad de producción de desconocidos asimilados al dietoxietano.

### 3.2 Etapa de ajuste

El objetivo del ajuste es determinar los parámetros cinéticos de las reacciones del modelo de reacción, mediante regresión ajustando el caudal molar de los reactivos y productos de reacción a la salida del reactor para múltiples condiciones de reacción.

El reactor con el que se trabaja es tubular, asumiendo un modelo ideal de flujo en pistón, por lo que se tiene una ecuación diferencial del balance de materia para la evolución del flujo molar de cada compuesto a lo largo del reactor.

Para realizar una estimación inicial aceptable de los parámetros iniciales se asume que el caudal total molar a lo largo del reactor es constante. Esta suposición sumada a la de que el patrón de flujo sea de pistón, llevan a que se pueda estimar la velocidad neta de reacción a partir de la pendiente de la curva  $y_i$  vs  $W/F$  y, poder así transformar el sistema de ecuaciones diferenciales en un sistema de ecuaciones algebraicas.

Para convertir las ecuaciones diferenciales en no lineales se asume que el flujo molar total ( $F$ ) permanece constante a lo largo del reactor por lo que quedaría:

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

**Ecuación 7.** Conversión de ecuaciones diferencial del balance

Siendo en la Ecuación 7,  $y_i$  la fracción molar del componente  $i$  a la salida del reactor,  $F$  el flujo molar total a la entrada del reactor (mol/h) y  $W$  la masa de catalizador (g).

La metodología de ajuste se compone de dos pasos, un ajuste aproximado desarrollado con Excel y un ajuste riguroso que se desarrolla con MATLAB.

### 3.2.1 Obtención de los parámetros iniciales por el método aproximado

A continuación, se procede a la obtención de los parámetros iniciales mediante el método aproximado, los parámetros iniciales están compuestos por las constantes de reacción  $k_i$ , las energías de activación  $E_{ai}$  y los coeficientes estequiométricos  $n_i$  de las diferentes reacciones.

La ventaja del cálculo mediante el método aproximado es que, realizando el ajuste de los parámetros iniciales mediante este método, se consiguen convertir las ecuaciones diferenciales del balance de materia en ecuaciones algebraicas, donde el término de la derivada se determina gráficamente como la pendiente de la curva de la composición de la fase gas ( $y_i$ ) frente a la relación  $W/F$ , evitando así la integración del sistema de ecuaciones diferenciales a lo largo del reactor, donde  $W$  es la masa de catalizador utilizada en la operación en gramos y  $F$  es el flujo molar total a la entrada del reactor.

El método es aproximado porque asume que el flujo molar,  $F$ , es constante durante toda la operación cuando no lo será ya que las reacciones no tienen porque tener el mismo número de moles de reactivos que de productos (esta suposición no es muy arriesgada ya que se tiene un caudal considerable de nitrógeno inerte en el reactor).

En primer lugar, se determina una ecuación cinética para cada reacción, Ecuación 1 a 6, de las reacciones del modelo cinético:

**Tabla 5.** Reacciones y ecuaciones cinéticas.

	<b>Reacciones del modelo cinético</b>	<b>Ecuación Cinética</b>
1	$C_2H_6O + C_2H_4O \rightarrow C_4H_6 + 2 H_2O$	$r_1 = k_1 \cdot P_{EtOH} \cdot P_{Acet}$
2	$C_2H_6O \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$r_2 = k_2 \cdot P_{EtOH}$
3	$2 C_2H_6O \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$	$r_3 = k_3 \cdot P_{EtOH}^2$
4	$2 C_2H_6O \rightarrow C_4H_8 + 2 H_2O$	$r_4 = k_4 \cdot P_{EtOH}^2$
5	$C_2H_6O + C_2H_4O \rightarrow C_4H_8O + H_2O$	$r_5 = k_5 \cdot P_{EtOH} \cdot P_{Acet}$
6	$3 C_2H_4O \rightarrow C_6H_{14}O_2$	$r_6 = k_6 \cdot P_{Acet}^3$

A continuación, se presentan los balances molares para cada uno de los compuestos asimilados en una pequeña rodaja del reactor:

$$\frac{dF_{EtOH}}{dW} = -(r_1 + r_2 + 2 \cdot r_3 + 2 \cdot r_4 + r_5)$$

**Ecuación 8.** Balance molar del etanol.

$$\frac{dF_{Acet}}{dW} = -(r_1 + r_5 + 3 \cdot r_6)$$

**Ecuación 9.** Balance molar del acetaldehído.

$$\frac{dF_{H2O}}{dW} = 2 \cdot r_1 + r_2 + r_3 + 2 \cdot r_4 + r_5$$

**Ecuación 10.** Balance molar del agua.

$$\frac{dF_{C_4H_6}}{dW} = r_1$$

**Ecuación 11.** Balance molar del 1,3- butadieno.

$$\frac{dF_{C_2H_4}}{dW} = r_2$$

**Ecuación 12.** Balance molar del eteno.

$$\frac{dF_{(C_2H_5)_2O}}{dW} = r_3$$

**Ecuación 13.** Balance molar del dietiléter.

$$\frac{dF_{C_4H_8}}{dW} = r_4$$

**Ecuación 14.** Balance molar del buteno.

$$\frac{dF_{C_4H_8O}}{dW} = r_5$$

**Ecuación 15.** Balance molar del butanal.

$$\frac{dF_{C_6H_{14}O_2}}{dW} = r_6$$

**Ecuación 16.** Balance molar del dietoxietano.



Para el desarrollo del método aproximado, se va a realizar el siguiente procedimiento para los datos experimentales, correspondientes a las temperaturas de 300, 325 y 350 °C, relación etanol /acetaldehído de 1,7; 2,2 y 2,7 y sin agua a la entrada del reactor (0% p/p agua a la entrada):

1. En primer lugar, tras calcular la fracción molar de cada componente  $i$ , se crean curvas representativas de  $y_i$  frente a  $W/F$  y, mediante una línea de tendencia se ajusta a un polinomio, cuya derivada determina las velocidades de reacción netas de producción.

Los valores de  $y_i$  se calcularon para cada ensayo como el caudal molar del compuesto  $i$  entre el caudal molar total del reactor en ese ensayo y la relación  $W/F$  se calcula como la división de la masa del catalizador y el flujo molar total a la entrada del reactor.

**Tabla 6.** Relación  $W/F$  para todas las temperaturas. (0% p/p agua, Presión total de operación = 1 atm)

Experimento	Temperatura (°C)	W/F (g·h/mol)
1	325	8,026
2	325	5,163
3	325	19,011
4	350	8,026
5	350	5,165
6	350	19,011
7	300	8,026
8	300	5,165
9	300	19,011
10	325	8,396
11	325	5,311
12	325	20,000
13	325	38,023
14	325	9,225
15	325	5,797
16	325	21,186
17	325	42,194
18	300	9,225
19	300	5,797
20	300	21,186
21	300	42,194
22	350	9,225
23	350	5,797
24	350	21,186
25	350	42,194

Utilizando la relación  $W/F$ , se crean gráficas para cada componente enfrentando la fracción molar ( $y_i$ ) frente a la relación  $W/F$  para todos los experimentos. Se obtendrán las gráficas para cada componente, donde la pendiente de estas curvas será la velocidad de producción o consumo neta de cada sustancia, es decir, el término de la izquierda de las ecuaciones 8 a 16, las ecuaciones de balance de materia. Para ello se ajusta matemáticamente cada curva  $y_i$ - $W/F$  y, para diferentes puntos de  $W/F$  se determina la pendiente de cada curva mediante la derivada numérica.

Para evitar la incertidumbre de las curvaturas en los extremos se decide no considerar los datos que comienzan y finalizan las curvas, ya que para algunas sustancias la composición podría decrecer con W/F y esos puntos no se deben tener en cuenta ya que implican que estas sustancias se consumen.

2. Luego, se calcula la velocidad de reacción bruta de producción mediante los balances de materia donde las presiones parciales en las ecuaciones cinéticas para cada sustancia se calculan como  $P \cdot y_i$ .

Se presentarán las velocidades netas de producción calculadas experimentalmente y las velocidades brutas calculadas a partir del balance de materia para los todos los experimentos a relación etanol/acetaldéhidó 1,7; 2,2 y 2,7.

Para cada valor de W/F las velocidades netas se obtienen a partir de las derivadas de las curvas presentadas anteriormente. Mientras que, las velocidades de reacción brutas se obtienen mediante los balances de materia, resolviendo un problema sobredimensionado, ya que se tienen más ecuaciones (Ecuaciones 7 a 15) que incógnitas.

3. Seguidamente, se representa la velocidad de reacción del modelo frente a la velocidad de reacción experimental, es decir, la velocidad de reacción bruta frente a la neta. Mediante solver de Excel se hace una regresión para cada reacción, de la constante cinética, así como de los coeficientes estequiométricos a las diferentes temperaturas.

Mediante SOLVER de Excel se procede a minimizar el error entre la velocidad de reacción predicha por el modelo y la experimental para cada sustancia considerando todo el conjunto de experimentos  $j$ :

$$error = \sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$$

**Ecuación 17.** Cálculo de error.

Se pone como celda objetivo la minimización del error de las velocidades de cada producto y se establece como celdas de cambio tanto las constantes de reacción como los coeficientes estequiométricos de cada reacción, además se establece como restricción que  $k$  sea mayor que 0.

4. Y, finalmente, una vez obtenida estas constantes de reacción  $k_i$  y los coeficientes estequiométricos a las tres temperaturas diferentes, se ajusta y se calcula la energía de activación  $E_{ai}$  aproximada para cada reacción.

Mediante la ecuación de Arrhenius, Ecuación 18:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

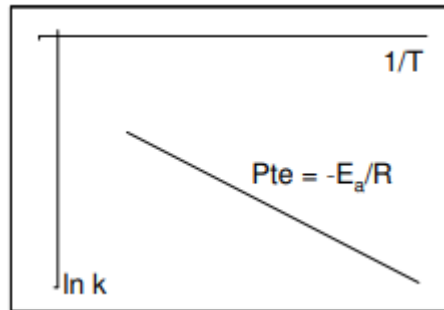
**Ecuación 18.** Ecuación de Arrhenius

Para calcular la energía de activación mediante regresión lineal, la ecuación de Arrhenius se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right)$$

**Ecuación 19.** Ecuación de Arrhenius linealizada

Para ello se representará para cada reacción el logaritmo neperiano de las constantes de reacción frente a  $1/T$  para las diferentes temperaturas encontrándose la temperatura en Kelvin. Como se puede observar en la Figura 9, se obtendrá una línea recta en la que en el eje de ordenadas corresponde a  $\ln(k)$  y el eje de abscisas a la inversa de la temperatura. Aquí la ordenada en el origen será  $\ln(A)$  mientras que la pendiente corresponderá a  $-E_a/R$ .



**Figura 9.** Cálculo gráfico de la energía de activación [9].

Finalmente, de esta forma se calcula fácilmente la energía de activación de las diferentes reacciones del modelo de la siguiente forma:

$$E_{a_i} = (-)pendiente \cdot R \quad \text{donde } R = 8,3143 \frac{J}{mol \cdot K}$$

**Ecuación 20.** Cálculo de energía de activación

### 3.2.2 Obtención de los parámetros cinéticos por el método riguroso

El método de ajuste riguroso tiene como objetivo la minimización de la función objetivo en función del principio de máxima verosimilitud. Con el método de máxima verosimilitud, se consigue escoger como valor estimado del parámetro aquel que tiene mayor probabilidad de ocurrir, es decir, aquel que es más compatible con los datos experimentales. [10].

Por lo tanto, con el método riguroso se procede a estimar los parámetros del modelo cinético de forma de que sean los más probables a partir de los datos obtenidos.

Suponiendo que se tiene un m.a.s.  $X_1, \dots, X_n$  independientes e idénticamente distribuidas con función de densidad de probabilidad  $f(x, \theta)$  conocida salvo por los parámetros  $\theta$ , entonces:

La función de densidad conjunta se define en la ecuación x y se llamará función de verosimilitud:

$$\mathcal{L}(\theta) = \prod_{i=1}^n f(x_i, \theta)$$

**Ecuación 21.** Función de verosimilitud

Y la log-verosimilitud se define como:

$$l(\theta) = \log \mathcal{L}(\theta) = \sum_{i=1}^n \log f(x_i, \theta)$$

**Ecuación 22.** Función de log-verosimilitud

La función de verosimilitud no es más que la densidad conjunta de los datos, con la diferencia de que la tratamos como función del parámetro  $\theta$ . El estimador de máxima verosimilitud es el valor de  $\theta$  que maximiza  $\mathcal{L}(\theta)$ . El máximo de  $l(\theta)$  se alcanza en el mismo lugar que el máximo de  $\mathcal{L}(\theta)$ , por lo que maximizar la log-verosimilitud es equivalente a maximizar la verosimilitud.

Teniendo en cuenta esto y particularizando para el caso de obtener los parámetros cinéticos rigurosamente [11], al cumplirse que los errores en las observaciones son independientes y que están normalmente distribuidos, la función de log- verosimilitud se describirá como:

$$\log \mathcal{L}(\theta, V_y) = \frac{N \cdot x}{2} \cdot \log 2\pi - \frac{N}{2} \cdot \log V_y - \frac{1}{2} [V_y^{-1} \cdot M(\theta)]^T$$

**Ecuación 23.** Logaritmo de la función de máxima verosimilitud [12]

Donde N es el número de observaciones y x es el número de variables independientes (presión, temperatura, mol/h de los compuestos en la alimentación del reactor y la masa de catalizador). Además, en el problema se tienen 10 variables independientes y correspondientes a los caudales molares de cada compuesto (etanol, acetaldehído, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, 1,3-butadieno, eteno, dietiléter, buteno, otros y desconocidos) en este orden.

Por otro lado,  $V_y$  es la matriz de varianza-covarianza de las variables independientes, cuyos elementos de la diagonal serán las varianzas de las variables y  $M(\theta)$  es la matriz de momentos de los residuos que se calcularía de la siguiente forma:

$$M(\theta) = \sum_{j=1}^N e_j(\theta) x e_j^T(\theta)$$

**Ecuación 24.** Matriz de momentos de los residuos

Donde el vector residuos para una observación  $j$  será:  $e_j = [y_{1j} - \hat{y}_{1j}, \dots, y_{10j} - \hat{y}_{10j}]$  siendo  $\hat{y}$  las variables dependientes calculadas a partir del modelo de reactor  $\hat{y} = f(x, \theta)$ .

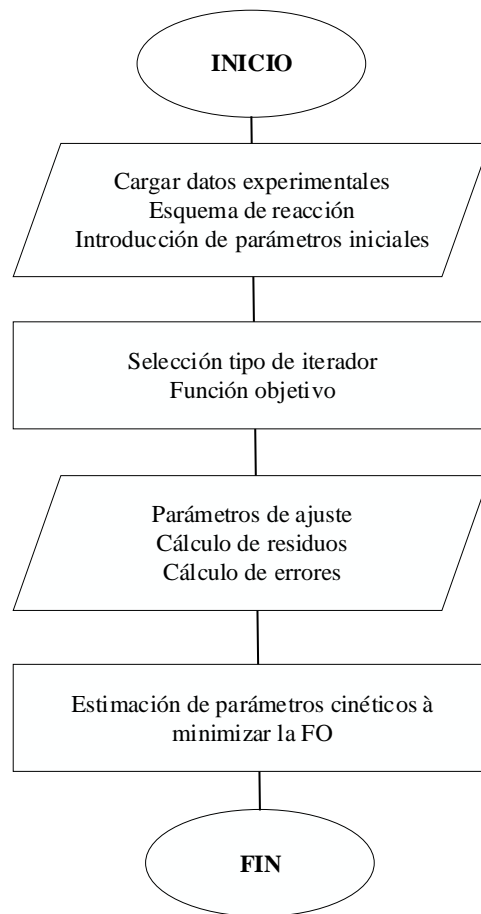
Por tanto, maximizar el logaritmo de la función de máxima verosimilitud equivaldrá a minimizar la función objetivo que será la siguiente, se asume que la matriz  $V_y$  es diagonal e igual para todas las observaciones.

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

**Ecuación 25.** Función objetivo del método riguroso

Al escalar la suma de los residuos al cuadrado mediante la desviación típica estándar al cuadrado se evita que para las diferencias entre las magnitudes de las distintas respuestas den más peso a unas que a otras.

A continuación, en la Figura 10, se presenta el algoritmo [13] seguido de resolución del ajuste del método riguroso que se seguirá en MATLAB:



**Figura 10.** Algoritmo de estimación de parámetros cinéticos.

Se comenzará cargando los datos experimentales, introduciendo el esquema de reacción del modelo y los parámetros iniciales que se calcularon mediante el método aproximado. Luego se seleccionará el tipo de iterador que se usará y se ejecutará la función objetivo, la cual se minimizará hasta conseguir los parámetros cinéticos óptimos del modelo ( $\hat{\theta}$ ). Partiendo de los parámetros iniciales, se calcularán para cada experimento los caudales a la salida del reactor para los diferentes compuestos y mediante la integración de las ecuaciones diferenciales de balance de materia del reactor. Seguidamente, se calcularán los vectores residuo para cada componente y con ellos y las desviaciones típicas se calculan los errores.

Este es un algoritmo iterativo en el que, una vez terminado, se deberán introducir manualmente los parámetros cinéticos obtenidos en la siguiente iteración. Las interacciones deberán parar una vez conseguida la minimización total de la función objetivo.

### 3.2.3 Obtención de los intervalos de confianza

A continuación, una vez obtenidos los valores de los parámetros cinéticos mediante el método riguroso se procede a obtener los intervalos de confianza de dichos parámetros, para poder así estudiar la incertidumbre que se comete con la estimación de los parámetros con el método riguroso.

Los intervalos de confianza son un rango de valores entre los que posiblemente se encuentre el verdadero valor de ese parámetro, ya que es un intervalo que mide el margen de error que puede tener una estimación. Los intervalos de confianza proporcionan un rango de valores en el que con una probabilidad del  $1 - \alpha$  (nivel de confianza) se encuentra el verdadero valor de los parámetros.

Para la determinación de los intervalos de confianza se tomará la siguiente ecuación:

$$\theta = \hat{\theta} \pm t_{\frac{\alpha}{2}, ngl} \cdot \sqrt{V_{\theta}^T}$$

**Ecuación 26.** Determinación de intervalos de confianza

Donde  $t_{\frac{\alpha}{2}, ngl}$  es el valor de la distribución t de Student con ngl grados de libertad y  $V_{\theta}$  es la matriz de varianza-covarianza de los parámetros.

Al igual que anteriormente, se asume que los errores en los parámetros son normalmente distribuidos por lo que se puede calcular  $V_{\theta}$  a partir de la matriz hessiana evaluada en el punto óptimo.

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

**Ecuación 27.** Cálculo de la matriz hessiana

Para el cálculo de la matriz de covarianza a partir del hessiano, se necesita previamente la matriz jacobiana de los residuos:

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

**Ecuación 28.** Cálculo de matriz jacobiana

Se puede demostrar fácilmente que  $\nabla F.O. = 2 \cdot J^T \cdot r$  ya que:

$$\nabla F.O. = \frac{\partial F.O.}{\partial \theta} = \frac{\partial \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^N r_{ij}^2}{\partial \theta} = 2 \cdot J^T \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial \theta} = 2 \cdot J^T \cdot r$$

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

La matriz hessiana se puede expresar en función de la matriz jacobiana de la siguiente forma, donde se asume que al ser el valor de los residuos en el óptimo muy pequeños, se desprecian los términos de la ecuación relativos al residuos, quedando la aproximación de Gauss-Newton del hessiano.

$$H(\hat{\theta}) \cong 2 \cdot J^T \cdot J$$

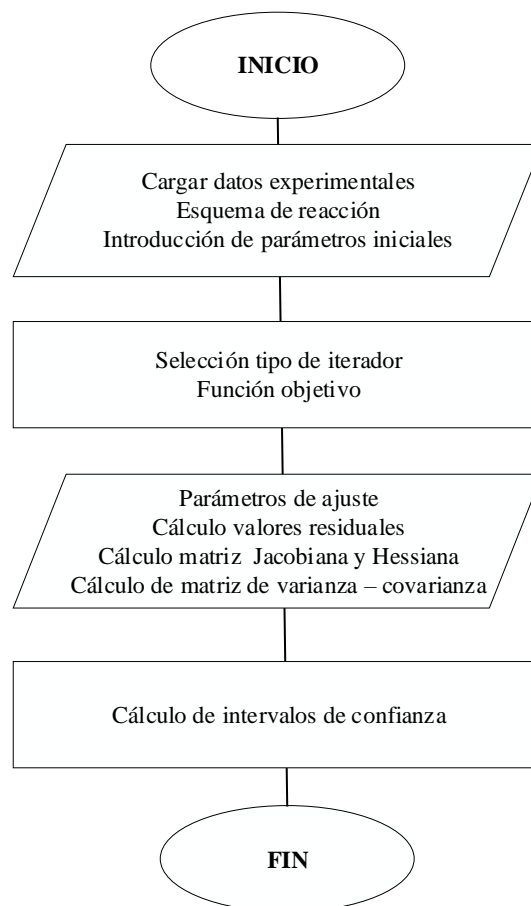
**Ecuación 29.** Cálculo de matriz hessiana mediante la matriz jacobiana

Por tanto, la matriz de covarianza se calcula de la siguiente forma:

$$V_{\theta}^{-1} = \frac{1}{2} \cdot H(\hat{\theta}) \cong J^T \cdot J \text{ donde } V_{\theta} \cong (J^T \cdot J)^{-1}$$

**Ecuación 30.** Cálculo de matriz de covarianza

A continuación, en la Figura 11, se presenta el pseudo código planteado para la obtención de los intervalos de confianza de los parámetros cinéticos.



**Figura 11.** Algoritmo de estimación de intervalos de confianza.



Se comienza cargando los datos experimentales, el esquema de reacción e introduciendo los parámetros iniciales, luego se selecciona el tipo de iterador y se construye la función objetivo. Seguidamente se calcularán los parámetros del ajuste, los valores residuales, la matriz jacobiana y hessiana y la matriz de varianza-covarianza. Calculándose finalmente los intervalos de confianza de los parámetros.

### 3.2.4 Desarrollo en MATLAB

El código desarrollado en MATLAB para la obtención de los parámetros cinéticos por el método riguroso está compuesto por tres partes:

- El código principal, el main script, llamado “Reactor”, aquí se definen los valores iniciales de los parámetros cinéticos (los calculados mediante el método simplificado).

Estos valores iniciales están contenidos en una matriz de dimensiones 1x20, llamada param0. Los primeros 6 valores de esta matriz son los correspondientes a las constantes de velocidad de las reacciones del modelo, los siguientes 6 valores serán los correspondientes a las energías de activación de estas reacciones y finalmente, los 8 valores restantes son los valores de los coeficientes estequiométricos de las reacciones.

```
param0= [kinic_i Einic_i n_i]
```

**Ecuación 31.** Construcción de los parámetros iniciales en MATLAB.

Mediante fminsearch se encontrará el mínimo de la función objetivo partiendo de param0 y devolviendo paramcalc, que serán los valores finales de los parámetros cinéticos. En este main también se determina el número de iteraciones a realizar por el modelo.

- El siguiente código será el de la función de síntesis de butadieno, en esta función se describen las velocidades de reacción brutas del sistema y, mediante la función deriv se deriva determinando así los caudales molares a la salida del reactor que minimizan el error.
- El último código será el correspondiente a la función objetivo, llamado FObjetivo, mediante esta función se calculará el error cometido. Aquí se cargan los siguientes datos experimentales:
  - “inputs”, que es una matriz de dimensiones 40x6 compuesta por los valores de presión, temperatura, caudal de entrada del reactor.

```
Inputs = [T, P, mol/h etanol, mol/h acetaldehído, mol/h N2, mol/h H2O]
```

**Ecuación 32.** Construcción de inputs en MATLAB.

- “mcat”, que es una matriz 40x1 compuesta por la masa de catalizador en gramos.
- “outputs”, que es una matriz de dimensiones 40x10 compuesta por los valores de caudal a la salida del reactor.

Outputs = [mol/h etanol, mol/h acetaldehído, mol/h N2, mol/h H2O, mol/h butadieno, mol/h eteno, mol/h dietiléter, mol/h buteno, mol/h otros, mol/h desconocidos]

**Ecuación 33.** Construcción de outputs en MATLAB.

- “coef”, que es la matriz de coeficientes estequiométricos compuesta:

	<i>EtOH</i>	<i>Acet</i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>1,3 – But</i>	<i>Eteno</i>	<i>Diet</i>	<i>Buteno</i>	<i>Otros</i>	<i>Desc</i>
<i>r<sub>1</sub></i>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
<i>r<sub>2</sub></i>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
<i>r<sub>3</sub></i>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
<i>r<sub>4</sub></i>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
<i>r<sub>5</sub></i>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
<i>r<sub>6</sub></i>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

**Figura 12.** Matriz de coeficientes estequiométricos.

Mediante la función de Matlab `ode45` se hace la derivada de la función de síntesis de butadieno desde la masa de catalizador 0 a `mcat(i)` tomando como valores iniciales los valores del input, los parámetros `paramcalc` y la matriz de coeficientes.

Seguidamente, se calculan los residuos de cada uno de los compuestos y con éstos su error.

Y, finalmente, se crean las gráficas de ajuste de los diferentes componentes.

# 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En este apartado se va a llevar a cabo la presentación de los resultados y su discusión.

Para la realización del ajuste mediante el método aproximado, se tomaron los datos correspondientes a los ensayos realizados a las tres temperaturas diferentes (300, 325 y 350 °C) sin agua en la alimentación del reactor, Tabla 7. Mientras que para el ajuste con el método riguroso se tomaron los datos correspondientes a todos los ensayos realizados a las tres temperaturas diferentes y, tanto con como, sin agua a la entrada del reactor, Tabla 7 y Tabla 8.

Para ello, se realizó una elección aleatoria de datos, excluyéndose los ensayos que están sombreados en azul, Tabla 7 y Tabla 8, para poder realizar posteriormente una comprobación del modelo.

- Se comienza desarrollando la obtención de los parámetros cinéticos iniciales mediante el método simplificado, aquí se trabajará con solver de Excel para realizar las regresiones necesarias.

Los ensayos que se utilizarán serán los correspondientes a los experimentos realizados sin agua en la alimentación del reactor, es decir, los correspondientes a la Tabla 7.

- Después se desarrolla el procedimiento de obtención de los parámetros cinéticos óptimos mediante el método riguroso, aquí se trabajará con MATLAB.

Los ensayos que se utilizarán serán todos los experimentos realizados, tanto los realizados sin agua en la alimentación del reactor, como los realizados con agua en la alimentación, se utilizarán los correspondientes a las Tablas 7 y Tabla 8.

- Seguidamente, se obtendrán los intervalos de confianza de los parámetros cinéticos óptimos.

## 4.1 Resultados experimentales utilizados para la determinación del modelo

En la Tabla 7 y 8 se muestran los flujos molares a la entrada y a la salida del reactor para todos los experimentos. En la tabla 7, se observan los ensayos del 1 al 25, los que se realizan sin agua a la entrada del reactor, mientras que en la tabla 8 se encuentran los ensayos del 26 al 49, realizados con un 7,5% p/p de agua a la entrada del reactor.

**Tabla 7.** Cálculos de flujo a entrada y salida de los resultados experimentales (0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).

Ensayos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
T (°C)	325	325	325	350	350	350	300	300	300	325	325	325	325	325	325	325	325	300	300	300	300	350	350	350	350
WHSV (h-1)	1.03	1.63	0.44	1.03	1.63	0.44	1.03	1.63	0.44	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22	1.03	1.63	0.44	0.22
EtOH/Ac (mol)	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.2	2.2	2.2	2.2	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
<b>Flujo molar a la entrada del reactor (<math>\cdot 10^3</math>)</b>																									
Etanol (mol/h)	17	26	7	17	26	7	17	26	7	16	25	7	3	14	23	6	3	14	23	6	3	14	23	6	3
Acetaldehído (mol/h)	6	10	3	6	10	3	6	10	3	7	11	3	2	8	13	4	2	8	13	4	2	8	13	4	2
Nitrógeno (mol/h)	102	158	43	102	158	43	102	158	43	96	153	40	21	86	137	38	19	86	137	38	19	86	137	38	19
<b>Flujo molar a la salida del reactor (<math>\cdot 10^3</math>)</b>																									
1,3-Butadieno (mol/h)	4,7	5,9	2,1	4,5	6,0	2,2	3,9	4,8	1,7	4,8	6,5	2,3	1,2	5,9	7,5	2,6	1,4	4,4	5,4	2,1	1,1	6,1	8,1	2,8	1,4
Etano (mol/h)	0,38	0,36	0,22	1,1	1,0	0,65	0,14	0,13	0,066	0,35	0,28	0,19	0,14	0,28	0,24	0,15	0,12	0,077	0,085	0,048	0,031	0,66	0,65	0,42	0,3
Dietiléter (mol/h)	0,12	0,15	0,067	0,19	0,23	0,1	0,081	0,09	0,034	0,1	0,095	0,047	0,032	0,066	0,074	0,033	0,023	0,048	0,07	0,023	0,013	0,11	0,15	0,06	0,034
Butano (mol/h)	0,25	0,29	0,12	0,27	0,31	0,15	0,18	0,65	0,087	0,24	0,31	0,15	0,088	0,35	0,42	0,19	0,14	0,24	0,3	0,14	0,098	0,45	0,52	0,24	0,17
Desconocidos (mol/h)	0,1	0,12	0,083	0,11	0,16	0,057	0,12	0,28	0,088	0,19	0,26	0,13	0,048	0,24	0,29	0,11	0,06	0,25	0,48	0,12	0,097	0,2	0,32	0,11	0,058
Otros (mol/h)	0,48	0,69	0,14	0,39	0,6	0,12	0,57	0,81	0,26	0,4	0,71	0,19	0,14	0,76	1,1	0,37	0,19	0,79	1,2	0,39	0,22	0,58	0,76	0,22	0,19
Etanol (mol/h)	9,6	17	4,0	9,0	16	3,4	11	18	4,6	9,1	16	3,4	1,5	6,1	12	2,3	0,93	8,2	15	3,2	1,5	5,5	11	1,9	0,65
Acetaldehído (mol/h)	1,5	3,4	0,45	1,6	3,4	0,41	1,8	3,7	0,62	1,5	3,7	0,48	0,17	1,5	4,1	0,5	0,17	2,6	5,6	0,74	0,27	1,6	3,9	0,45	0,15
H <sub>2</sub> O (mol/h)	11	14	4,8	11	15	5,6	9,1	12	3,9	11	15	5,4	2,9	14	17	6,2	3,4	10	13	5,1	2,7	14	19	6,8	3,7
N <sub>2</sub> (mol/h)	100	160	43	100	160	43	100	160	43	96	150	40	21	86	140	38	19	86	140	38	19	86	140	38	19

**Tabla 8.** Cálculos de flujo a entrada y salida de los resultados experimentales (7,5%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).

Ensayos	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
T (°C)	325	325	325	325	300	300	300	300	350	350	350	350	325	325	325	325	300	300	300	300	350	350	350	350
WHSV (h-1)	1,03	1,63	0,44	0,22	1,03	1,63	0,44	0,22	1,03	1,63	0,44	0,22	1,03	1,63	0,44	0,22	1,03	1,63	0,44	0,22	1,03	1,63	0,44	0,22
EtOH/Ac (mol)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
<b>Flujo molar a la entrada del reactor (-10<sup>3</sup>)</b>																								
Etanol (mol/h)	14	23	6	3	14	23	6	3	14	23	6	3	17	26	7	4	17	26	7	4	17	26	7	4
Acetaldehído (mol/h)	8	13	4	2	8	13	4	2	8	13	4	2	6	10	3	1	6	10	3	1	6	10	3	1
Agua (mol/h)	5	7	2	1	5	7	2	1	5	7	2	1	5	7	2	1	5	7	2	1	5	7	2	1
Nitrógeno (mol/h)	80	129	35	19	80	129	35	19	80	129	35	19	99	153	43	21	99	153	43	21	99	153	43	21
<b>Flujo molar a la salida del reactor (-10<sup>3</sup>)</b>																								
1,3-Butadieno (mol/h)	4,3	4,4	2,2	1,2	4,0	4,6	1,9	1,2	5,3	8,0	2,9	1,5	3,3	3,9	1,7	9,8	3,5	4,6	1,9	1,2	5,0	6,6	2,3	1,3
Etano (mol/h)	0,13	0,11	0,11	0,097	0,067	0,065	0,038	0,024	0,56	0,66	0,53	0,41	0,2	0,18	0,17	0,15	0,084	0,089	0,069	0,083	1,0	0,99	0,72	0,66
Dietiléter (mol/h)	0,04	0,037	0,028	0,024	0,027	0,033	0,016	0,012	0,084	0,11	0,056	0,031	0,061	0,068	0,048	0,037	0,047	0,051	0,03	0,03	0,17	0,19	0,1	0,074
Butano (mol/h)	0,31	0,28	0,2	0,12	0,23	0,25	0,14	0,11	0,39	0,51	0,27	0,2	0,19	0,2	0,11	0,071	0,21	0,28	0,12	0,095	0,3	0,35	0,14	0,089
Desconocidos (mol/h)	0,24	0,31	0,14	0,074	0,3	0,49	0,16	0,1	0,27	0,4	0,15	0,088	0,19	0,25	0,093	0,049	0,24	0,37	0,12	0,071	0,18	0,23	0,076	0,044
Otros (mol/h)	0,75	0,89	0,35	0,18	0,76	0,98	0,42	0,25	0,52	0,76	0,25	0,13	0,35	0,43	0,17	0,097	0,48	0,76	0,25	0,14	0,3	0,4	0,12	0,069
Etanol (mol/h)	8,8	18	2,9	1,3	9,3	17	3,4	1,3	6,8	11	1,4	0,36	12	21	4,6	2,0	13	22	4,9	1,7	9,5	18	3,6	1,1
Acetaldehído (mol/h)	2,4	5,9	0,67	0,23	2,5	5,9	0,79	0,25	1,9	3,9	0,31	0,096	2,0	4,4	0,57	0,21	1,5	3,2	0,39	0,097	1,0	2,4	0,31	0,087
H <sub>2</sub> O total a la salida (mol/h)	15	18	7,4	4,0	14	18	6,6	3,9	17	26	9,3	5,1	12	16	6,2	3,4	12	16	5,9	3,8	16	21	7,4	4,4

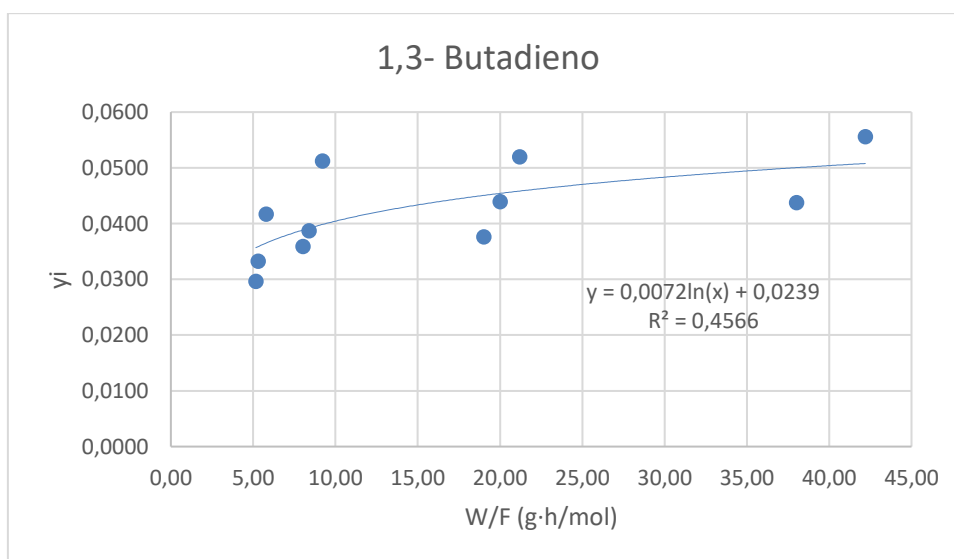
## 4.2 Resultados del método simplificado

### 4.2.1 Ajuste órdenes de reacción y constantes de velocidad a 325°C

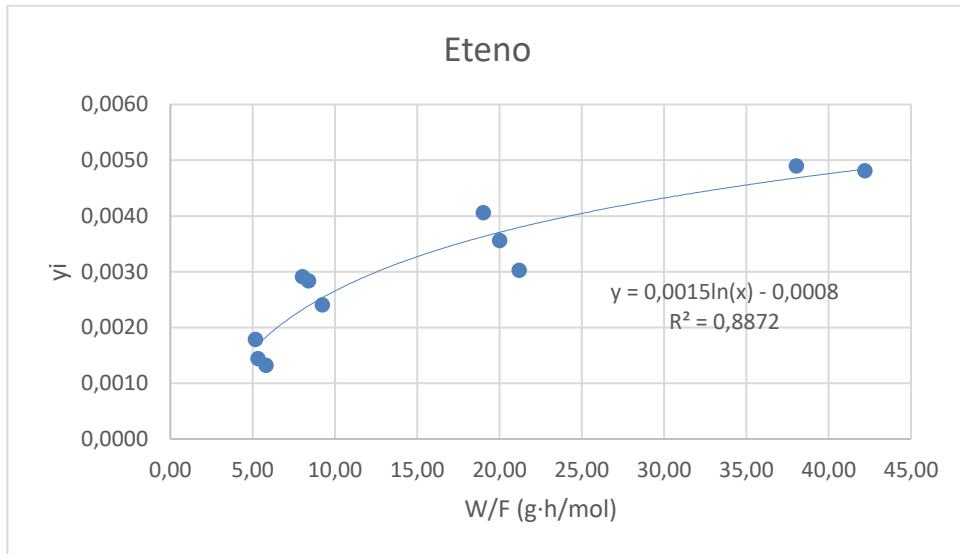
A continuación, se presentan las gráficas para cada compuesto  $y_i$  frente a  $W/F$ , Figura 13, en las que pendiente de la curva es la velocidad de producción o consumo neta de cada sustancia, es decir, el término de la izquierda de las ecuaciones 8 a 16. Para ello se ajusta matemáticamente cada curva  $y_i$ - $W/F$  y a diferentes puntos  $W/F$  se determina la pendiente de cada curva mediante la derivada numérica.

**Tabla 9.** Curvas de  $y_i$  vs  $W/F$  de las sustancias y sus derivadas ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación=1 atm).

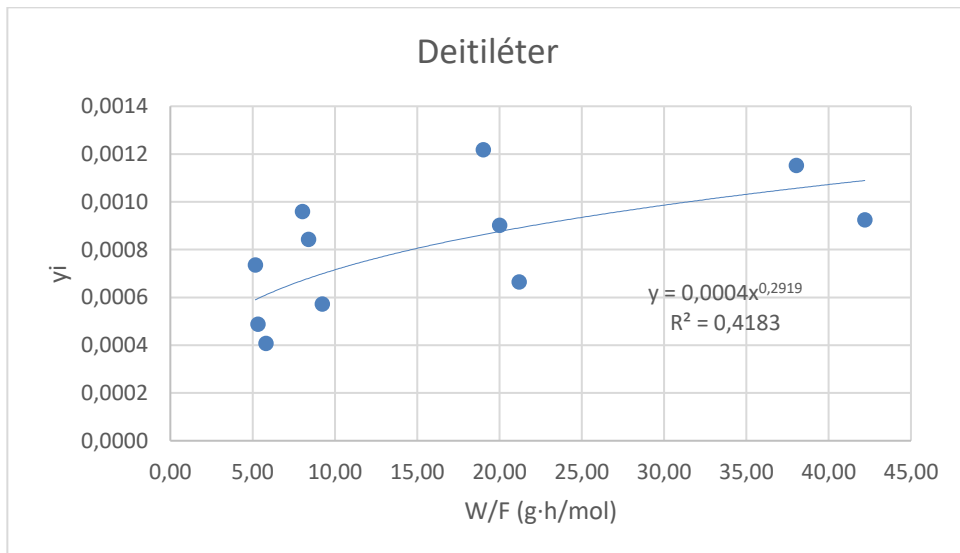
	$y(x)$	$r(x)$
1,3- Butadieno	$y = 0,0072\ln(x) + 0,0239$	$r = 0,0072/x$
Eteno	$y = 0,0015\ln(x) - 0,0008$	$r = 0,0015/x$
Dietiléter	$y = 0,0002\ln(x) + 0,0003$	$r = 0,0002/x$
Buteno	$y = 0,0012\ln(x) - 0,0003$	$r = 0,012/x$
Butanal	$y = 0,0008\ln(x) + 0,0027$	$r = 0,0008/x$
Dietoxietano	$y = 0,0005\ln(x) + 0,0003$	$r = 0,0005/x$
Etanol	$y = -0,015\ln(x) + 0,1039$	$r = -0,015/x$
Acetaldehído	$y = -0,006\ln(x) + 0,0278$	$r = -0,006/x$
Agua	$y = 0,0195\ln(x) + 0,0495$	$r = 0,0195/x$



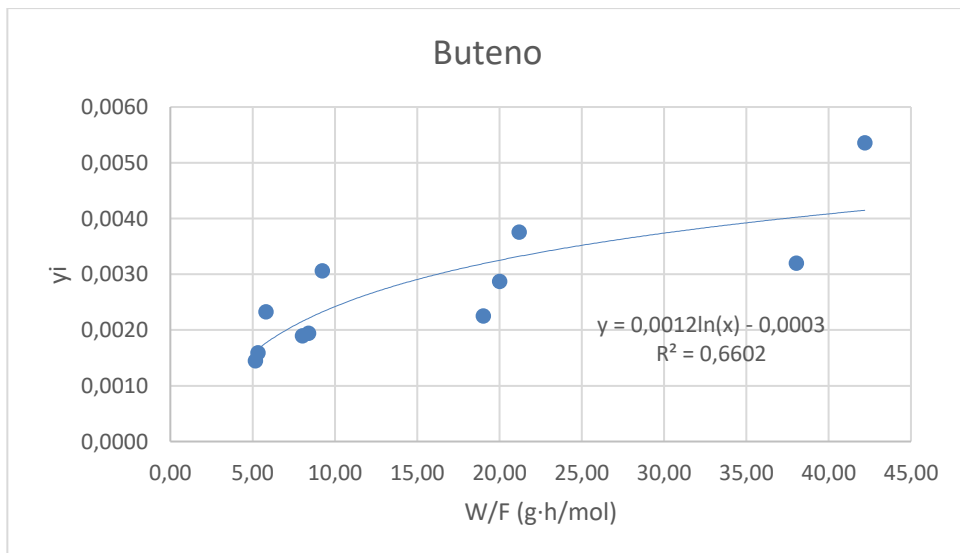
**Figura 13.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el 1,3-butadieno ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



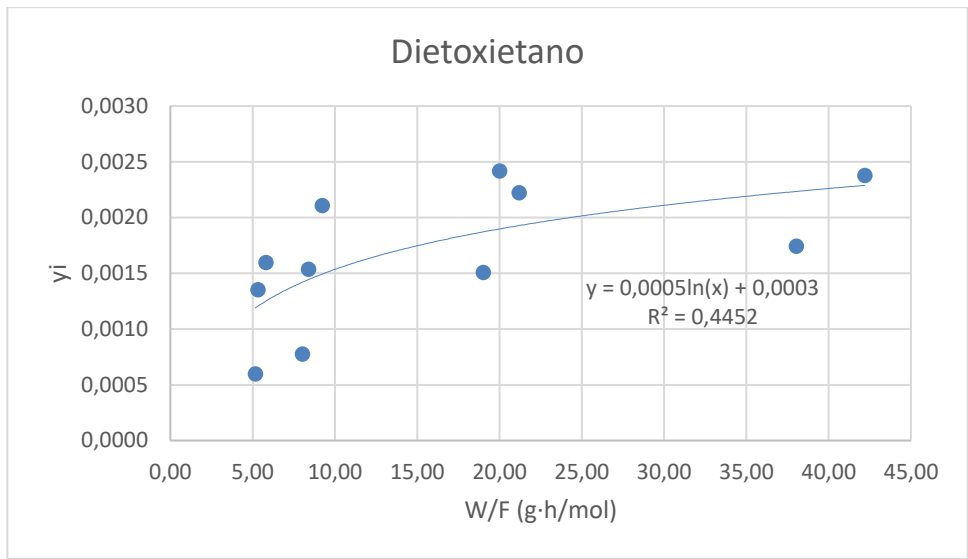
**Figura 14.** Representación de  $y_i$  vs W/F (g·h/mol) para el eteno ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



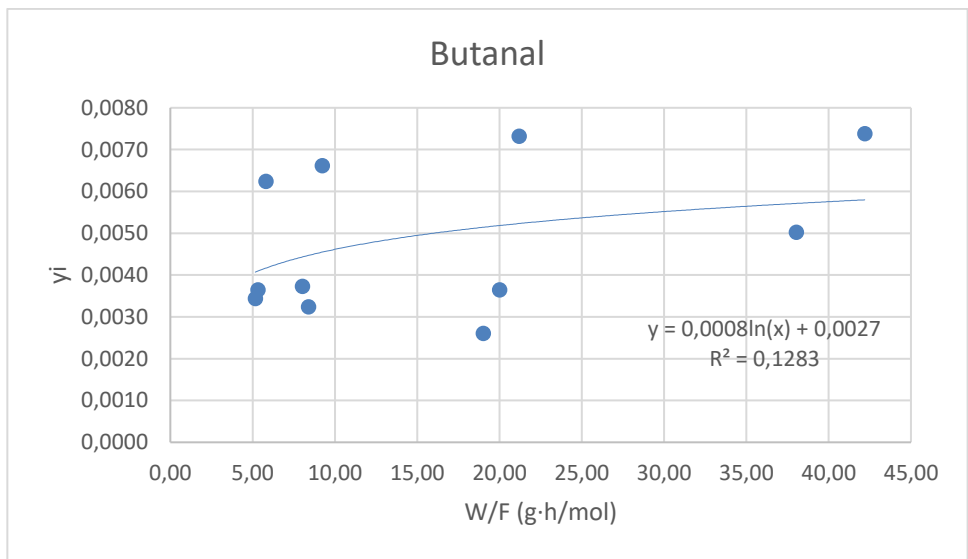
**Figura 15.** Representación de  $y_i$  vs W/F (g·h/mol) para el dietiléter ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



**Figura 16.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el buteno ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).

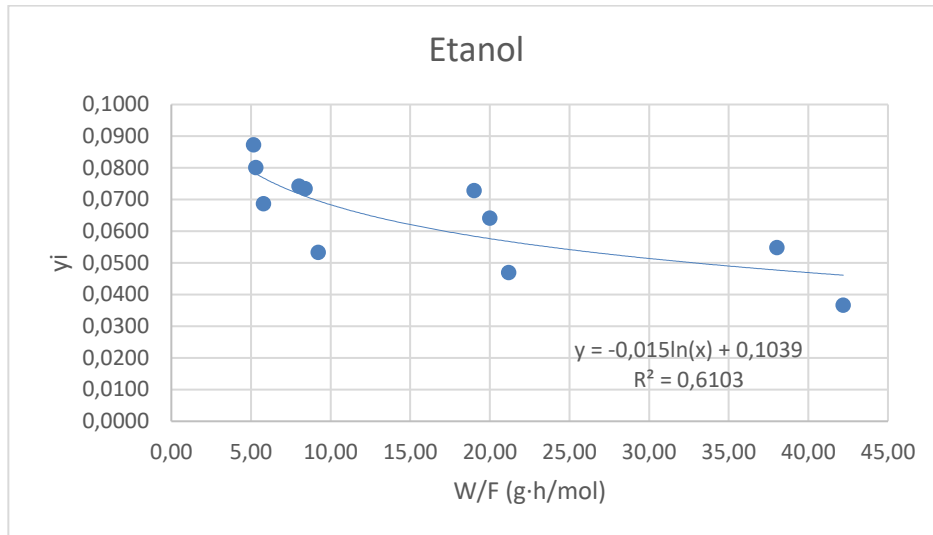


**Figura 17.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el dietoxietano ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).

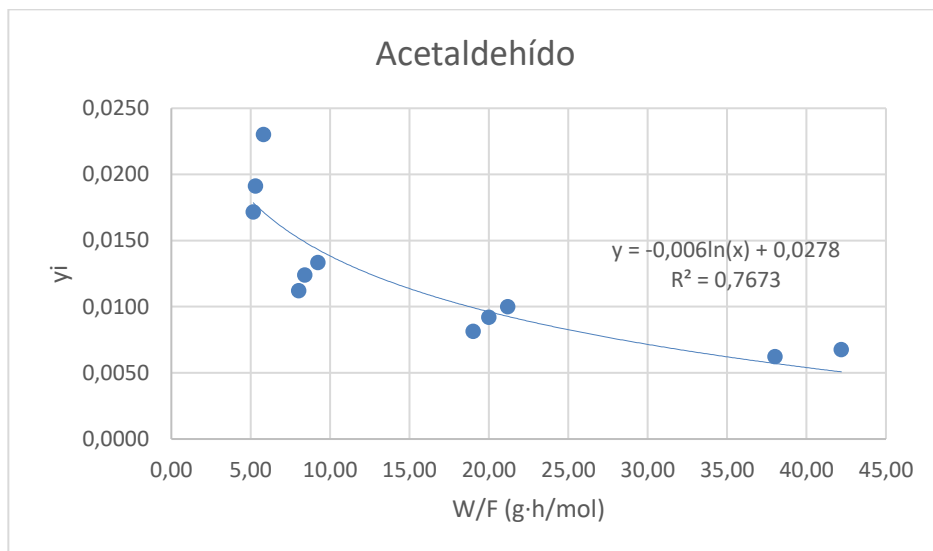


**Figura 18.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el butanal ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).

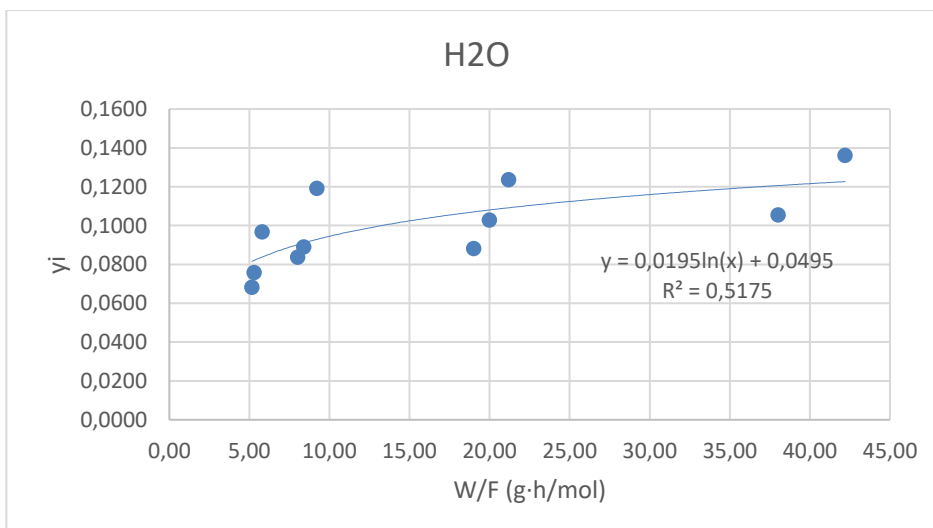




**Figura 19.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el etanol ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación= 1 atm).



**Figura 20.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el acetaldehído ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



**Figura 21.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el  $\text{H}_2\text{O}$  ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).

A continuación, se presentan las velocidades netas de producción calculadas experimentalmente y las velocidades brutas calculadas a partir del balance de materia para los experimentos a 325 °C y relación etanol/acetaldehído 1,7; 2,2 y 2,7.

Para cada valor de W/F las velocidades netas se obtienen a partir de las derivadas de las curvas presentadas anteriormente. Mientras que, las velocidades de reacción brutas se obtienen mediante los balances de materia, resolviendo un problema sobredimensionado, ya que se tienen más ecuaciones (Ecuaciones 8 a 16) que incógnitas. Por lo tanto, se decide resolverlo utilizando las Ecuaciones de la 11 a la 16 del balance.

**Tabla 10.** Velocidades de reacción netas de producción experimentales (mol/g·h) (T= 325°C, 0%p/p agua).

Velocidades netas de producción experimentales (mol/g·h)										
Exp.	Relación Et/Ac	1,3-Butadieno	Eteno	Dietiléter	Buteno	Desc.	Otros	Etanol	Acetald.	H <sub>2</sub> O
1	2,7	1114,7	5350,5	40128,4	6688,1	16051,4	10032,1	-535,0	-1337,6	411,6
2	2,7	717,0	3441,7	25813,1	4302,2	10325,2	6453,3	-344,2	-860,4	264,7
3	2,7	2640,5	12674,3	95057,0	15842,8	38022,8	23764,3	-1267,4	-3168,6	974,9
10	2,2	1166,2	5597,5	41981,5	6996,9	16792,6	10495,4	-559,8	-1399,4	430,6
11	2,2	737,6	3540,4	26553,4	4425,6	10621,3	6638,3	-354,0	-885,1	272,3
12	2,2	2777,8	13333,3	100000,0	16666,7	40000,0	25000,0	-1333,3	-3333,3	1025,6
13	2,2	5280,9	25348,5	190114,1	31685,7	76045,6	47528,5	-2534,9	-6337,1	1949,9
14	1,7	1281,3	6150,1	46125,5	7687,6	18450,2	11531,4	-615,0	-1537,5	473,1
15	1,7	805,2	3864,7	28985,5	4830,9	11594,2	7246,4	-386,5	-966,2	297,3
16	1,7	2942,6	14124,3	105932,2	17655,4	42372,9	26483,1	-1412,4	-3531,1	1086,5
17	1,7	5860,3	28129,4	210970,5	35161,7	84388,2	52742,6	-2812,9	-7032,3	2163,8

**Tabla 11.** Velocidades de reacción brutas de producción (mol/g·h) (T= 325°C, 0%p/p agua).

Velocidades Brutas de producción del modelo (mol/g·h)							
Exp.	Relación Et/Ac	1,3-Butadiene	Ethene	Diethyl ether	Butenes	Unknowns	Others
1	2,7	223,7	2755,9	8358,2	4238,8	10350,6	2155,3
2	2,7	174,3	2893,1	7007,5	3575,6	8643,5	14468,0
3	2,7	505,4	4683,5	15599,4	8448,3	12618,6	26224,9
10	2,2	217,0	2958,6	9964,1	4334,4	5475,0	10807,9
11	2,2	159,7	3679,0	10879,7	3341,0	3928,8	7351,3
12	2,2	455,7	5616,0	22181,4	6970,0	8279,0	17911,9
13	2,2	868,9	7760,4	33001,4	11902,1	21829,4	40315,8
14	1,7	180,2	3830,3	16113,8	3014,8	4380,9	7966,3
15	1,7	139,2	4389,9	14209,5	2494,0	3632,0	6377,4
16	1,7	407,9	6994,9	31873,7	5641,9	9542,4	17208,5
17	1,7	759,0	8763,6	45599,2	7877,4	17749,0	32340,9

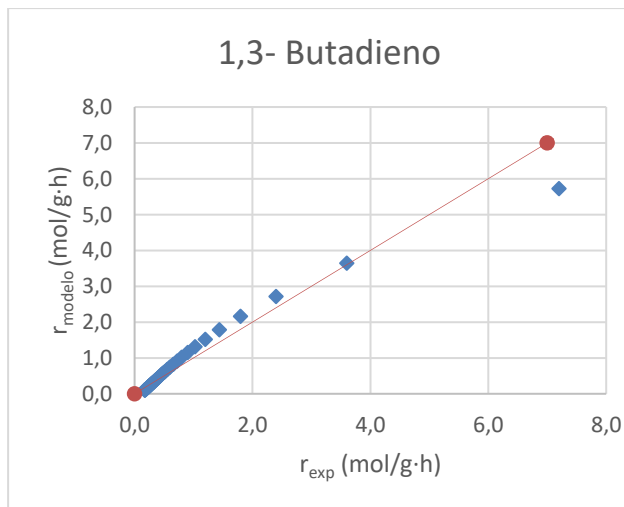
Seguidamente, se usa SOLVER de Excel para minimizar el error entre la velocidad bruta predicha por el modelo y la experimental para cada sustancia considerando todo el conjunto de experimentos y se calcula el ajuste de los coeficientes estequiométricos y de las constantes de velocidad para cada compuesto.

Para realizar este paso se necesitan las presiones parciales de etanol, acetaldehído y agua a T325°C. Las preseiones parciales las calculamos de la siguiente forma:

$$P_{\text{parcial}} = y_i \cdot P \text{ (1bar)}$$

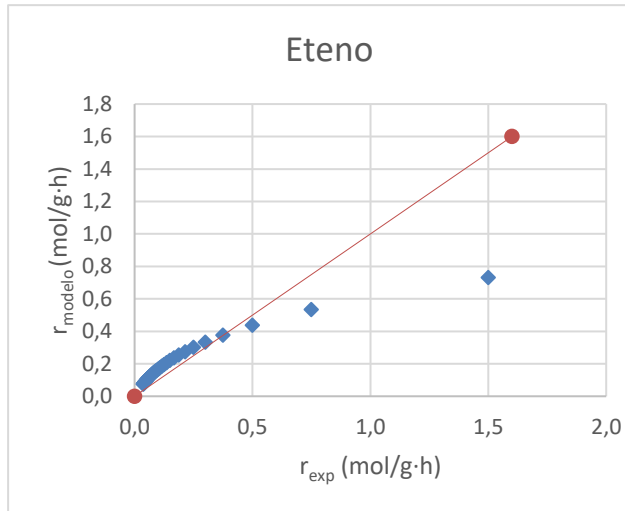
**Ecuación 34.** Cálculo de presión parcial.

**Tabla 12.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del 1,3- butadieno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación= 1 atm).



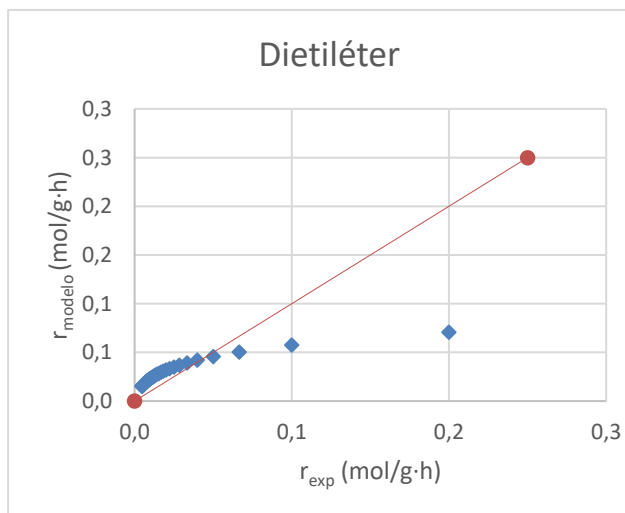
$r_{C_4H_6} = 107420,19 \cdot P_{Et}^{1,7} \cdot P_{Acet}^{1,7}$	
$\sum_j (r_{\text{modelo},j} - r_{\text{exp},j})^2$	2,979
$k_1 = k_{\text{Butadieno}} (325^\circ\text{C})$	107420,19
$n_1$	1,735
$m_1$	1,659

**Tabla 13.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del eteno (T=325°C, 0%/p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



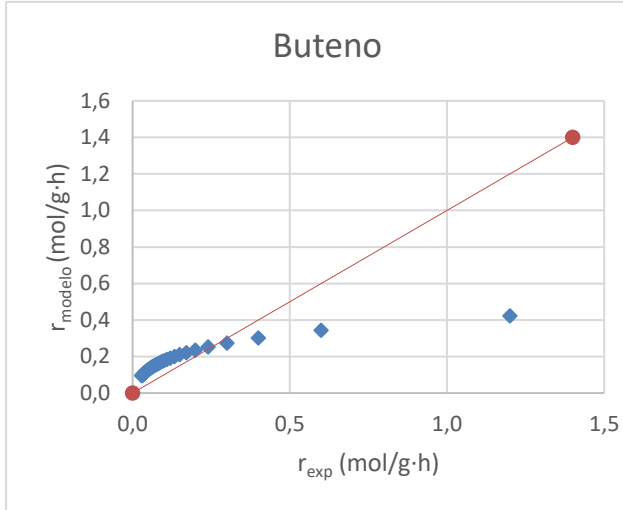
$r_{C_2H_4} = 596,88 \cdot P_{Et}^{2,9}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,7562
$k_2 = k_{Eteno}(325^\circ C)$	596,88
$n_2$	2,974

**Tabla 14.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del dietiléter (T=325°C, 0%/p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



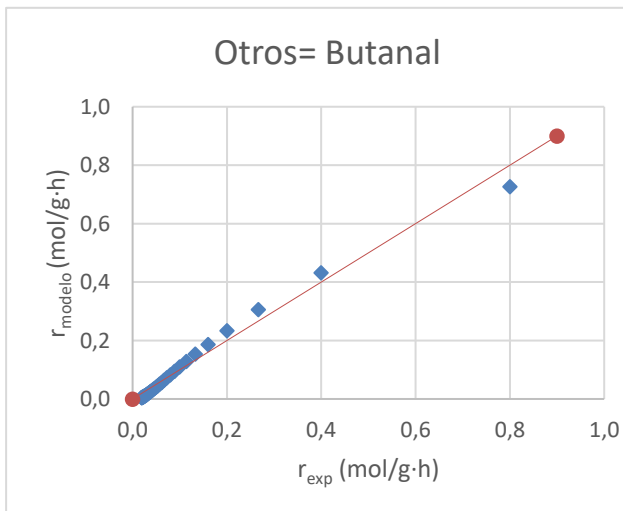
$r_{(C_2H_5)_2O} = 5,99 \cdot P_{Et}^{1,96}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,024
$k_{Dietiléter}(325^\circ C)$	5,991
$n_3$	1,967

**Tabla 15.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del buteno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



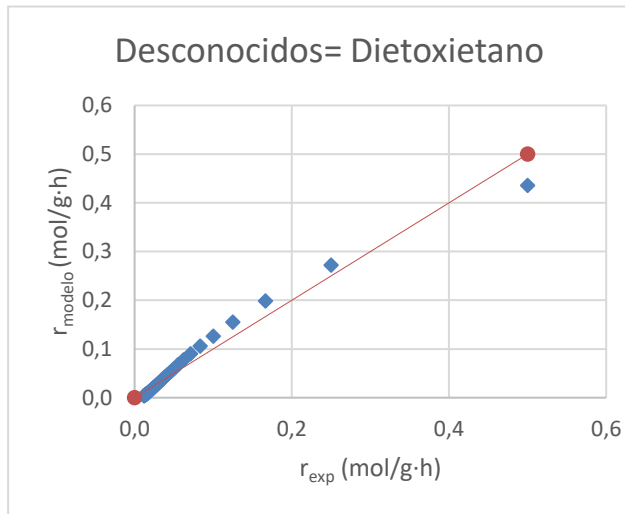
$r_{C_4H_8} = 34,50 \cdot P_{Et}^{1,95}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,874
$k_{Buteno(325^\circ C)}$	34,504
$n_4$	1,953

**Tabla 16.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del butanal (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



$r_{C_4H_8O} = 64852,11 \cdot P_{Et}^{0,56} \cdot P_{Acet}^{2,8}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,016
$k_{Butanal(325^\circ C)}$	64852,11
$n_5$	0,567
$m_5$	2,832

**Tabla 17.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental de desconocidos (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



$r_{C_6H_{14}O_{2,5}} = 13820,62 \cdot P_{C_4H_8O}^{2,9}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,0098
$k_{Dietoxietano}$ (325°C)	13820,62
$n_6$	2,901

## 4.2.2 Parámetros iniciales método aproximado

Finalmente, se calcula la energía de activación, para ello se necesitan los valores calculados de las constantes de reacción para cada compuesto a las tres temperaturas diferentes:

**Tabla 18.** Comparación de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas. Las unidades serían

$$\frac{\text{kmol}}{\text{g} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}^{\sum \text{órdenes de reacción}}}$$

T(K)	T(°C)	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	k <sub>5</sub>	k <sub>6</sub>
573	300	58042,5	157,9	19,1	123,8	15055,3	24488,0
598	325	107420,2	596,9	6,0	34,5	64852,1	13820,6
623	350	239960,6	818,6	73,9	759,3	15140,4	19187,2

Seguidamente, se calcula el logaritmo de las constantes de reacción y se representan los logaritmos frente a 1/T para cada reacción.

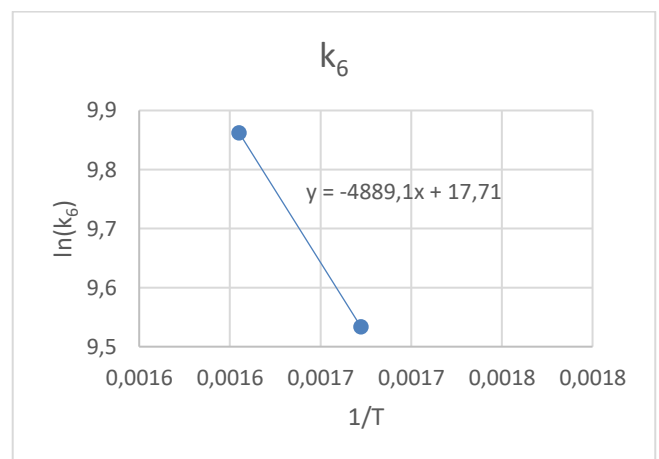
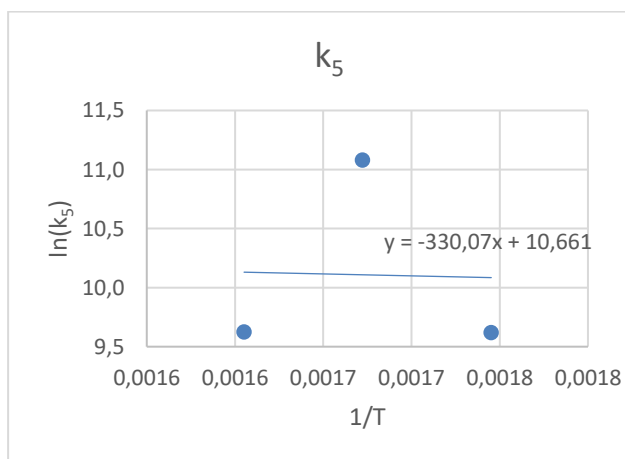
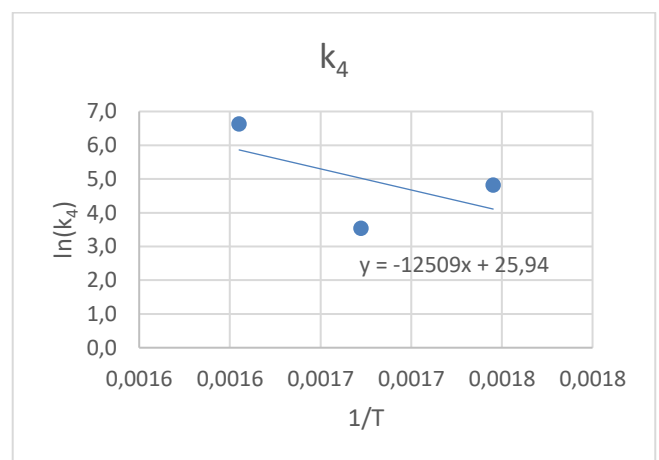
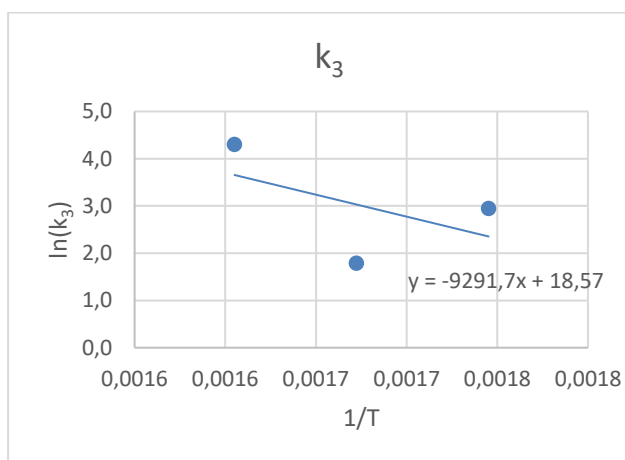
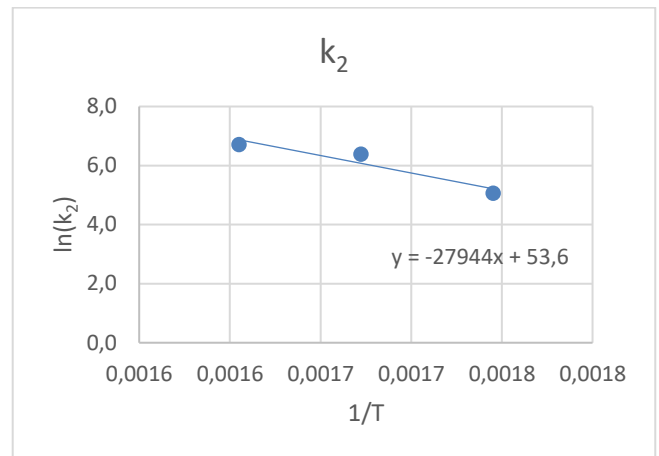
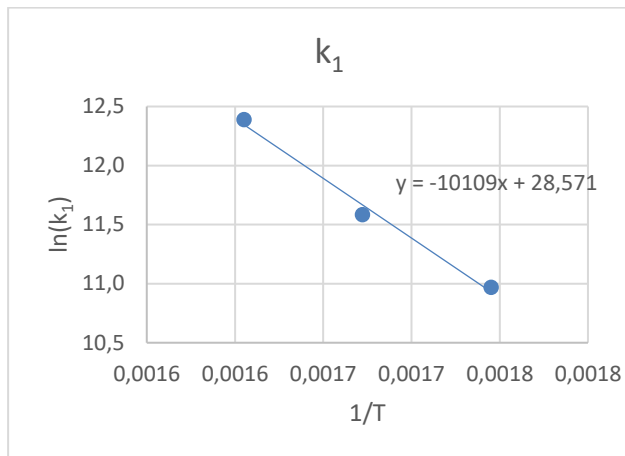
**Tabla 19.** Cálculo de energía de activación

1/T (K <sup>-1</sup> )	ln(k <sub>1</sub> )	ln(k <sub>2</sub> )	ln(k <sub>3</sub> )	ln(k <sub>4</sub> )	ln(k <sub>5</sub> )	ln(k <sub>6</sub> )
0,0017	11,0	5,1	2,9	4,8	9,6	10,1
0,0017	11,6	6,4	1,8	3,5	11,1	9,5
0,0016	12,4	6,7	4,3	6,6	9,6	9,89

Como se puede observar en la Figura 22, el logaritmo de las constantes cinéticas tiene una tendencia lineal negativa, es decir, el logaritmo de k<sub>i</sub> va disminuyendo con la relación 1/T teniendo una pendiente negativa.

Para cada reacción, excepto para la correspondiente a la reacción del dietoxietano, se tienen 3 puntos diferentes en la gráfica, que son los correspondientes a las constantes cinéticas calculadas a las temperaturas 300, 325 y 350 °C. Para el dietoxietano, en cambio, se decide no contemplar en el ajuste el primer punto que es el correspondiente a la temperatura de 300°C, que es la que mayor relación 1/T tiene ya que se consideró que se desviaba considerablemente de la línea de regresión.

Por otro lado, para el butanal como se observa en la Figura 22, en la gráfica k<sub>5</sub> de representación de ln(k<sub>5</sub>) frente a 1/T (K<sup>-1</sup>), se observa una tendencia casi horizontal contemplándose así incertidumbre en los resultados.



**Figura 22.** Representación de  $\ln(k_i)$  vs  $1/T$



**Tabla 20.** Resultados de  $E_a$

Reacción	pendiente	$E_a$ (kJ/mol)
1	-10109,0	84,1
2	-27944,0	232,3
3	-9291,7	77,3
4	-12509,0	104,0
5	-330,1	2,7
6	-4889,1	40,6

Finalmente decir, que tras haber realizado el ajuste de los parámetros cinéticos mediante el método aproximado a las tres temperaturas diferentes contempladas en los ensayos se llega a las siguientes conclusiones:

- El modelado de las curvas  $y_i$  vs  $W/F$  en función de la temperatura son muy parecidos, para todos los compuestos se tiene una línea de tendencia logarítmica por lo que su derivada se obtiene de forma sencilla.
- Las velocidades de producción netas experimentales no difieren mucho unas de otras en cuanto al aumento de temperatura ya que el modelado de las curvas  $y_i$  vs  $W/F$  son muy parecido, como se ha comentado antes.

Además, se observa, en la Tabla 10 que todos los productos (1,3- butadieno, eteno, dietiléter, buteno, butanal, dietoxietano y agua) se producen ya que tienen una velocidad neta de producción positiva mientras que el etanol y el acetaldehído se consumen ya que tienen la velocidad negativa.

- Las velocidades de producción brutas del balance si que difieren en cuanto al aumento de temperatura ya que se calcula mediante el balance de materia el cual está inmediatamente relacionado con las fracciones molares de los componentes, las cuales dependen de la conversión total del reactor y la selectividad de ese componente. Ambos parámetros influenciados en gran medida por la temperatura.
- Las constantes de reacción están muy influenciadas por la temperatura. Ante un aumento de temperatura, aumentará la constante de reacción de las diferentes reacciones, como puede observarse en la Tabla 18.
- El error cometido al minimizar la diferencia entre la velocidad de reacción predicha por el modelo y la experimental para cada sustancia considerando todo el conjunto de experimentos a todas las temperaturas es de 5,92. El error cometido antes del ajuste, es decir, el error de los valores experimentales de laboratorio es de 35,04 por lo que al realizar el ajuste mediante el método aproximado se mejora el valor de la función objetivo considerablemente.

La Tabla 21 muestra, los resultados del ajuste de los parámetros cinéticos mediante el método aproximado:

**Tabla 21.** Parámetros a introducir en el método riguroso

Compuestos	Ea <sub>i</sub> (kJ/mol)	k <sub>i</sub> ( $\frac{mol}{g \cdot h \cdot atm^{\sum \text{órdenes de reacción}}}$ )	n <sub>i</sub>	m <sub>i</sub>
1,3-Butadieno	84,05	135,141	1,74	1,71
Eteno	232,33	0,524	2,83	-
Dietiléter	77,25	0,033	2,46	-
Buteno	104,00	0,306	2,52	-
Butanal	2,74	31,683	1,85	1,82
Dietoxietano	40,65	19,165	3,05	

### 4.3 Resultados del método riguroso

Para ajustar los parámetros cinéticos óptimos del modelo mediante el método riguroso, se toman los valores de las Tablas 7 y 8, seleccionando solo los ensayos que no están sombreados de azul ya que éstos se usarán posteriormente para realizar la comprobación y validación del modelo cinético.

Los parámetros de partida que se introducen para la resolución de este método son los presentados en la Tabla 21, estos son los resultados calculados mediante el método simplificado o aproximado.

Para el desarrollo del método riguroso, se programaron unos códigos en MATLAB que siguieron el procedimiento planteado en el apartado 3.2.4.

La función objetivo será la de minimización del doble sumatorio del cuadrado de los residuos para cada componente dividido por sus desviaciones (obtenidas en laboratorio), Tabla 23 y 24. Al escalarlos de esta forma se evita que para las diferencias entre las magnitudes de las distintas respuestas se de más peso a unas que a otras.

En primer lugar, para el desarrollo de este método se necesitan los siguientes datos experimentales:

- La matriz de coeficientes estequiométricos de las reacciones del modelo:

**Tabla 22.** Matriz de coeficientes de las reacciones del modelo.

Reacciones	EtOH	Acet.	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1,3- Butadieno	Eteno	Dietiléter	Buteno	Butanal	Dietoxietano
r <sub>1</sub>	-1	-1	0	2	1	0	0	0	0	0
r <sub>2</sub>	-1	0	0	1	0	1	0	0	0	0
r <sub>3</sub>	-2	0	0	1	0	0	1	0	0	0
r <sub>4</sub>	-2	0	0	2	0	0	0	1	0	0
r <sub>5</sub>	-1	-1	0	1	0	0	0	0	1	0
r <sub>6</sub>	0	-3	0	0	0	0	0	0	0	1

- Inputs, que es una matriz compuesta por los valores de presión, temperatura, caudal de entrada del reactor de los diferentes componentes, estos valores se encuentran en las Tablas 7 y 8.
- Outputs, que es una matriz compuesta por los valores de caudales a la salida del reactor de los diferentes componentes, Tabla 7 y 8.
- Masa de catalizador introducido en el reactor.
- Desviaciones típicas, estos valores se encuentran en las Tablas 23 y 24.

**Tabla 23.** Desviaciones típicas de los experimentos (0%p/p agua, Presión total de operación= 1 atm) ( $\cdot 10^4$ )

Exp	Etanol	Acetal	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1,3-Butad	Eteno	dietiléter	buteno	Otros	Desc.
1	4,06	0,855	102	7,63	1,88	0,186	0,0583	0,0617	0,0376	0,179
2	8,17	1,49	158	8,59	2,25	0,0695	0,0547	0,0631	0,0409	0,0867
3	1,09	0,0156	42,9	12,8	0,467	0,0447	0,0159	0,0163	0,012	0,112
4	5,98	1,36	102	6,45	1,94	0,242	0,0744	0,0467	0,0499	0,440
5	1,16	0,0176	158	3,45	0,692	0,199	0,0442	0,0315	0,028	0,503
6	2,94	0,0546	42,9	6,26	1,32	0,169	0,0443	0,0398	0,0408	0,809
7	3,76	0,0844	102	3,08	0,889	0,0495	0,0244	0,0374	0,0113	0,132
8	5,63	1,38	158	3,58	1,21	0,0511	0,0311	0,0419	0,0846	0,601
9	1,84	0,0225	42,9	3,65	0,590	0,00691	0,011	0,0113	0,00779	0,0661
10	7,89	1,13	96,4	15,1	3,41	0,542	0,224	0,113	0,076	0,184
11	2,04	0,833	153	10,7	0,573	0,0224	0,0137	0,0163	0,00741	0,112
12	2,22	0,035	40,2	5,97	1,24	0,0540	0,0230	0,0473	0,0312	1,32
13	2,26	0,0883	21,4	10,8	2,24	0,429	0,084	0,136	0,0937	0,180
14	5,37	0,0555	85,7	8,99	1,72	0,192	0,0471	0,0243	0,0385	0,012
15	1,01E	0,009	137	3,99	0,961	0,0425	0,0178	0,0734	0,0253	0,185
16	0,697	0,176	37,5	3,95	0,734	0,0198	0,0135	0,133	0,0270	0,658
17	0,486	0,0826	18,8	2,42	0,662	0,0217	0,011	0,0463	0,0234	0,0258
18	2,42	0,843	85,7	9,12	2,07	0,239	0,0306	0,0738	0,0804	0,0845
19	1,89	0,613	137	5,41	0,815	0,00672	0,00757	0,0556	0,0154	0,134
20	2,70	0,978	3,5	11,2	0,982	0,0132	0,00998	0,0295	0,0145	1,84
21	1,57	0,404	18,8	3,59	0,712	0,00816	0,00831	0,0357	0,0139	0,0475
22	1,32	0,418	85,7	2,57	0,285	0,120	0,0143	0,00916	0,0128	1,86
23	1,36	0,321	137	7,58	1,65	0,191	0,027	0,119	0,0735	0,170
24	3,60	1,16	37,5	1,26	2,68	0,116	0,042	0,0998	0,0775	0,606
25	0,882	0,137	18,8	1,47	0,907	0,0861	0,0169	0,033	0,0349	0,332

**Tabla 24.** Desviaciones típicas de los experimentos (7,5%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm) ( $\cdot 10^4$ )

Exp	Etanol	Acetal	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1,3-Butad	Eteno	dietiléter	buteno	Otros	Desc.
26	2,59	0,877	804	3,79	0,485	0,0392	0,00941	0,0359	0,025	1,21
27	3,06	1,27	1290	3,35	0,218	0,014	0,00221	0,0212	0,0107	0,0927
28	1,37	0,226	348	2,90	0,0175	0,00714	0,00527	0,0123	0,00505	0,0308
29	0,244	0,0346	188	0,970	0,101	0,0189	0,00433	0,00915	0,00474	0,0173
30	2,17	1,23	804	2,55	1,26	0,0396	0,0201	0,0518	0,036	0,147
31	1,15E-03	4,61	1290	5,56	2,54	0,0357	0,022	0,101	0,0438	0,919
32	3,75	1,11	348	5,40	1,90	0,0479	0,0169	0,112	0,0505	0,519
33	1,70	0,470	188	3,51	1,04	0,0153	0,013	0,0814	0,0348	0,257
34	1,70	0,443	804	6,32	1,30	0,103	0,185	0,0442	0,0523	0,169
35	4,48	2,04	1290	1,36	0,398	0,00604	0,00555	0,0102	0,00669	0,331
36	2,66	0,678	348	1,94	1,22	0,0274	0,0112	0,0437	0,0281	0,328
37	1,29	0,145	188	2,63	0,903	0,0229	0,00831	0,0475	0,0257	0,347
38	6,66	1,17	991	13,1	1,93	0,0575	0,0344	0,0398	0,118	0,396
39	9,36	1,38	1530	3,46	1,47	0,0599	0,0337	0,0422	0,0372	0,188
40	3,35	0,418	429	3,67	1,17	0,0785	0,0344	0,044	0,0335	0,185
41	0,818	0,0854	214	1,44	0,308	0,00867	0,00775	0,0104	0,00984	0,0311
42	3,27	0,643	991	2,19	6,70	0,155	0,084	0,0276	0,207	0,157
43	3,82	0,995	1530	2,21	4,52	0,0357	0,0449	0,125	0,195	0,138
44	1,18	0,161	429	1,19	3,62	0,106	0,0539	0,0151	0,103	0,0814
45	3,30	0,333	214	4,52	1,36	0,0778	0,299	0,073	0,391	0,268
46	2,63	0,472	991	2,69	9,39	0,188	0,318	0,396	0,239	0,0977
47	2,18	0,667	1530	4,95	0,475	0,239	0,0239	0,155	0,0389	0,07
48	0,710	0,976	429	1,12	3,68	0,118	0,166	0,145	0,0978	0,386
49	1,79	0,220	214	4,96	1,37	0,711	0,0806	0,664	0,42	0,161

Se utilizan los valores de los parámetros cinéticos calculados mediante el método aproximado como valores iniciales (Tabla 21) de los parámetros para calcularlos con el método riguroso.

Las siguientes figuras (Figura 23 a Figura 31), muestran el ajuste del modelo cinético y experimental para los diferentes compuestos.

- Los puntos verdes representan los ensayos realizados a temperatura 300°C y relación etanol/acetaldehído de 1,7; 2,2 y 2,7.
- Los puntos rojos representan los ensayos realizados a temperatura 325 °C y relación etanol/acetaldehído de 1,7; 2,2 y 2,7.
- Los puntos azules representan los ensayos realizados a temperatura de 350°C y relación etanol/acetaldehído de 1,7; 2,2 y 2,7.

Los puntos rellenos son los correspondientes a los experimentos con un 7,5% p/p de agua a la entrada del reactor mientras que los puntos vacíos son los correspondientes a los experimentos con un 0% p/p de agua a la entrada del reactor.

Las rectas representadas con líneas discontinuas en las gráficas representan el error cometido en la regresión, en intervalos del 10% con respecto al error nulo. Están representados de arriba abajo, desde un error del 20% por arriba hasta un error del 20% por debajo de la línea de error nulo (recta azul).

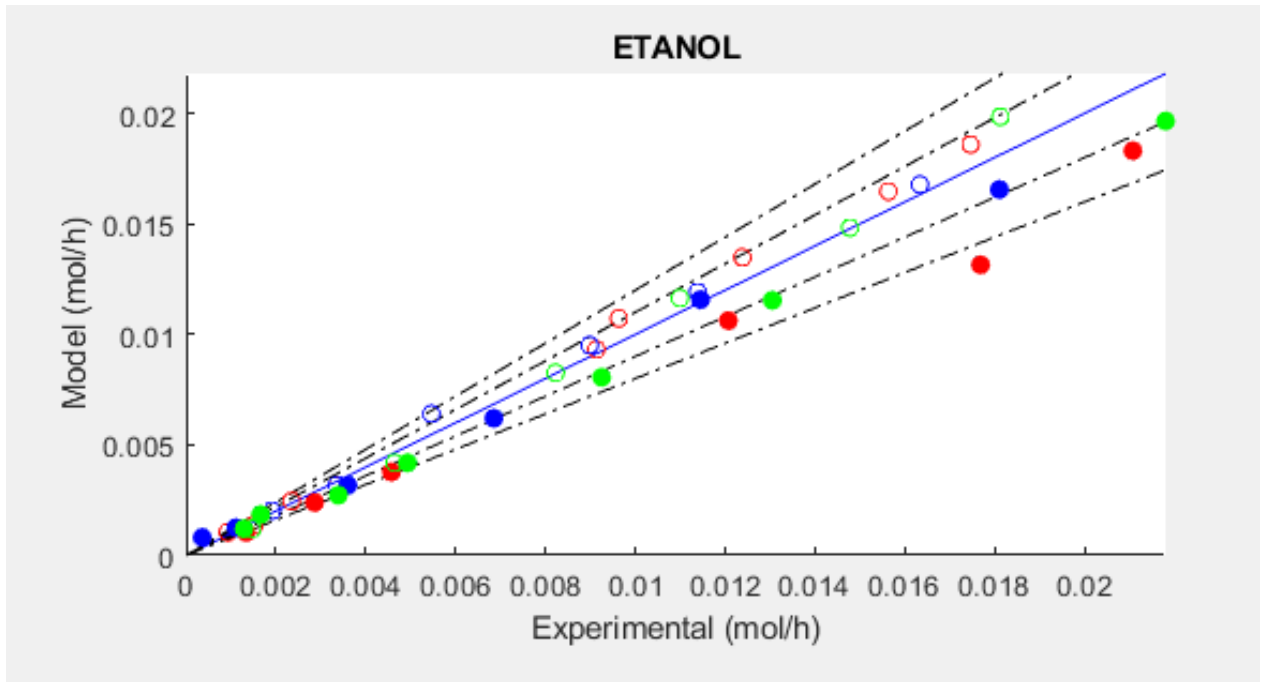


Figura 23. Ajuste del modelo cinético y experimental del etanol mediante el método riguroso.

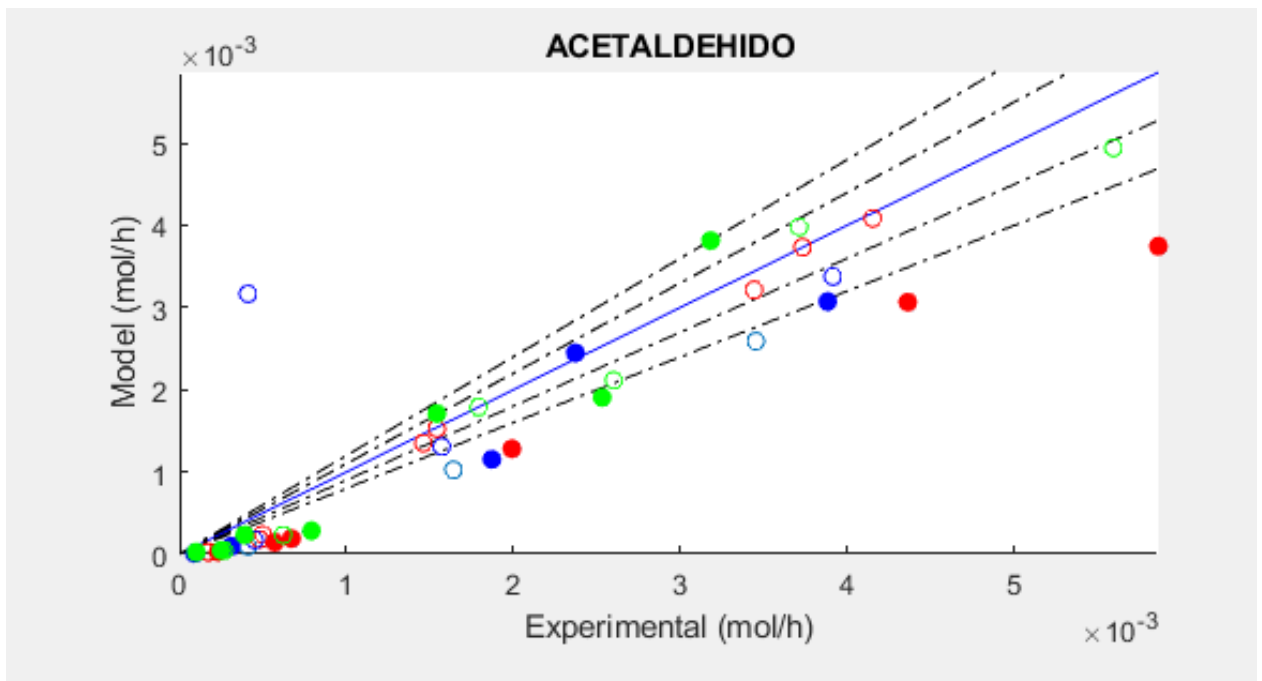
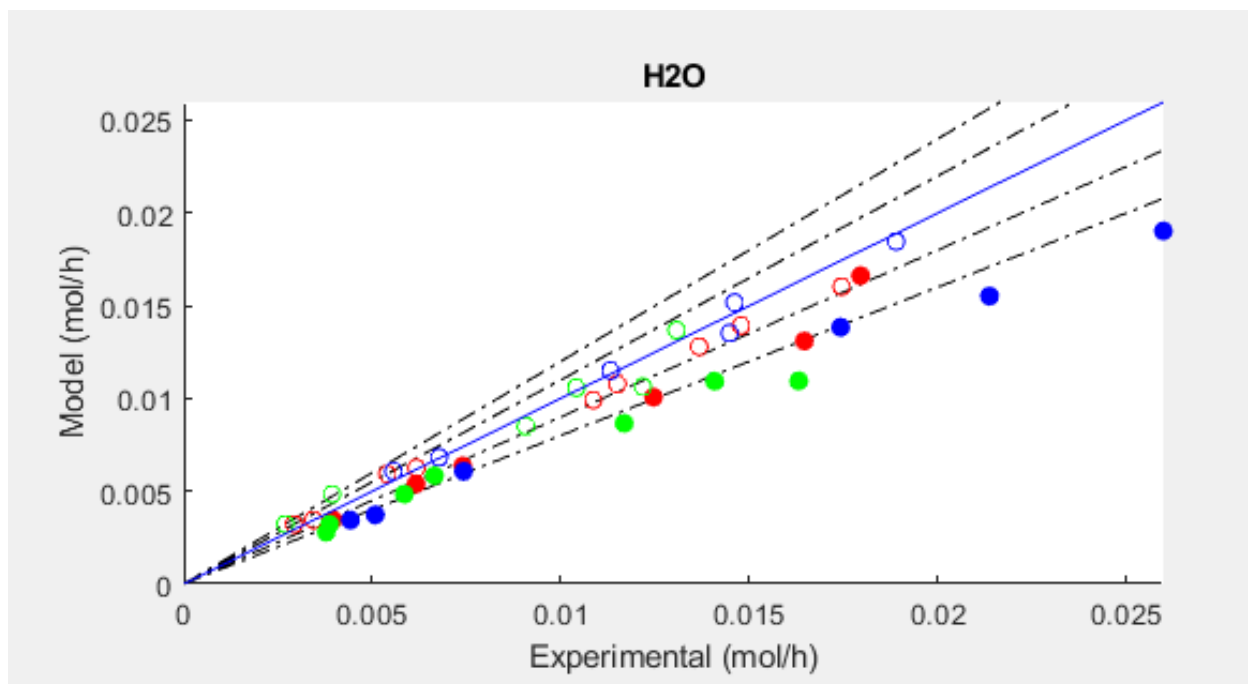
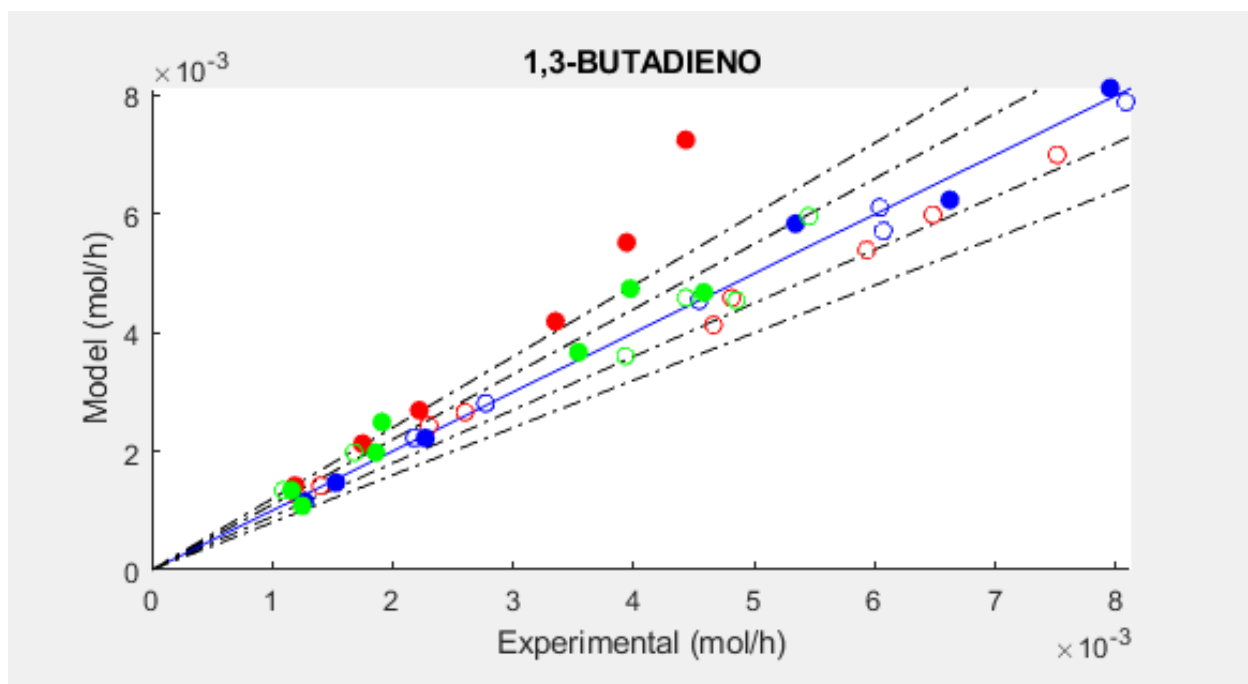


Figura 24. Ajuste del modelo cinético y experimental del acetaldehído mediante el método riguroso.



**Figura 25.** Ajuste del modelo cinético y experimental del agua mediante el método riguroso.



**Figura 26.** Ajuste del modelo cinético y experimental del 1,3- butadieno mediante el método riguroso.

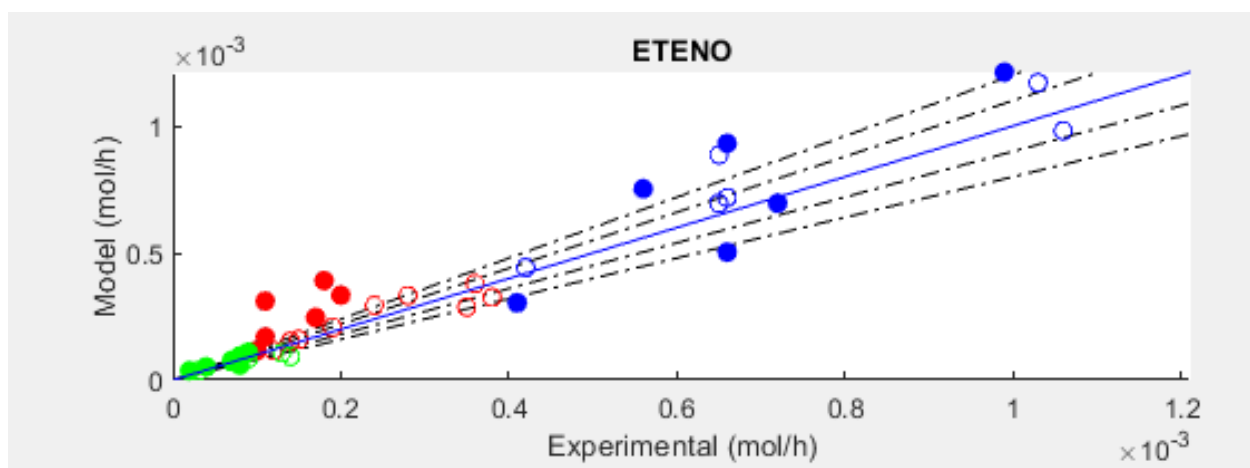


Figura 27. Ajuste del modelo cinético y experimental del eteno mediante el método riguroso.

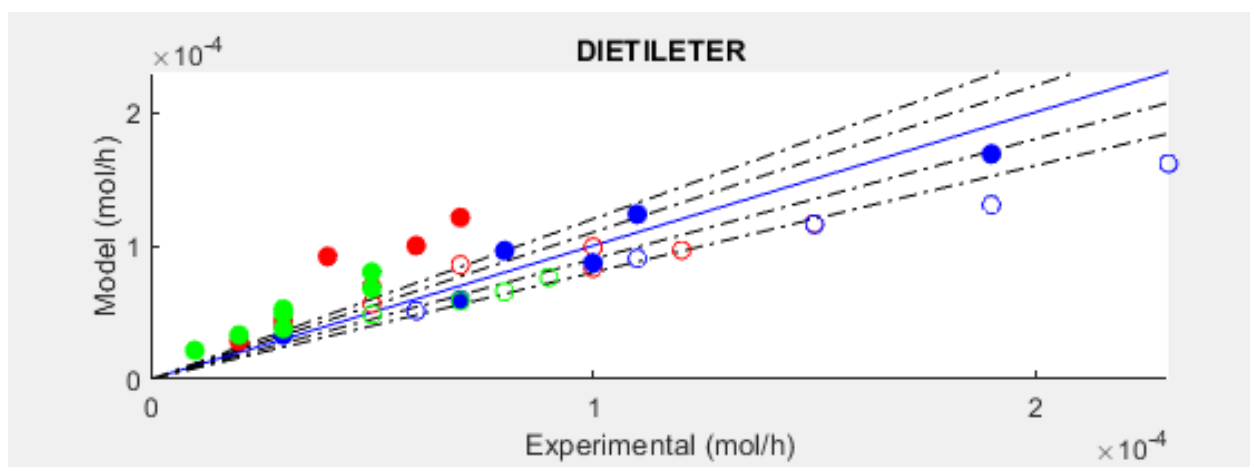


Figura 28. Ajuste del modelo cinético y experimental del dietiléter mediante el método riguroso.

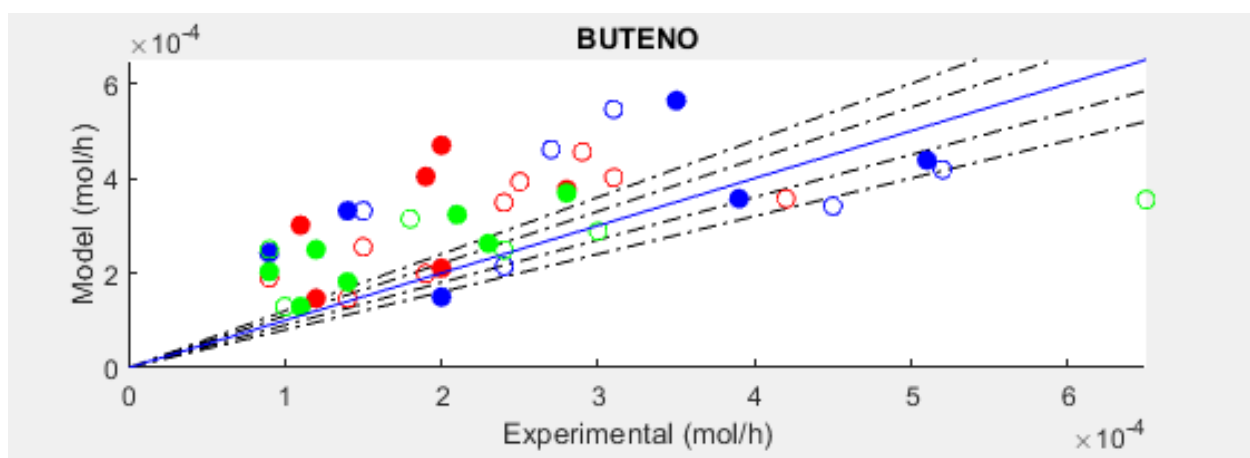
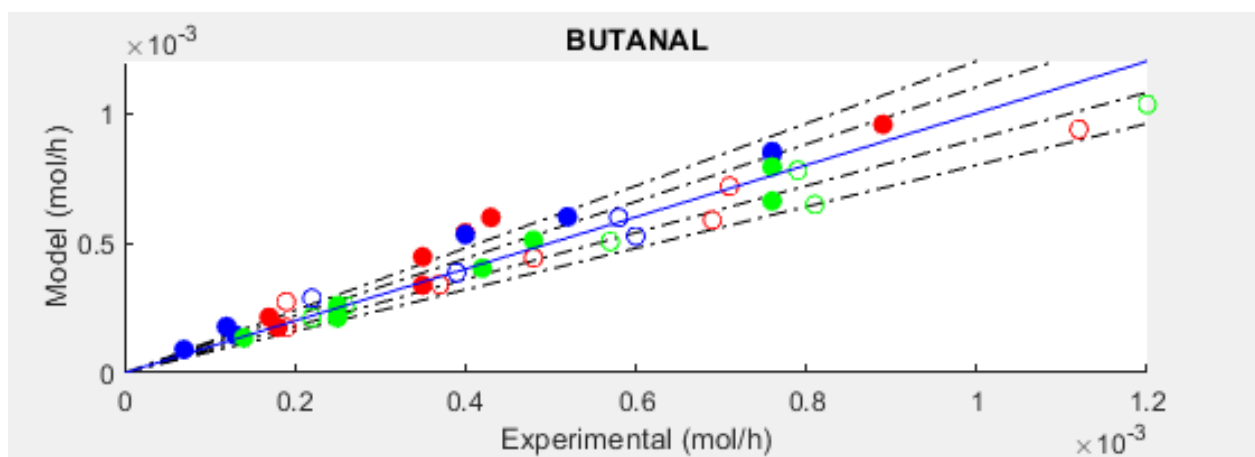
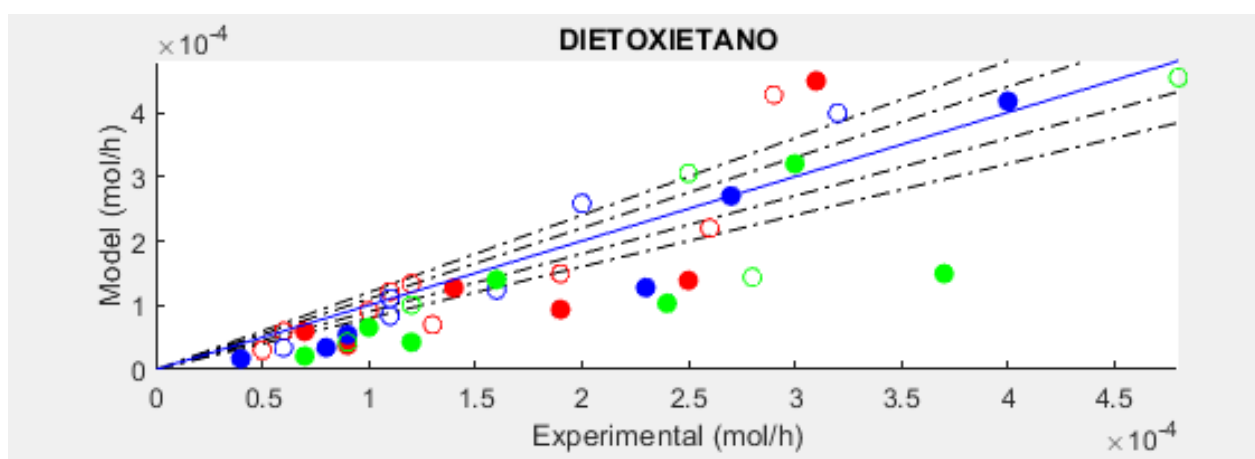


Figura 29. Ajuste del modelo cinético y experimental del buteno mediante el método riguroso.



**Figura 30.** Ajuste del modelo cinético y experimental del butanal mediante el método riguroso.



**Figura 31.** Ajuste del modelo cinético y experimental del dietoxietano mediante el método riguroso.

Finalmente decir, que tras haber realizado el ajuste de los parámetros cinéticos mediante el método riguroso se llega a las siguientes conclusiones:

- En general se obtiene un ajuste bueno, encontrándose para la mayoría de los compuestos el ajuste entre las líneas auxiliares.

Para el caso del acetaldehído, se observa en la Figura 24 un punto azul correspondiente a un ensayo realizado a temperatura de 350 °C y sin agua a la entrada del reactor, que difiere en gran medida del resto. Por lo que para este punto se podría decidir no contemplarlo en el ajuste ya que se desvía en gran medida.

- El valor de la función objetivo mediante el método riguroso, es decir, el error cometido al minimizar la diferencia entre la velocidad de reacción predicha por el modelo y la experimental para cada sustancia considerando todo el conjunto de experimentos a todas las temperaturas es de 0,2756. Reduciéndose en el óptimo la función objetivo un 95% con respecto a los valores calculados con el método aproximado.



A continuación, la Tabla 25 muestra, los resultados del ajuste de los parámetros cinéticos mediante el método aproximado:

**Tabla 25.** Resultados de los parámetros cinéticos, método riguroso.

Compuestos	Ea <sub>i</sub> (kJ/mol)	k <sub>i</sub> ( $\frac{mol}{g \cdot h \cdot atm \Sigma \text{órdenes de reacción}}$ )	n <sub>i</sub>	m <sub>i</sub>
1,3-Butadieno	35,04	1,94	1,021	1,025
Eteno	154,78	0,028	1,962	-
Dietiléter	58,58	0,024	2,413	-
Buteno	36,804	0,027	1,891	-
Butanal	6,47	0,21	0,447	1,405
Dietoxietano	17,604	4,69	3,095	

#### 4.4 Determinación de intervalos de confianza

A continuación, se procede a determinar los intervalos de confianza para los parámetros cinéticos obtenidos mediante el método riguroso. Se van a utilizar como base los códigos de MATLAB descritos en el apartado 3.2.3. éstos se encuentran en detalle en el Anexo A3.

Para calcular los intervalos de confianza se modifican en MATLAB el main script “Reactor” así como la “FOjetivo”.

- En el “Reactor” se calcula en primer lugar, con la función *lsqnonlin* la matriz jacobiana de los residuos. Seguidamente, se calcula la matriz hessiana mediante la aproximación de Gauss-Newton y la matriz de varianza-covarianza de los errores. Calculándose finalmente los intervalos de confianza.
- En la función “FOjetivo” se modifica la función objetivo de la misma, ahora la función objetivo no será la minimización del doble sumatorio del cuadrado de los residuos, sino el error mismo.

**Tabla 26.** Parámetros cinéticos óptimos con sus intervalos de confianza

Compuestos	Ea <sub>i</sub> (kJ/mol)	k <sub>i</sub> ( $\frac{mol}{g \cdot h \cdot atm \Sigma \text{órdenes de reacción}}$ )	n <sub>i</sub>	m <sub>i</sub>
1,3-Butadieno	35,337 ± 19,837	1,924 ± 0,596	1,023 ± 0,107	1,027 ± 0,038
Eteno	149,430 ± 6,018	0,028 ± 0,009	1,948 ± 0,142	-
Dietiléter	59,501 ± 10,959	0,026 ± 0,044	2,383 ± 0,757	-
Buteno	37,056 ± 3,089	0,027 ± 0,011	1,858 ± 0,185	-
Butanal	6,605 ± 1,636	0,209 ± 0,092	0,445 ± 0,141	1,406 ± 0,046
Dietoxietano	16,023 ± 30,213	3,545 ± 1,858	3,412 ± 1,517	-

Se observa en la Tabla 26 que, para algunos compuestos, los intervalos de confianza obtenidos para los diferentes parámetros son superiores a los valores de los parámetros como, por ejemplo, en el caso del

dietoxietano, el parámetro de energía de activación es superior al valor mismo de la energía de activación, esto se debe a que los parámetros asociados a la formación de los pesados tienen mucha incertidumbre y, por tanto, este parámetro dejaría de ser significativo.

## 4.5 Validación del modelo cinético

Para la validación o comprobación del modelo cinético se emplean los ensayos que se extrajeron aleatoriamente en el apartado 4.1, es decir, los experimentos representados en las Tablas 7 y 8 que se encuentran sombreados en azul. Estos son un muestreo del espectro de valores del laboratorio ya que son ensayos realizados a diferentes temperaturas, velocidades espaciales y relación etanol/acetaldehído. En la Tabla 7 se encuentran los ensayos realizados con 0%p/p de agua a la entrada del reactor y en la Tabla 8 los realizados con un 7,5%p/p de agua a la entrada del reactor.

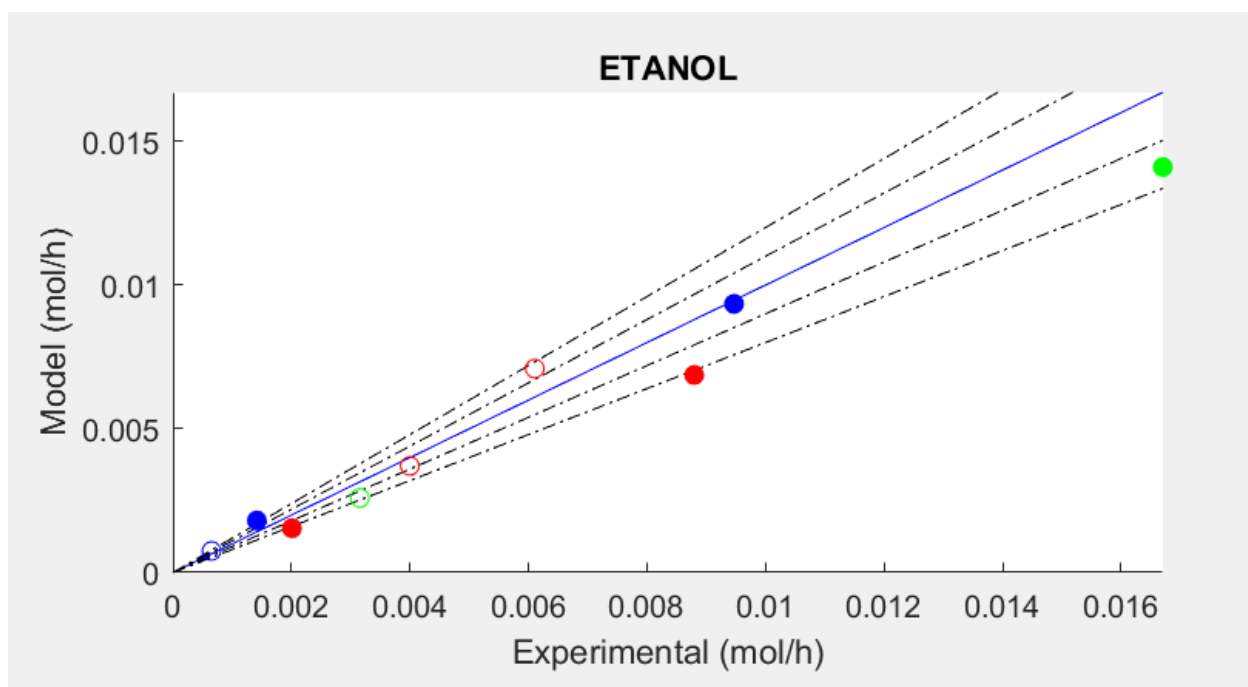
El procedimiento de la comprobación del modelo consiste en resolver los balances molares (Ecuación 8 a 16) introduciendo como datos los parámetros cinéticos óptimos calculados mediante el método riguroso (Tabla 26), obteniéndose como resultado el flujo molar a la salida del reactor calculado a través del modelo.

Seguidamente, se representa en las Figuras 34 a 40 los valores del flujo molar a la salida del reactor calculados mediante el modelo frente a los obtenidos de forma experimental. Así se consigue observar si el modelo responde bien en las condiciones de estos puntos extraídos.

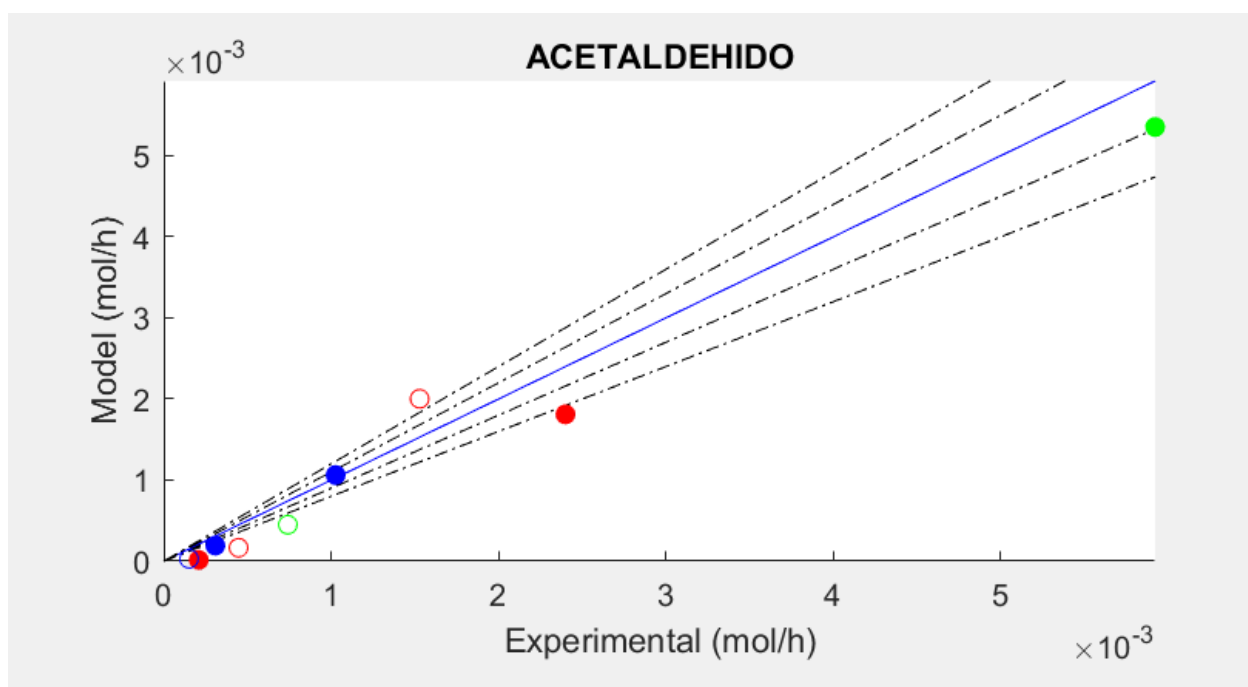
Al igual que para la representación de resultados del método riguroso, se sigue el siguiente criterio:

- Los puntos verdes representan los ensayos realizados a temperatura 300°C y relación etanol/acetaldehído de 1,7; 2,2 y 2,7.
- Los puntos rojos representan los ensayos realizados a temperatura 325 °C y relación etanol/acetaldehído de 1,7; 2,2 y 2,7.
- Los puntos azules representan los ensayos realizados a temperatura de 350°C y relación etanol/acetaldehído de 1,7; 2,2 y 2,7.

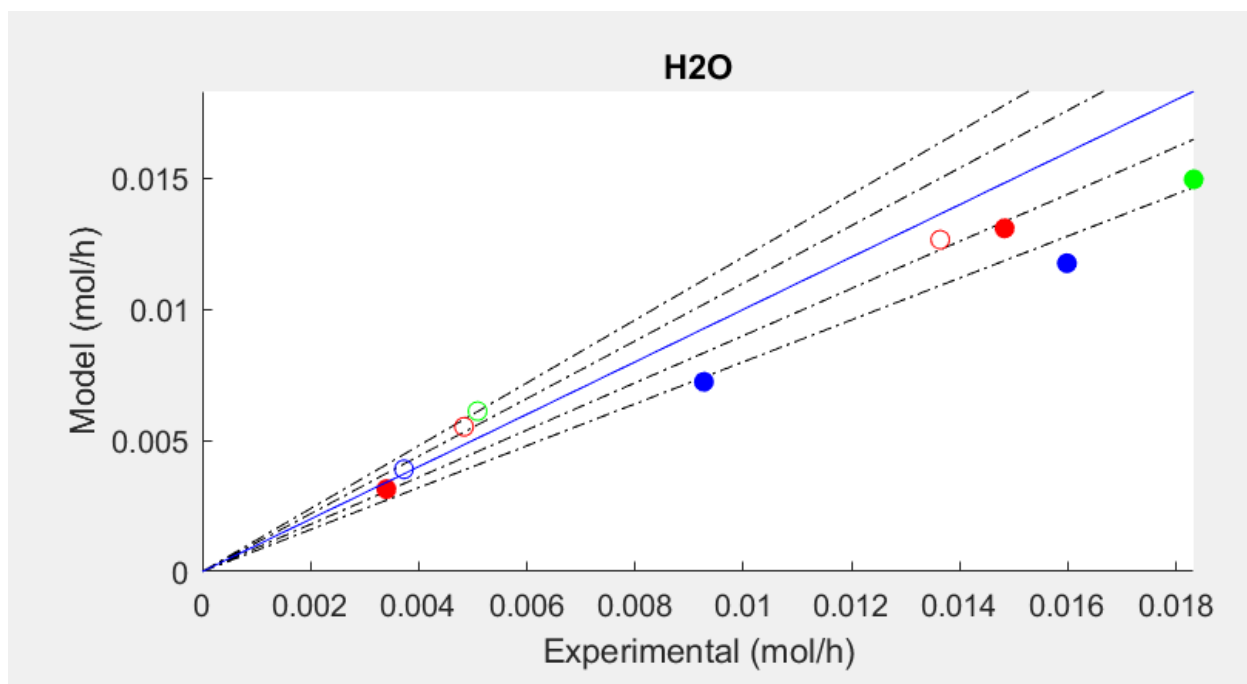
Representando las líneas discontinuas de las gráficas el error cometido en la regresión, en intervalos del 10% con respecto al error nulo.



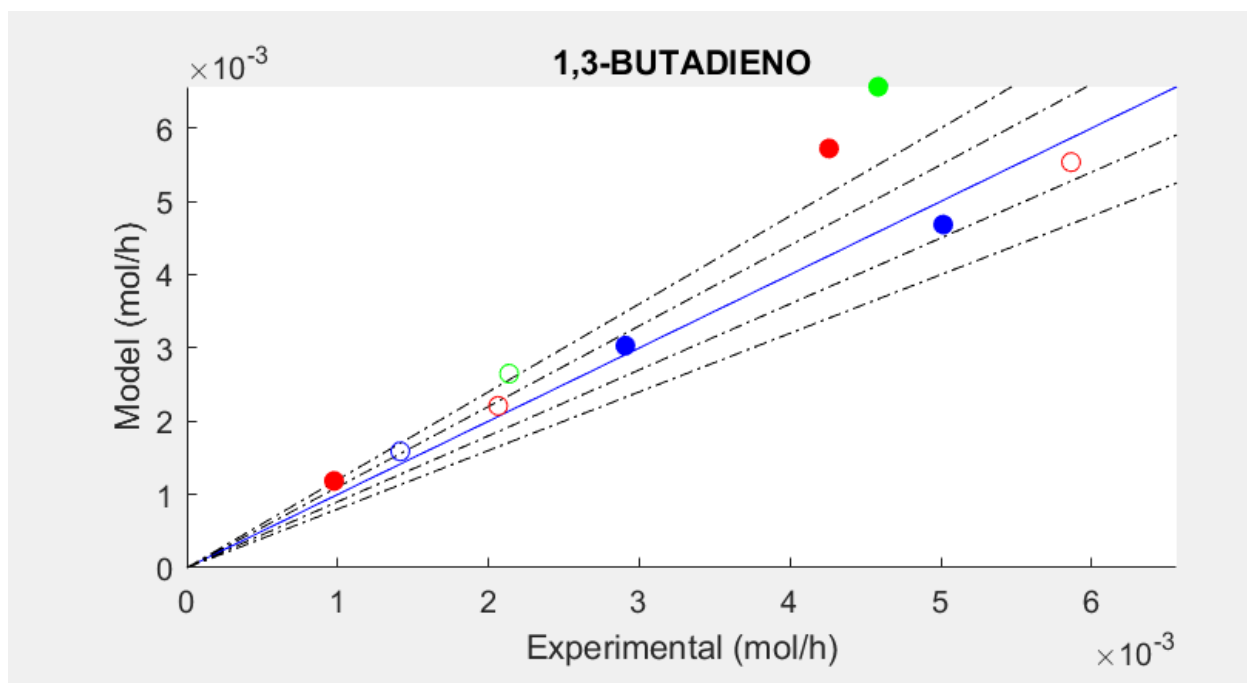
**Figura 32.** Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del etanol.



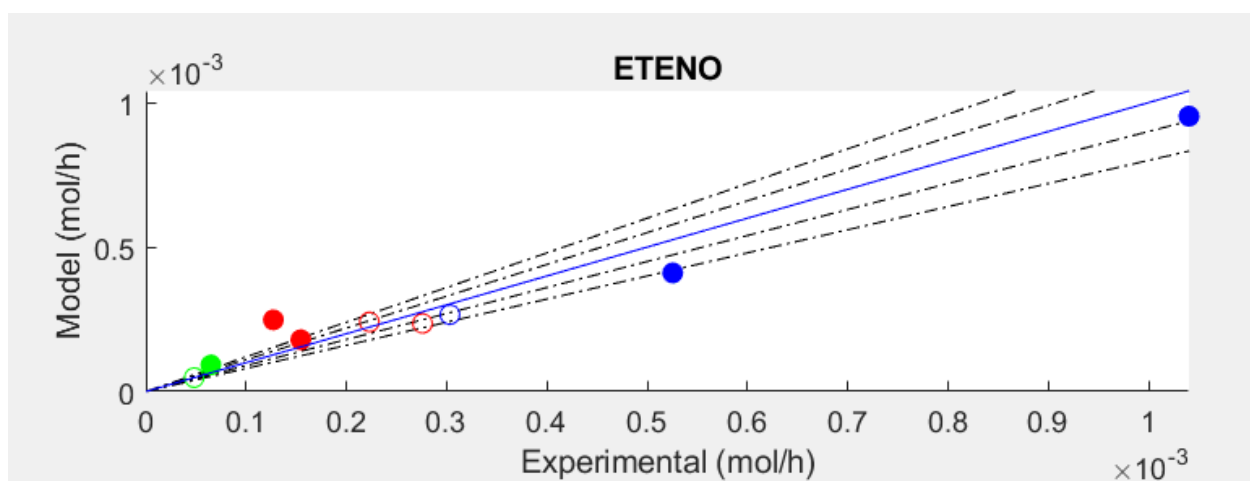
**Figura 33.** Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del acetaldehído.



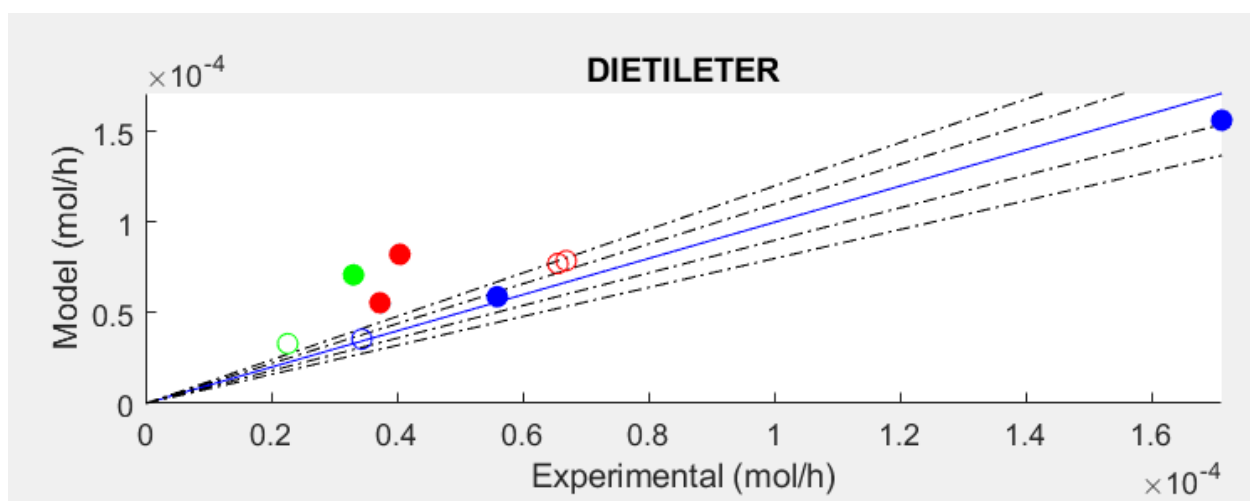
**Figura 34.** Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del agua.



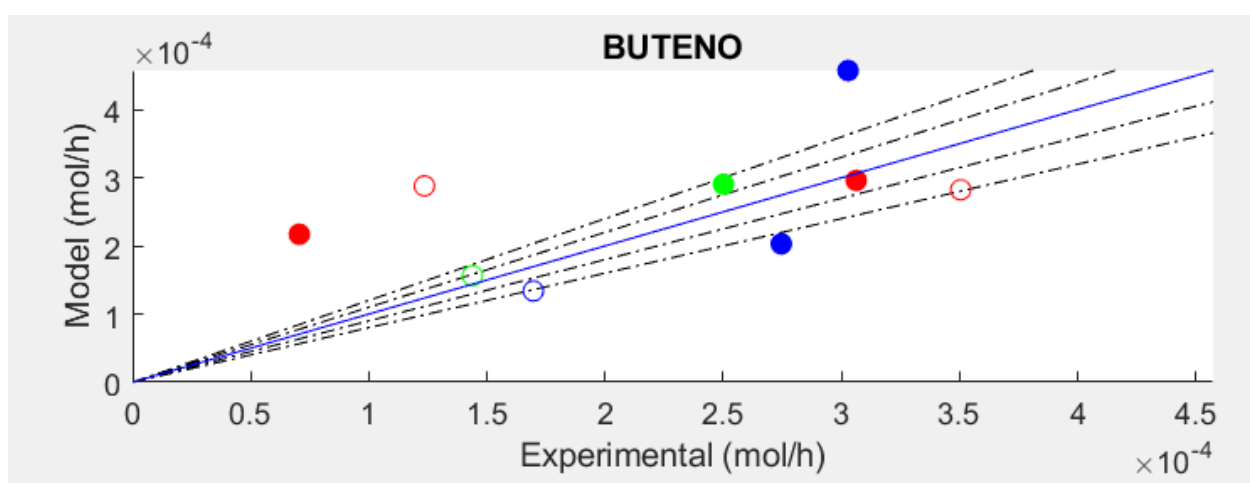
**Figura 35.** Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del 1,3-butadieno.



**Figura 36.** Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del eteno.



**Figura 37.** Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del dietiléter.



**Figura 38.** Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del buteno.

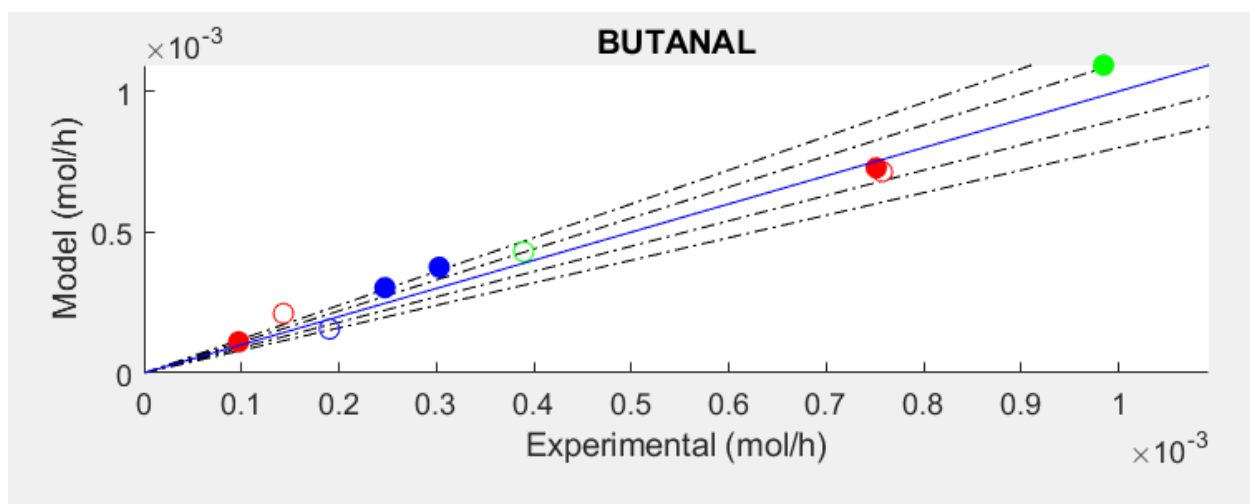


Figura 39. Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del butanal.

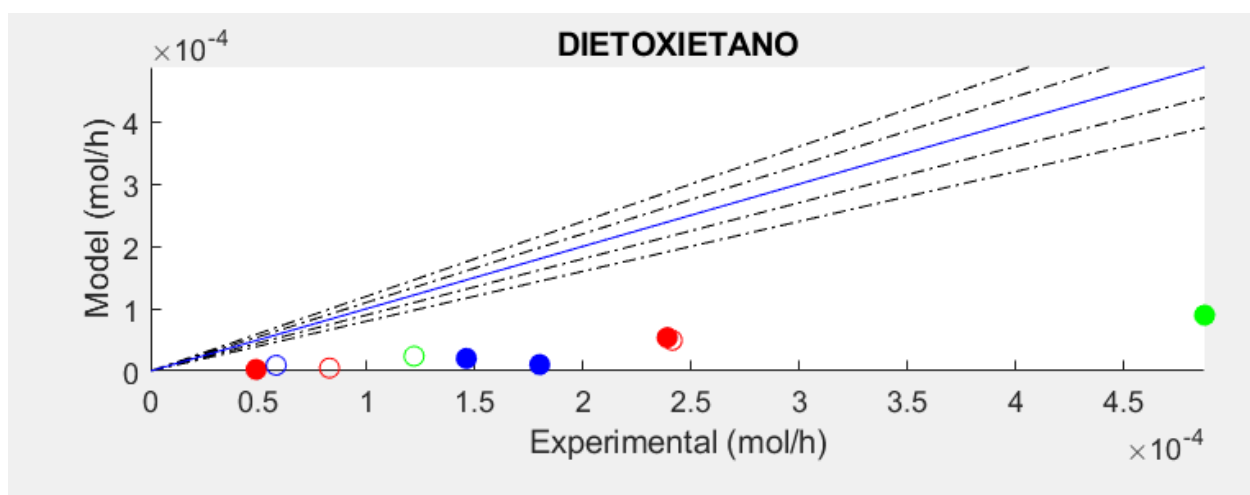


Figura 40. Validación del ajuste del modelo cinético y experimental del dietoxietano.

Finalmente, decir que tras realizar la comprobación del ajuste de los parámetros cinéticos mediante el método riguroso teniendo en cuenta todos los ensayos se llega a las siguientes conclusiones:

- En primer lugar decir, que en general, el ajuste de la comprobación contemplando todos los experimentos extraídos realizados es bueno, destaca una mayor tendencia de concentración de puntos en el extremo inferior izquierdo de la gráfica para compuestos como el acetaldehído o el eteno.

La única gráfica que difiere en mayor medida de las tendencias observadas en el apartado 4.3 es la referente al dietoxietano, es decir, la Figura 40.

Si se comparan las Figuras 31 (ajuste del modelo cinético y experimental del dietoxietano mediante el método riguroso) y Figura 40 (validación del ajuste del modelo cinético y experimental del dietoxietano), se observa que en esta última los puntos no tienden a concentrarse entre las líneas auxiliares, sino que tienen una tendencia un poco más plana siguiendo una trayectoria casi horizontal.

Esto podría deberse a la necesidad de un ajuste más fino de los parámetros para los elementos pesados del modelo cinético.

# 5 CONCLUSIONES

---

Tras la realización del modelo cinético basado en datos experimentales para la producción de 1,3-butadieno a partir de la mezcla de etanol y acetaldehído mediante el método de dos pasos, utilizando óxido de tántalo en una sílice mesoporosa, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15 como catalizador, se presentan las siguientes conclusiones:

- En cuanto al esquema de reacción, la elección del mismo es buena. La asimilación de los compuestos oxigenados al butanal es muy acertada, ya que en ambos métodos (aproximado y riguroso) se ajusta perfectamente a la línea de tendencia en la que error es mínimo. Mientras que la asimilación de los compuestos pesados al dietoxietano es aceptable, el ajuste es bueno, pero no es tan bueno como para otros compuestos. Esta diferencia es admisible debido a que los desconocidos son una gran mezcla de compuestos diferentes dentro del reactor y crea una cierta incertidumbre en el modelo.
- Respecto al método de ajuste de los parámetros cinéticos, se obtiene un mejor ajuste mediante el método riguroso que a través el método aproximado. Al realizar el cálculo mediante MATLAB se obtiene una reducción significativa del valor de la función objetivo, es decir, el error cometido al minimizar la diferencia entre la velocidad de reacción predicha por el modelo y la experimental para cada compuesto del sistema.
- Seguidamente, comentando los resultados de los parámetros cinéticos, es decir, la energía de activación, las velocidades de reacción y los coeficientes estequiométricos de las reacciones químicas que componen el modelo se concluye que son valores razonables y que se ajustan al esquema de reacción propuesto.
- Luego, los intervalos de confianza obtenidos para los parámetros cinéticos son muy acertados para algunos compuestos, pero no tanto para otros compuestos como para el dietoxietano, que debido a la alta incertidumbre en la formación de los compuestos pesados se concluye el intervalo para la energía de activación de esta reacción no es significativo.
- Finalmente he de decir que, tras la validación del modelo cinético, comparando los resultados del modelo y los valores experimentales obtenidos en el laboratorio se obtienen unos valores razonablemente buenos, difiriendo del ajuste únicamente los valores obtenidos para el dietoxietano.

Por lo que se concluye que los parámetros cinéticos óptimos calculados mediante el método riguroso se asumen como correctos.



# REFERENCIAS

---

- [1] T. Cordero Alcántara y J. Rodríguez Mirasol, «Catalizadores para la protección del medio ambiente,» 2008.
- [2] 5 febrero 2018. [En línea]. Available: <https://www.elintransigente.com/mundo/2018/2/5/de-etanol-butadieno-nueva-fuente-de-plasticos-renovables-477713.html> .
- [3] B. M. W. a. P. C. A. B. Carlo Angelici, «Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and other Bulk Chemicals,» 2013.
- [4] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreève, P. A. Jacobsa y B. F. Sels, «Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene,» *Royal Society of Chemistry*, 2014.
- [5] P. I. Kyriienko, O. V. Larina, S. O. Soloviev, S. M. Orlyk y S. Dzwigaj, «High selectivity of TaSiBEA zeolite catalysts in 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde mixture,» *Elsevier*, 2016.
- [6] Kirk-Othmer, *Enciclopedia of Chemical Technology*, 2002.
- [7] C.Chaneliere, J.L.Autran, R.A.B.Devine y B.Balland, «Tantalum pentoxide (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films for advanced dielectric applications,» *Elsevier*, 1998.
- [8] A. I. M. T. H. I. T. Y. T. T. Junko N. Kondo, «Surface properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layers prepared on SBA-15,» 2012.
- [9] L. Atarés Huerta, «Problemas básico de cinética química: ley de Arrhenius,» Universidad Politécnica de Valencia.
- [10] Porseh-Lelha, «¿Qué es el método de estimación de máxima verosimilitud y como se interpreta?,» 16 Octubre 2003. [En línea]. Available: [https://www.seh-lelha.org/que-es-el-metodo-de-estimacion-de-maxima-verosimilitud-y-como-se-interpreta/#:~:text=El%20m%C3%A9todo%20de%20m%C3%A1xima%20verosimilitud%20nos%20dice%20que%20escogeremos%20como,correcto%20el%20modelo%20matem%C3%A1tico%20postulado](https://www.seh-lelha.org/que-es-el-metodo-de-estimacion-de-maxima-verosimilitud-y-como-se-interpreta/#:~:text=El%20m%C3%A9todo%20de%20m%C3%A1xima%20verosimilitud%20nos%20dice%20que%20escogeremos%20como,correcto%20el%20modelo%20matem%C3%A1tico%20postulado.). [Último acceso: Junio 2020].
- [11] Portillo Crespo, M<sup>a</sup>Ángeles; Vidal Barrero, Fernando; Villanueva Perales, Ángel, «Estudio experimental y modelado de la cinética de catalizadores basados en sulfuro de molibdeno para la síntesis de etanol,» Sevilla, 2017.
- [12] L. Biegler, «Optimization Algorithms for Parameter Estimation and Data Reconciliation,» Chemical Engineering Department, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA.

- [13] Zuluaga, Santiago;Ibarra, Harold N.;Dobrosz-Gómez, Izabela;Gómez, Miguel-Ángel, «Ajuste de Parámetros Cinéticos y Cálculo de sus Desviaciones usando MATLAB,» *PRISMA: Grupo de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados con Separación y Materiales Avanzados*, 2018.
- [14] D. M. Ferrer, << Materiales mesoporosos SBA-15 y MCM-41>>, Instituto tecnológico de Ciudad Madero, División de estudios de postgrado e investigación tópicos de nuevos materiales catalíticos ing., 2012.
- [15] 2018. [En línea]. Available: <https://www.elintransigente.com/mundo/2018/2/5/de-etanol-butadieno-nueva-fuente-de-plasticos-renovables-477713.html> .
- [16] A. I. M. T. H. I. T. Y. T. T. Junko N. Kondo\*, «Surface properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layers prepared on SBA-15,» *Elsevier*, 2011.



## A1. Resultados experimentales con relación Et/Ac=7 y 0,25 g catalizador

**Tabla 27.** Cálculos de flujo a la entrada y salida de los resultados experimentales (0% p/p, Presión total de operación=1atm)

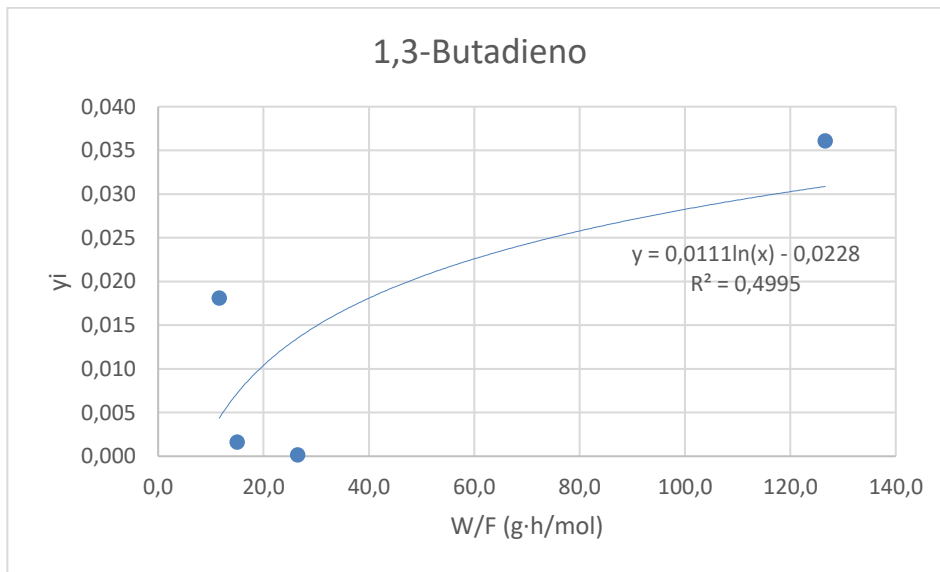
Ensayos	50	51	52	53
T (°C)	325	325	325	325
WHSV (h <sup>-1</sup> )	1,63	19	14	7,5
EtOH/Ac	7	7	7	7
<b>Flujo molar a la entrada del reactor (mol/h)</b>				
Etanol	0,006	0,026	0,048	0,067
Acetaldehído	0,003	0,015	0,028	0,040
N <sub>2</sub>	0,035	0,410	0,292	0,158
<b>Flujo molar a la salida del reactor (mol/h)</b>				
1,3-Butadieno	1,64E-03	6,96E-05	5,96E-04	4,87E-03
Eteno	4,81E-05	1,64E-06	1,69E-05	1,35E-04
Dietiléter	1,38E-05	1,04E-06	8,48E-06	5,08E-05
Buteno	5,34E-05	1,25E-06	1,18E-05	8,31E-05
Desconocidos	1,04E-04	2,42E-05	2,91E-05	4,89E-04
Otros	2,79E-04	1,15E-04	6,34E-04	3,25E-03
Etanol	3,38E-03	2,59E-02	4,75E-02	5,91E-02
Acetaldehído	1,23E-03	1,48E-02	2,55E-02	2,98E-02
H <sub>2</sub> O	3,81E-03	5,36E-04	2,28E-03	1,36E-02
N <sub>2</sub>	3,48E-02	4,10E-01	2,92E-01	1,58E-01

**Tabla 28.** Velocidades netas de producción experimentales.

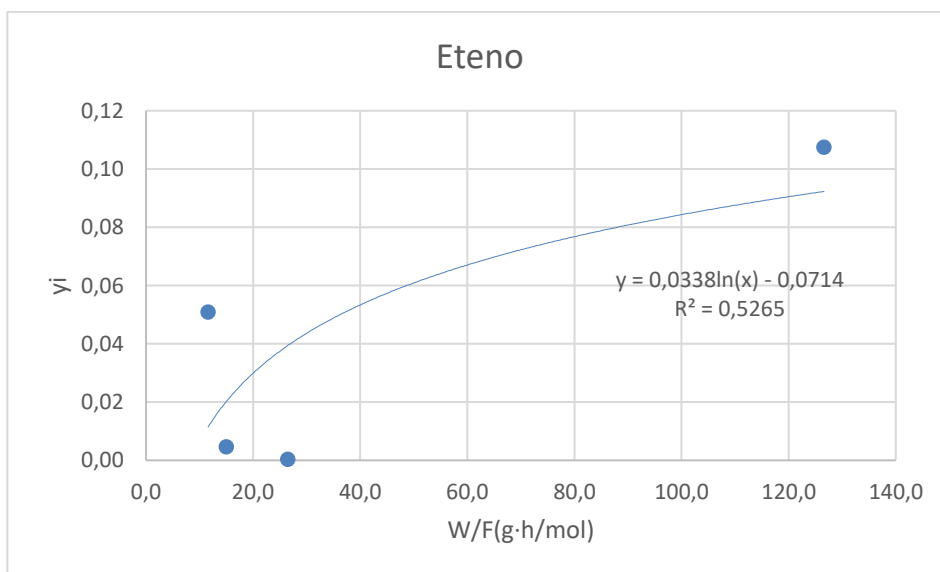
Velocidades netas de producción experimentales (mol/g·h)					
Ensayos	EtOH/Ac	50	51	52	53
1,3-Butadieno	7	514,23	49,91	61,22	84,97
Eteno	7	168,87	16,39	20,10	27,90
Dietiléter	7	71349,62	6925,15	8493,62	11789,38
Buteno	7	14269,92	1385,03	1698,72	2357,88
Desconocidos	7	11415,94	1108,02	1358,98	1886,30
Otros	7	11415,94	110802,43	135897,87	188630,16
Etanol	7	-124,09	-12,04	-14,77	-20,50
Acetaldehído	7	-196,83	-19,10	-23,43	-32,52
H <sub>2</sub> O	7	385,67	37,43	45,91	63,73

**Tabla 29.** Velocidades de reacción brutas de producción

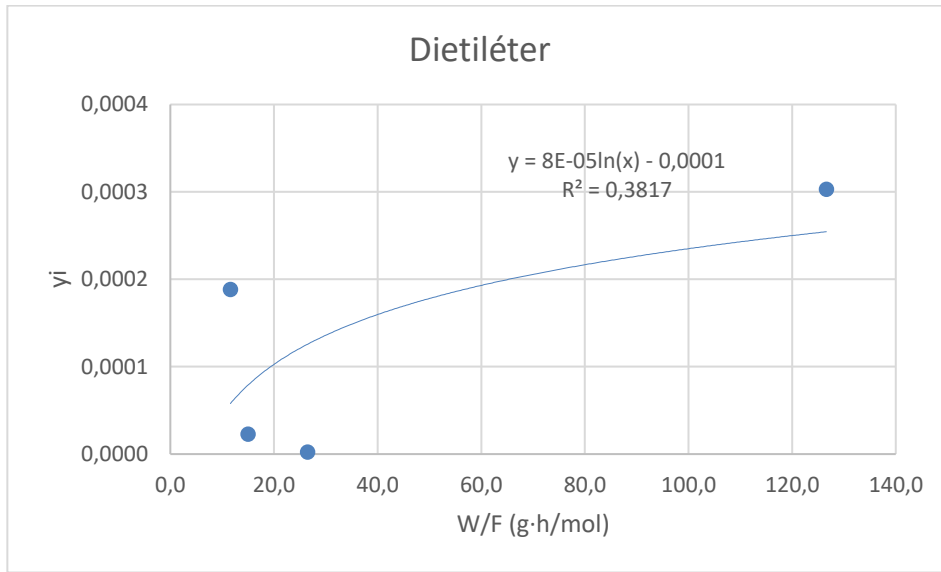
Velocidades de reacción brutas de producción (mol/g·h)					
Ensayos	EtOH/Ac	50	51	52	53
1,3-Butadiene	7	130,32	12,65	15,51	21,53
Ethene	7	5382,43	1568378,90	124646,29	11367,24
Diethyl ether	7	18836,41	2472319,42	248139,38	30282,65
Butenes	7	4850,23	2057034,34	177776,77	18507,76
Unknowns	7	2488,88	106497,27	72362,11	3143,71
Others	7	928,39	22445,89	3318,77	472,87



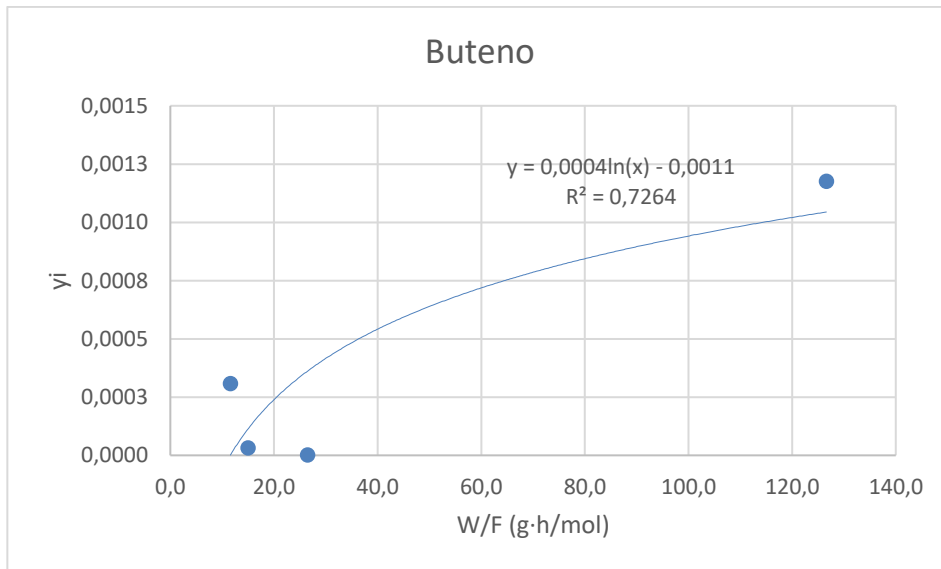
**Figura 41.** Representación de  $y_i$  vs W/F (g·h/mol) para el 1,3-butadieno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm).



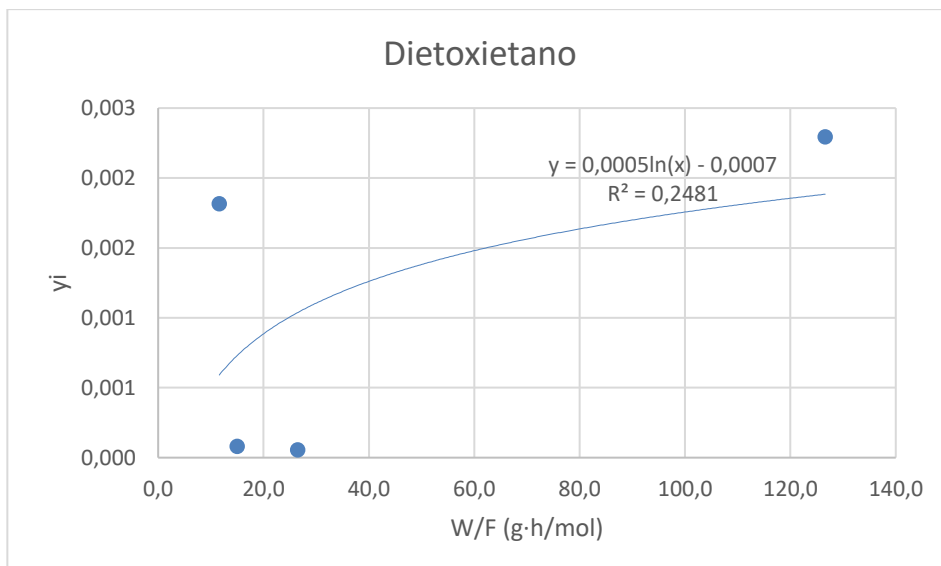
**Figura 42.** Representación de  $y_i$  vs W/F (g·h/mol) para el eteno (T=325°C, 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm).



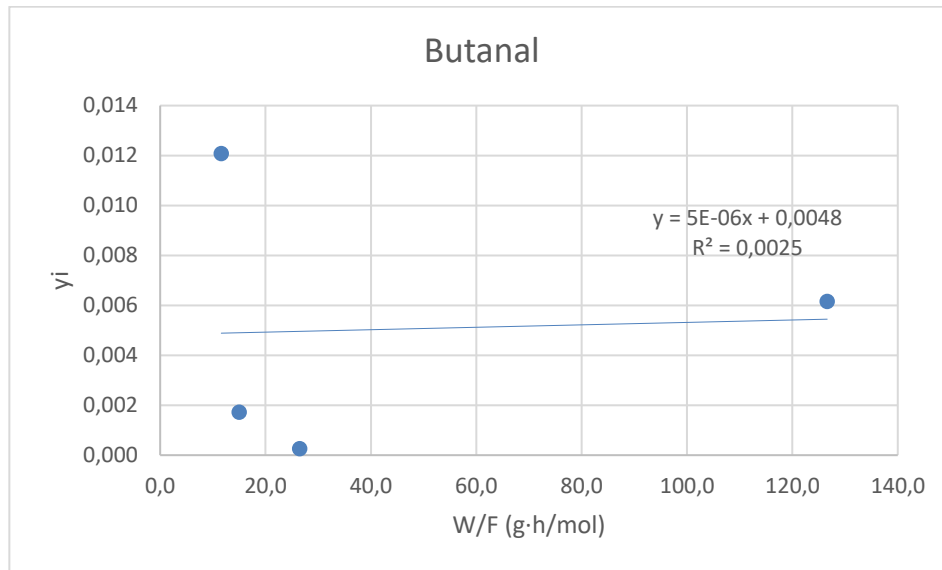
**Figura 43.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el dietiléter ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm).



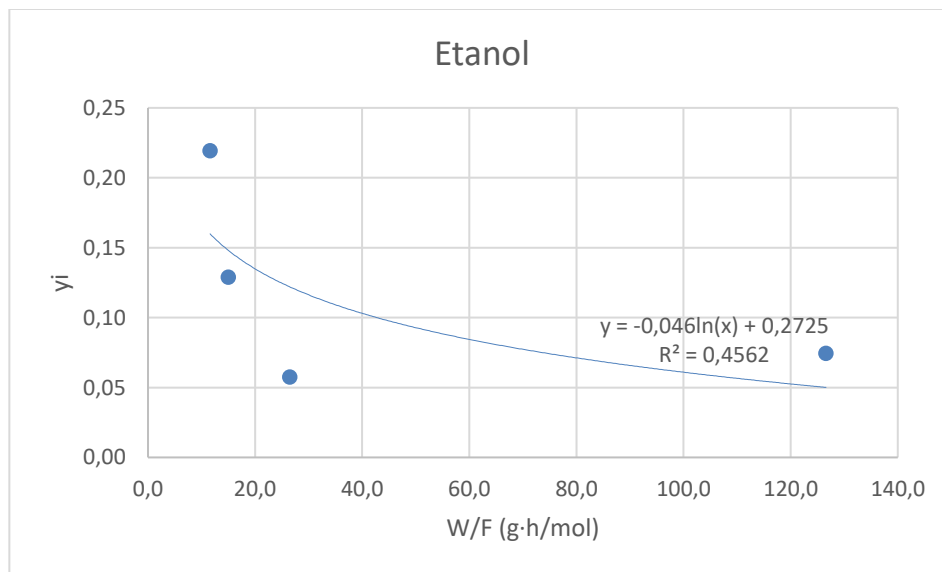
**Figura 44.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el buteno ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm).



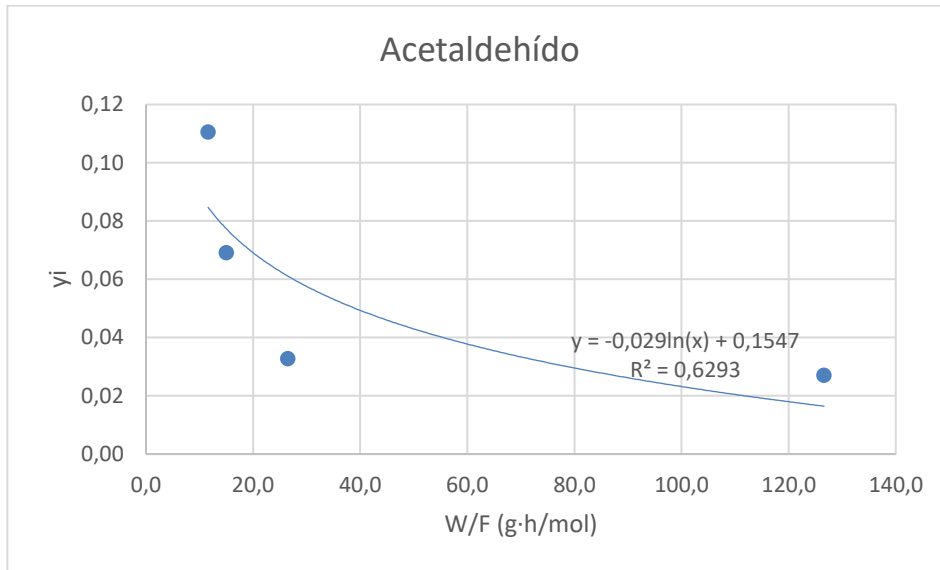
**Figura 45.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el dietoxietano ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm).



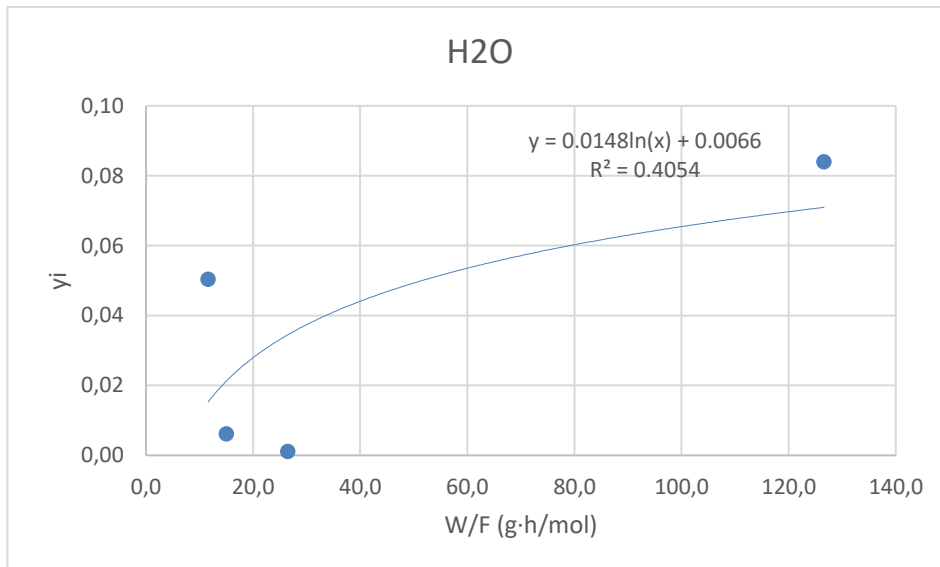
**Figura 46.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el butanal ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm).



**Figura 47.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el etanol ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación =1atm).



**Figura 48.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el acetaldehído ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua, Presión total de operación = 1atm).



**Figura 49.** Representación de  $y_i$  vs  $W/F$  (g·h/mol) para el agua ( $T=325^\circ\text{C}$ , 0%p/p agua,  $P_{\text{tot}} = 1\text{atm}$ ).



## A2. Ajuste órdenes de reacción y constantes de velocidad método simplificado

### A2.1. Ajuste método simplificado a 300°C

Realizando los mismos pasos que en el apartado 4.2.1, se calculan las velocidades netas y brutas de producción:

**Tabla 30.** Velocidades de reacción netas de producción experimentales (mol/g·h) (T= 300°C, 0%p/p agua).

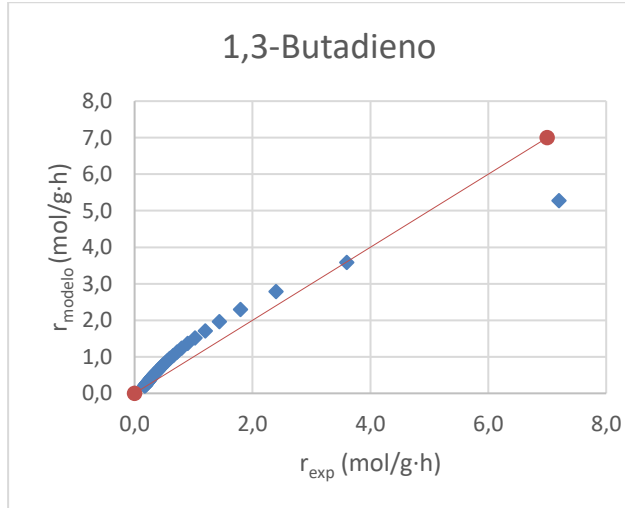
Velocidades netas de producción experimentales (mol/g·h)										
Exp.	Relación Et/Ac	1,3-Butadieno	Eteno	Dietiléter	Buteno	Desc.	Otros	Etanol	Acetald.	H <sub>2</sub> O
7	2.7	1114,68	5350,45	40128,41	668,81	16051,36	10032,10	-535,05	-1337,61	411,57
8	2.7	717,40	3443,53	25826,45	430,44	10330,58	6456,61	-344,35	-860,88	264,89
9	2.7	2640,47	12674,27	95057,03	1584,28	38022,81	23764,26	-1267,43	-3168,57	974,94
18	1.7	1281,26	6150,06	46125,46	768,76	18450,18	11531,37	-615,01	-1537,52	473,08
19	1.7	805,15	3864,73	28985,51	483,09	11594,20	7246,38	-386,47	-966,18	297,29
20	1.7	2942,56	14124,29	105932,20	1765,54	42372,88	26483,05	-1412,43	-3531,07	1086,48
21	1.7	5860,29	28129,40	210970,46	3516,17	84388,19	52742,62	-2812,94	-7032,35	2163,80

**Tabla 31.** Velocidades de reacción brutas de producción del modelo (mol/g·h) (T= 300°C, 0%p/p agua).

Velocidades Brutas de producción del modelo (mol/g·h)							
Exp.	Relación Et/Ac	1,3-Butadiene	Ethene	Diethyl ether	Butenes	Unknowns	Others
7	2.7	262,85	7316,94	12736,90	5796,01	8549,91	14652,48
8	2.7	211,76	7846,10	11467,38	1570,87	3653,82	6750,55
9	2.7	615,01	15666,13	30709,76	11829,53	11690,36	21485,43
18	1.7	234,62	13481,55	21637,06	4295,59	4114,09	7481,98
19	1.7	188,98	12043,40	14719,72	3486,25	2167,02	4106,33
20	1.7	489,11	21715,31	46214,63	7267,62	8582,72	15558,17
21	1.7	262,85	7316,94	12736,90	5796,01	8549,91	14652,48

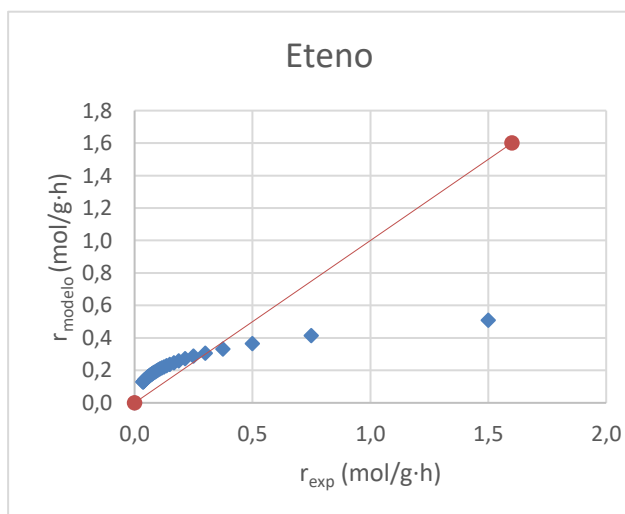
Se presentan a continuación el ajuste de los coeficientes estequiométricos y las constantes de reacción para cada compuesto:

**Tabla 32.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del 1,3- butadieno (T=300°C, 0%/p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



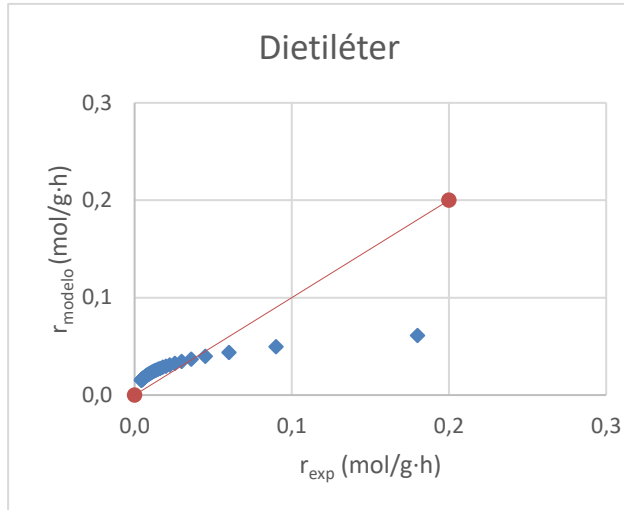
$r_{C_4H_6} = 58042,5 \cdot P_{Et}^{1,7} \cdot P_{Acet}^{1,6}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	6,55
$k_1 = k_{Butadieno} (300^\circ C)$	58042,46
$n_1$	1,751
$m_1$	1,619

**Tabla 33.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del eteno (T=300°C, 0%/p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



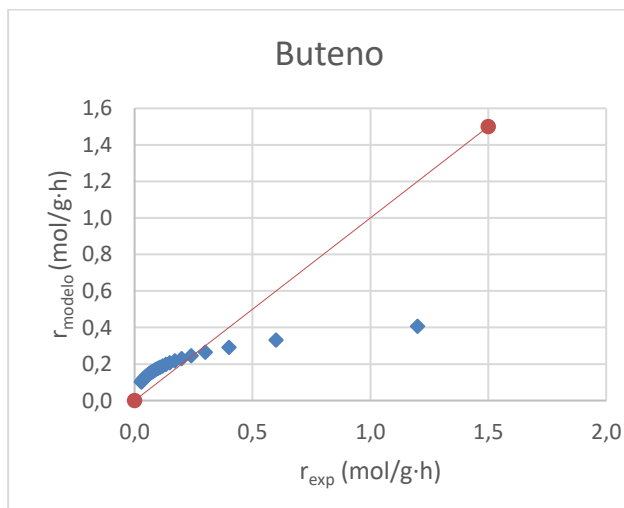
$r_{C_2H_4} = 157,9 \cdot P_{Et}^{2,6}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	1,452
$k_2 = k_{Eteno} (300^\circ C)$	157,933
$n_2$	2,598

**Tabla 34.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del dietiléter (T=300°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



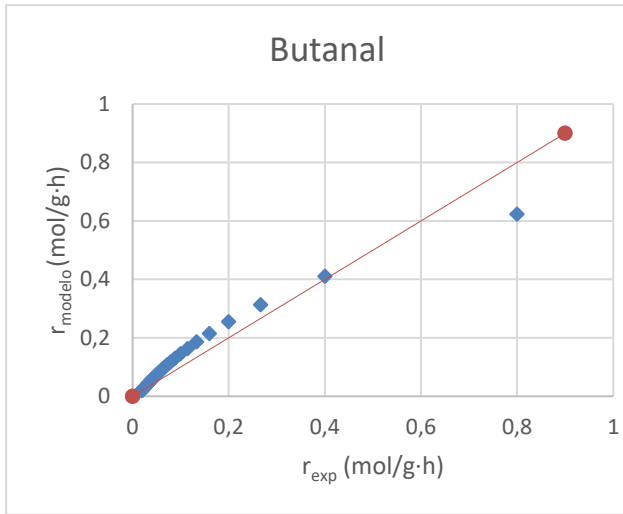
$r_{(C_2H_5)_2O} = 19.1 \cdot P_{Et}^{2,6}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,021
$k_{Dietiléter(300^\circ C)}$	19,09
$n_3$	2,600

**Tabla 35.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del buteno (T=300°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



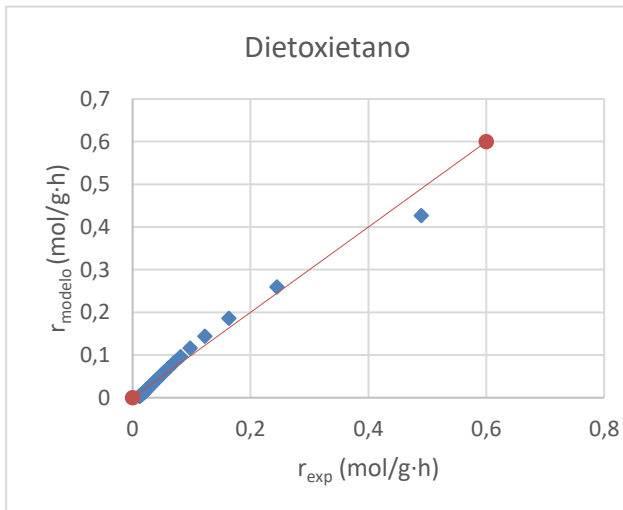
$r_{C_4H_8} = 123,76 \cdot P_{Et}^{2,6}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,932
$k_{Buteno(300^\circ C)}$	123,763
$n_4$	2,590

**Tabla 36.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del butanal (T=300°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



$r_{C_4H_8O} = 15055,3 \cdot P_{Et}^{1,9} \cdot P_{Acet}^{1,7}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,057
$k_{Butanal(300^\circ C)}$	15055,29
$n_5$	1,991
$m_5$	1,695

**Tabla 37.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental de desconocidos (T=300°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



$r_{C_6H_{14}O_{2,5}} = 24488,04 \cdot P_{C_4H_8O}^{3,3}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,007
$k_{Dietoxietano(300^\circ C)}$	24488,046
$n_6$	3,262

## A2.2. Ajuste método simplificado a 350 °C

Seguidamente, realizando los mismos pasos que en el apartado anterior, se calculan las velocidades netas y brutas de producción:

**Tabla 38.** Velocidades de reacción netas de producción experimentales (mol/g·h) (T= 350°C, 0%p/p agua).

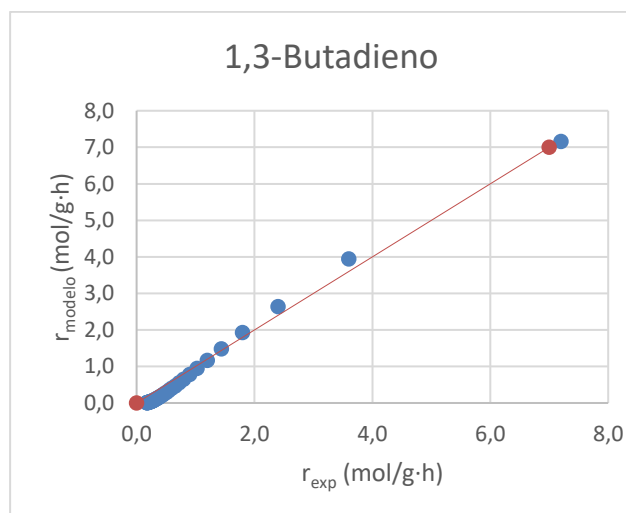
Velocidades netas de producción experimentales (mol/g·h)										
Exp.	Relación Et/Ac	1,3-Butadieno	Eteno	Dietiléter	Buteno	Desc.	Otros	Etanol	Acetald.	H <sub>2</sub> O
4	2,7	1114,68	5350,45	40128,41	668,81	16051,36	10032,10	-535,05	-1337,61	411,57
5	2,7	717,40	3443,53	25826,45	430,44	10330,58	6456,61	-344,35	-860,88	264,89
6	2,7	2640,47	12674,27	95057,03	1584,28	38022,81	23764,26	-1267,43	-3168,57	974,94
22	1,7	1281,26	6150,06	46125,46	768,76	18450,18	11531,37	-615,01	-1537,52	473,08
23	1,7	805,15	3864,73	28985,51	483,09	11594,20	7246,38	-386,47	-966,18	297,29
24	1,7	2942,56	14124,29	105932,20	1765,54	42372,88	26483,05	-1412,43	-3531,07	1086,48
25	1,7	5860,29	28129,40	210970,46	3516,17	84388,19	52742,62	-2812,94	-7032,35	2163,80

**Tabla 39.** Velocidades de reacción brutas de producción del modelo (mol/g·h) (T= 350°C, 0%p/p agua).

Velocidades Brutas de producción del modelo (mol/g·h)							
Exp.	Relación Et/Ac	1,3-Butadiene	Ethene	Diethyl ether	Butenes	Unknowns	Others
4	2,7	230,57	989,47	5470,43	3851,38	9104,50	16344,88
5	2,7	171,79	1005,43	4593,24	3305,74	6656,30	11722,93
6	2,7	484,26	1618,63	10098,02	7024,71	18577,53	36390,29
22	1,7	175,19	1602,84	9685,76	2358,27	5283,14	9764,61
23	1,7	130,09	1618,84	7131,94	2039,73	3289,89	6318,65
24	1,7	385,62	2562,90	17861,67	4534,97	9351,56	18800,21
25	1,7	760,25	3549,56	31269,93	6344,62	18541,23	5654,84

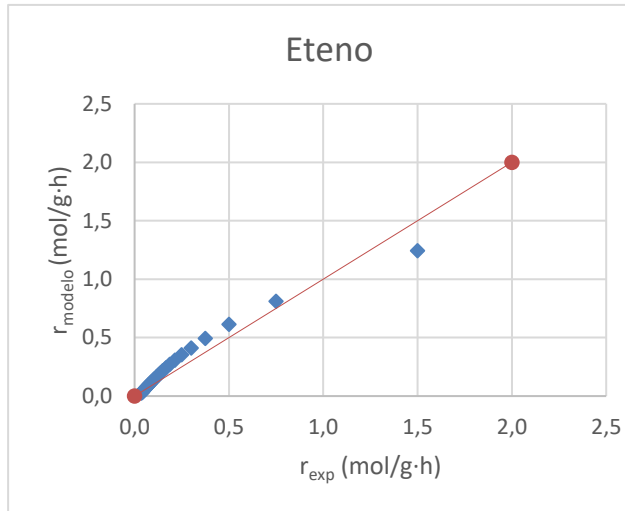
Se presentan a continuación el ajuste de los coeficientes estequiométricos y las constantes de reacción para cada compuesto:

**Tabla 40.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del 1,3- butadieno (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



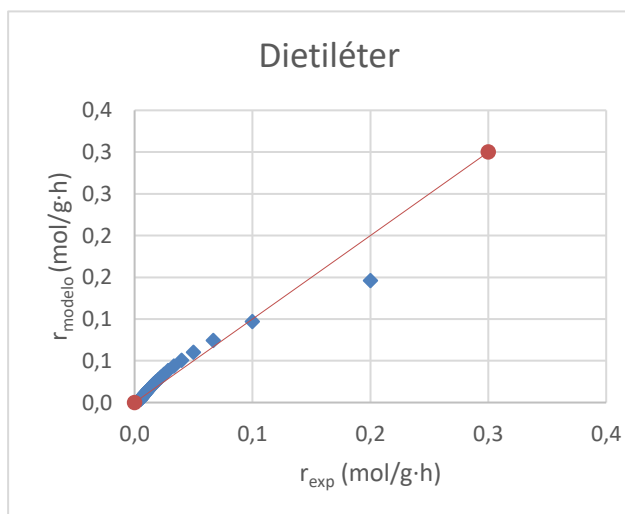
$r_{C_4H_6} = 239960,6 \cdot P_{Et}^{1,7} \cdot P_{Acet}^{1,8}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	1,551
$k_1 = k_{Butadieno} (350^\circ C)$	239960,625
$n_1$	1,740
$m_1$	1,857

**Tabla 41.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del eteno (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



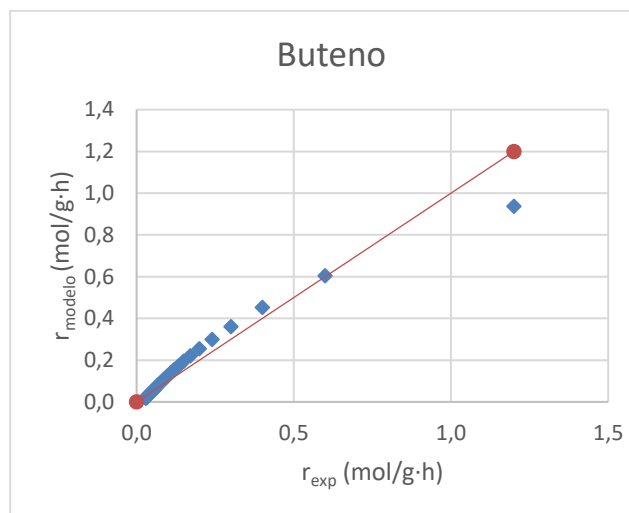
$r_{C_2H_4} = 818,603 \cdot P_{Et}^{2,9}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	<b>0,162</b>
$k_2 = k_{Eteno}(350^\circ C)$	818,603
$n_2$	2,929

**Tabla 42.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del dietiléter (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



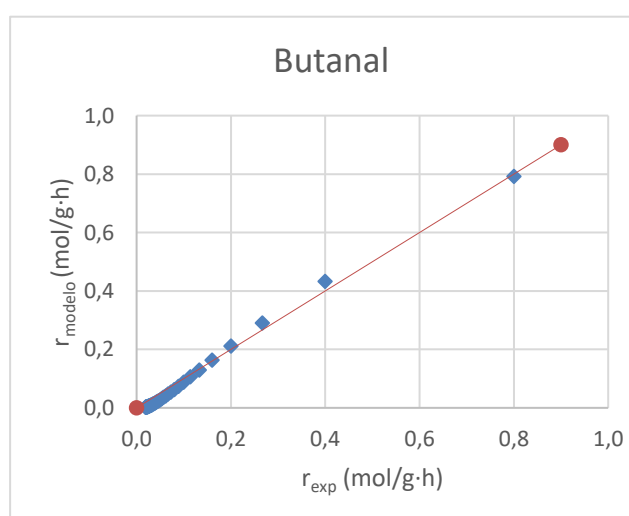
$r_{(C_2H_5)_2O} = 73,885 \cdot P_{Et}^{2,8}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	<b>0,04</b>
$k_{Dietiléter}(350^\circ C)$	73,885
$n_3$	2,809

**Tabla 43.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del buteno (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



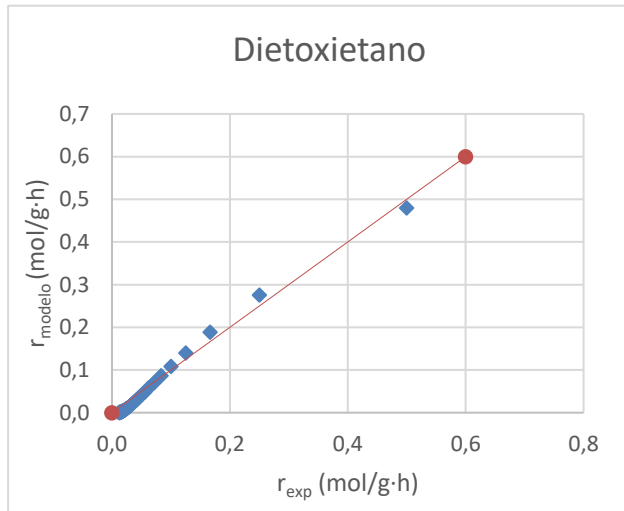
$r_{C_4H_8} = 759,3 \cdot P_{Et}^{3,02}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,094
$k_{Buteno(350^\circ C)}$	759,284
$n_4$	3,022

**Tabla 44.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental del butanal (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



$r_{C_4H_8O} = 15140,4 \cdot P_{Et}^{2,9} \cdot P_{Acet}^{0,9}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,016
$k_{Butanal(350^\circ C)}$	15140,366
$n_5$	2,978
$m_5$	0,922

**Tabla 45.** Comparación y ajuste del modelo cinético y experimental de dietoxietano (T=350°C, 0%p/p agua, Presión total de operación = 1 atm).



$r_{C_6H_{14}O_{2,5}} = 19187,2 \cdot P_{C_4H_8O}^{2,9}$	
$\sum_j (r_{modelo,j} - r_{exp,j})^2$	0,008
$k_{Dietoxietano} (350^\circ C)$	19187,182
$n_6$	2,998



## A3. Código MATLAB de regresión de los parámetros cinéticos

### A3.1. Reactor

```
clc
global paramcalc param0
%Valores iniciales
% Esquema de reacción
%
% (1) ETOH + AC --> BD + 2H2O
% (2) ETOH --> ETENO + H2O
% (3) 2 ETOH --> DEE + H2O
% (4) 2 ETOH --> BUTENO + H2O
% (5) ETOH + AC --> OTHERS + H2O
% (6) 3 AC --> UK

%Constante cinética en mol/h kg_cat
%Pasamos los valores de las constantes a mol/h g_cat
% k1=k(1)/1000; k2=k(2)/1000; k3=k(3)/1000; k4=k(4)/1000; k5=k(5)/1000;
k6=k(6)/1000;
%Creamos un vector con los valores de las constantes
kinic=[1.94917027760931 0.0281229408868489 0.0241711246584096
0.0271123791214537 0.210470318581105 4.69318204764631];
% Energías de activación kJ/mol
Einic=[35.0402211212774 154.781011283287 58.5840646203176 36.8043075094608
6.47753806926897 17.60424681722609];
% órdenes de reacción
n=[1.02173043651987 1.02575253818806 1.96204530256065 2.41344428511004
1.89176194978830 0.447332557194330 1.40527350832250 2.94775155647132];

param0= [kinic Einic n];

options=optimset('MaxFunEvals', 10000, 'MaxIter', 10000, 'Display', 'iter',
'tolfun', 1e-3);
paramcalc=fminsearch (@FObjetivo, param0,options);
```

### A3.2. Síntesis de butadieno

```
function deriv= sintesis_BD(mcat,x,T,P,paramcalc,coef)

% Esquema de reacción
%
% (1) ETOH + AC --> BD + 2H2O
% (2) ETOH --> ETENO + H2O
% (3) 2 ETOH --> DEE + H2O
% (4) 2 ETOH --> BUTENO + H2O
% (5) ETOH + AC --> OTHERS + H2O
% (6) 3 AC --> UK

k=paramcalc(1:6);% Vector de factores de frecuencia (velocidad en mol/h
kg cat)
E=paramcalc(7:12);%Vector de energías de activación (kJ/kmol)
n=paramcalc(13:20); % Vector de órdenes de reacción
```

```

R=8.314/1000;% kJ/mol K

for i=1:10
if x(i)<0
    x(i)=0;
end
end

% Cálculo presiones parciales
y=x/sum(x); % fracciones molares
p=P*y; % presiones parciales en bar:

% Variables auxiliares
pETOH=p(1);
pAC=p(2);

%Velocidades de reacción

r(1)=k(1)*exp(-E(1)/R*(1/T-1/598))*pETOH^n(1)*pAC^n(2);
r(2)=k(2)*exp(-E(2)/R*(1/T-1/598))*pETOH^n(3);
r(3)=k(3)*exp(-E(3)/R*(1/T-1/598))*pETOH^n(4);
r(4)=k(4)*exp(-E(4)/R*(1/T-1/598))*pETOH^n(5);
r(5)=k(5)*exp(-E(5)/R*(1/T-1/598))*pETOH^n(6)*pAC^n(7);
r(6)=k(6)*exp(-E(6)/R*(1/T-1/598))*pAC^n(8);

r=[r(1) r(2) r(3) r(4) r(5) r(6)];

%Ecuaciones diferenciales

for i=1:10
if x(i)<0
    x(i)=0;
end
end
deriv=coef'*r'; % Vector columna

```

### A3.3. Función Objetivo

```

function error = FObjetivo(paramcalc)

% Carga de datos experimentales (presión, temperatura, caudales entrada y
% salida (mol/h)), matriz de coeficientes estequiométricos y masa catalizador
(g)

load DATOSINICIALES coef inputs mcat outputs DesvTip
[m,k]=size(outputs);% m, numero de experimentos, k componentes
out_model=zeros(m,k);
er=zeros(m,k);

for i=1:m
T=inputs(i,1);
P=inputs(i,2);
inic=zeros(1,k);
inic(1:3)=inputs(i,3:5);

[w,x]=ode45(@sintesis_BD,[0 mcat(i)],inic,[],T,P,paramcalc,coef);

```

```

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

residuo1=(outputs(:,1)-out_model(:,1));
residuo2=(outputs(:,2)-out_model(:,2));
residuo4=(outputs(:,4)-out_model(:,4));
residuo5=(outputs(:,5)-out_model(:,5));
residuo6=(outputs(:,6)-out_model(:,6));
residuo7=(outputs(:,7)-out_model(:,7));
residuo8=(outputs(:,8)-out_model(:,8));
residuo9=(outputs(:,9)-out_model(:,9));
residuo10=(outputs(:,10)-out_model(:,10));

er1=residuo1.^2/DesvTip(:,1);
er2=residuo2.^2/DesvTip(:,2);
er4=residuo4.^2/DesvTip(:,4);
er5=residuo5.^2/DesvTip(:,5);
er6=residuo6.^2/DesvTip(:,6);
er7=residuo7.^2/DesvTip(:,7);
er8=residuo8.^2/DesvTip(:,8);
er9=residuo9.^2/DesvTip(:,9);
er10=residuo10.^2/DesvTip(:,10);

%er1=(residuo1/1).^2;
%er2=(residuo2/1).^2;
%er4=(residuo4/1).^2;
%er5=(residuo5/1).^2;
%er6=(residuo6/1).^2;
%er7=(residuo7/1).^2;
%er8=(residuo8/1).^2;
%er9=(residuo9/1).^2;
%er10=(residuo10/1).^2;

er=[er1 er2 er4 er5 er6 er7 er8 er9 er10];

end
error=sum(sum(er));

% Dibujamos los ajustes

delete(figure(1))
delete(figure(2))

figure(1)

subplot(2,2,1)
hold on
a=max(max(outputs(:,1)),max(out_model(:,1)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
plot(h,h,'-b');
plot(h,1.1*h,'-.k');
plot(h,1.2*h,'-.k');
plot(h,0.9*h,'-.k');
plot(h,0.8*h,'-.k');

% scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
plot(outputs(1:2,1),out_model(1:2,1),'ro');

```

```

plot(outputs(9:15,1),out_model(9:15,1),'ro');
plot(outputs(22:24,1),out_model(22:24,1),'ro','MarkerFaceColor','r');
plot(outputs(31:33,1),out_model(31:33,1),'ro','MarkerFaceColor','r');

plot(outputs(3:5,1),out_model(3:5,1),'bo');
plot(outputs(19:21,1),out_model(19:21,1),'bo');
plot(outputs(28:30,1),out_model(28:30,1),'bo','MarkerFaceColor','b');
plot(outputs(38:40,1),out_model(38:40,1),'bo','MarkerFaceColor','b');

plot(outputs(6:8,1),out_model(6:8,1),'go');
plot(outputs(16:18,1),out_model(16:18,1),'go');
plot(outputs(25:27,1),out_model(25:27,1),'go','MarkerFaceColor','g');
plot(outputs(34:37,1),out_model(34:37,1),'go','MarkerFaceColor','g');

xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)');
axis([0 a 0 a])
title('ETANOL')
% set(pl,'XData',outputs(:,1),'YData',out_model(:,1))
hold off

subplot(2,2,2)
hold on
a=max(max(outputs(:,2)),max(out_model(:,2)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,2),out_model(:,2));
plot(h,h,'-b');
plot(h,1.1*h,'-.k');
plot(h,1.2*h,'-.k');
plot(h,0.9*h,'-.k');
plot(h,0.8*h,'-.k');

% scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
plot(outputs(1:2,2),out_model(1:2,2),'ro');
plot(outputs(9:15,2),out_model(9:15,2),'ro');
plot(outputs(22:24,2),out_model(22:24,2),'ro','MarkerFaceColor','r');
plot(outputs(31:33,2),out_model(31:33,2),'ro','MarkerFaceColor','r');

plot(outputs(3:5,2),out_model(3:5,1),'bo');
plot(outputs(19:21,2),out_model(19:21,2),'bo');
plot(outputs(28:30,2),out_model(28:30,2),'bo','MarkerFaceColor','b');
plot(outputs(38:40,2),out_model(38:40,2),'bo','MarkerFaceColor','b');

plot(outputs(6:8,2),out_model(6:8,2),'go');
plot(outputs(16:18,2),out_model(16:18,2),'go');
plot(outputs(25:27,2),out_model(25:27,2),'go','MarkerFaceColor','g');
plot(outputs(34:37,2),out_model(34:37,2),'go','MarkerFaceColor','g');

xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)');
axis([0 a 0 a])
title('ACETALDEHIDO')
hold off

subplot(2,2,3)
hold on
a=max(max(outputs(:,5)),max(out_model(:,5)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,5),out_model(:,5));
plot(h,h,'-b');
plot(h,1.1*h,'-.k');
plot(h,1.2*h,'-.k');

```

```

plot (h,0.9*h, '-.k');
plot (h,0.8*h, '-.k');

% scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
plot(outputs(1:2,5),out_model(1:2,5),'ro');
plot(outputs(9:15,5),out_model(9:15,5),'ro');
plot(outputs(22:24,5),out_model(22:24,5),'ro','MarkerFaceColor','r');
plot(outputs(31:33,5),out_model(31:33,5),'ro','MarkerFaceColor','r');

plot(outputs(3:5,5),out_model(3:5,5),'bo');
plot(outputs(19:21,5),out_model(19:21,5),'bo');
plot(outputs(28:30,5),out_model(28:30,5),'bo','MarkerFaceColor','b');
plot(outputs(38:40,5),out_model(38:40,5),'bo','MarkerFaceColor','b');

plot(outputs(6:8,5),out_model(6:8,5),'go');
plot(outputs(16:18,5),out_model(16:18,5),'go');
plot(outputs(25:27,5),out_model(25:27,5),'go','MarkerFaceColor','g');
plot(outputs(34:37,5),out_model(34:37,5),'go','MarkerFaceColor','g');

xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
axis([0 a 0 a])
title('1,3-BUTADIENO')
hold off

subplot(2,2,4)
hold on
a=max(max(outputs(:,4)),max(out_model(:,4)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,4),out_model(:,4));
plot (h,1.1*h, '-.k');
plot (h,1.2*h, '-.k');
plot (h,0.9*h, '-.k');
plot (h,0.8*h, '-.k');

% scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
plot(outputs(1:2,4),out_model(1:2,4),'ro');
plot(outputs(9:15,4),out_model(9:15,4),'ro');
plot(outputs(22:24,4),out_model(22:24,4),'ro','MarkerFaceColor','r');
plot(outputs(31:33,4),out_model(31:33,4),'ro','MarkerFaceColor','r');

plot(outputs(3:5,4),out_model(3:5,4),'bo');
plot(outputs(19:21,4),out_model(19:21,4),'bo');
plot(outputs(28:30,4),out_model(28:30,4),'bo','MarkerFaceColor','b');
plot(outputs(38:40,4),out_model(38:40,4),'bo','MarkerFaceColor','b');

plot(outputs(6:8,4),out_model(6:8,4),'go');
plot(outputs(16:18,4),out_model(16:18,4),'go');
plot(outputs(25:27,4),out_model(25:27,4),'go','MarkerFaceColor','g');
plot(outputs(34:37,4),out_model(34:37,4),'go','MarkerFaceColor','g');

plot (h,h, '-b'); xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
axis([0 a 0 a])
title('H2O')
hold off

figure(2)

subplot(3,2,1)
hold on
a=max(max(outputs(:,7)),max(out_model(:,7)));
h=[0 a];

```

```

scatter(outputs(:,7),out_model(:,7));
plot (h,h, '-b');
plot (h,1.1*h, '-.k');
plot (h,1.2*h, '-.k');
plot (h,0.9*h, '-.k');
plot (h,0.8*h, '-.k');

% scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
plot(outputs(1:2,7),out_model(1:2,7),'ro');
plot(outputs(9:15,7),out_model(9:15,7),'ro');
plot(outputs(22:24,7),out_model(22:24,7),'ro','MarkerFaceColor','r');
plot(outputs(31:33,7),out_model(31:33,7),'ro','MarkerFaceColor','r');

plot(outputs(3:5,7),out_model(3:5,7),'bo');
plot(outputs(19:21,7),out_model(19:21,7),'bo');
plot(outputs(28:30,7),out_model(28:30,7),'bo','MarkerFaceColor','b');
plot(outputs(38:40,7),out_model(38:40,7),'bo','MarkerFaceColor','b');

plot(outputs(6:8,7),out_model(6:8,7),'go');
plot(outputs(16:18,7),out_model(16:18,7),'go');
plot(outputs(25:27,7),out_model(25:27,7),'go','MarkerFaceColor','g');
plot(outputs(34:37,7),out_model(34:37,7),'go','MarkerFaceColor','g');

xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
axis([0 a 0 a])
title('DIETILETER')
hold off

subplot(3,2,2)
hold on
a=max(max(outputs(:,6)),max(out_model(:,6)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,6),out_model(:,6));
plot (h,1.1*h, '-.k');
plot (h,1.2*h, '-.k');
plot (h,0.9*h, '-.k');
plot (h,0.8*h, '-.k');

% scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
plot(outputs(1:2,6),out_model(1:2,6),'ro');
plot(outputs(9:15,6),out_model(9:15,6),'ro');
plot(outputs(22:24,6),out_model(22:24,6),'ro','MarkerFaceColor','r');
plot(outputs(31:33,6),out_model(31:33,6),'ro','MarkerFaceColor','r');

plot(outputs(3:5,6),out_model(3:5,6),'bo');
plot(outputs(19:21,6),out_model(19:21,6),'bo');
plot(outputs(28:30,6),out_model(28:30,6),'bo','MarkerFaceColor','b');
plot(outputs(38:40,6),out_model(38:40,6),'bo','MarkerFaceColor','b');

plot(outputs(6:8,6),out_model(6:8,6),'go');
plot(outputs(16:18,6),out_model(16:18,6),'go');
plot(outputs(25:27,6),out_model(25:27,6),'go','MarkerFaceColor','g');
plot(outputs(34:37,6),out_model(34:37,6),'go','MarkerFaceColor','g');

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

subplot(3,2,3)

```

```

hold on
a=max(max(outputs(:,8)),max(out_model(:,8)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,8),out_model(:,8));
plot (h,1.1*h, '-.k');
plot (h,1.2*h, '-.k');
plot (h,0.9*h, '-.k');
plot (h,0.8*h, '-.k');

% scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
plot(outputs(1:2,8),out_model(1:2,8),'ro');
plot(outputs(9:15,8),out_model(9:15,8),'ro');
plot(outputs(22:24,8),out_model(22:24,8),'ro','MarkerFaceColor','r');
plot(outputs(31:33,8),out_model(31:33,8),'ro','MarkerFaceColor','r');

plot(outputs(3:5,8),out_model(3:5,8),'bo');
plot(outputs(19:21,8),out_model(19:21,8),'bo');
plot(outputs(28:30,8),out_model(28:30,8),'bo','MarkerFaceColor','b');
plot(outputs(38:40,8),out_model(38:40,8),'bo','MarkerFaceColor','b');

plot(outputs(6:8,8),out_model(6:8,8),'go');
plot(outputs(16:18,8),out_model(16:18,8),'go');
plot(outputs(25:27,8),out_model(25:27,8),'go','MarkerFaceColor','g');
plot(outputs(34:37,8),out_model(34:37,8),'go','MarkerFaceColor','g');

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

subplot(3,2,4)
hold on
a=max(max(outputs(:,10)),max(out_model(:,10)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,10),out_model(:,10));
plot (h,1.1*h, '-.k');
plot (h,1.2*h, '-.k');
plot (h,0.9*h, '-.k');
plot (h,0.8*h, '-.k');

% scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
plot(outputs(1:2,10),out_model(1:2,10),'ro');
plot(outputs(9:15,10),out_model(9:15,10),'ro');
plot(outputs(22:24,10),out_model(22:24,10),'ro','MarkerFaceColor','r');
plot(outputs(31:33,10),out_model(31:33,10),'ro','MarkerFaceColor','r');

plot(outputs(3:5,10),out_model(3:5,10),'bo');
plot(outputs(19:21,10),out_model(19:21,10),'bo');
plot(outputs(28:30,10),out_model(28:30,10),'bo','MarkerFaceColor','b');
plot(outputs(38:40,10),out_model(38:40,10),'bo','MarkerFaceColor','b');

plot(outputs(6:8,10),out_model(6:8,10),'go');
plot(outputs(16:18,10),out_model(16:18,10),'go');
plot(outputs(25:27,10),out_model(25:27,10),'go','MarkerFaceColor','g');
plot(outputs(34:37,10),out_model(34:37,10),'go','MarkerFaceColor','g');

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

```

```

subplot(3,2,5)
hold on
a=max(max(outputs(:,9)),max(out_model(:,9)));
h=[0 a];
scatter(outputs(:,9),out_model(:,9));
plot (h,1.1*h, '-.k');
plot (h,1.2*h, '-.k');
plot (h,0.9*h, '-.k');
plot (h,0.8*h, '-.k');

% scatter(outputs(:,1),out_model(:,1));
plot(outputs(1:2,9),out_model(1:2,9),'ro');
plot(outputs(9:15,9),out_model(9:15,9),'ro');
plot(outputs(22:24,9),out_model(22:24,9),'ro','MarkerFaceColor','r');
plot(outputs(31:33,9),out_model(31:33,9),'ro','MarkerFaceColor','r');

plot(outputs(3:5,9),out_model(3:5,9),'bo');
plot(outputs(19:21,9),out_model(19:21,9),'bo');
plot(outputs(28:30,9),out_model(28:30,9),'bo','MarkerFaceColor','b');
plot(outputs(38:40,9),out_model(38:40,9),'bo','MarkerFaceColor','b');

plot(outputs(6:8,9),out_model(6:8,9),'go');
plot(outputs(16:18,9),out_model(16:18,9),'go');
plot(outputs(25:27,9),out_model(25:27,9),'go','MarkerFaceColor','g');
plot(outputs(34:37,9),out_model(34:37,9),'go','MarkerFaceColor','g');
plot (h,h, '-b'); xlabel('Experimental (mol/h)'); ylabel('Model (mol/h)')
axis([0 a 0 a])
title('BUTANAL')
hold off

```

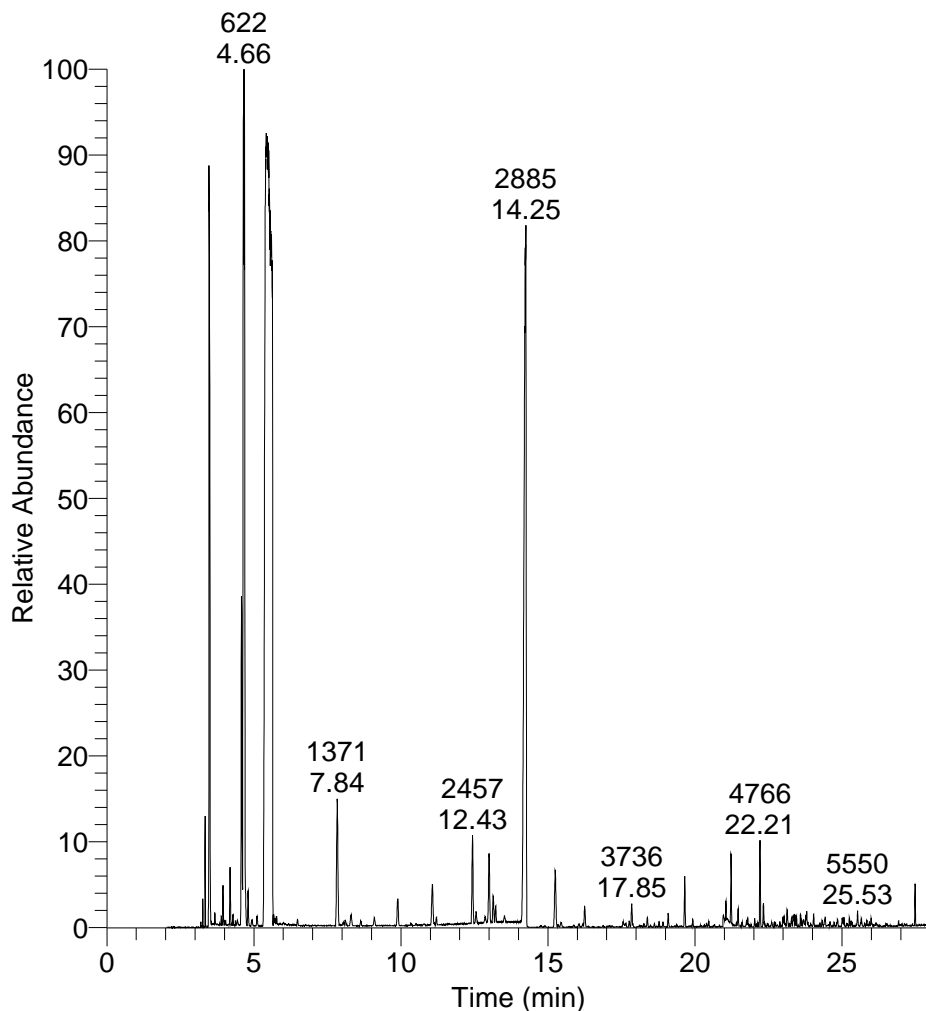


## A4. Espectrometría de masas

## Informe de Búsqueda en Librería

Data File:	181129_CabelloGonzalez_WAXPLUS_CondButad_Split200
Sample Name:	Condensados Butadieno Split:200
Acquisition Date:	11/29/18 02:12:03 PM
Run Time(min):	30.08
Low Mass(m/z):	35
High Mass(m/z):	400
Instrument Method:	C:\Xcalibur\data\Angel Luis Villanueva Perales\Gracia Maria Cabello Gonzalez\Metodos\CabelloGonzalez_WAXplus_FS_30min_Split 200.meth

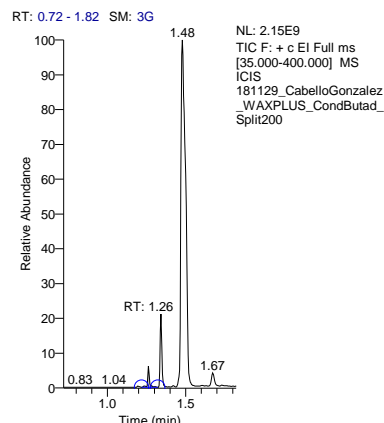
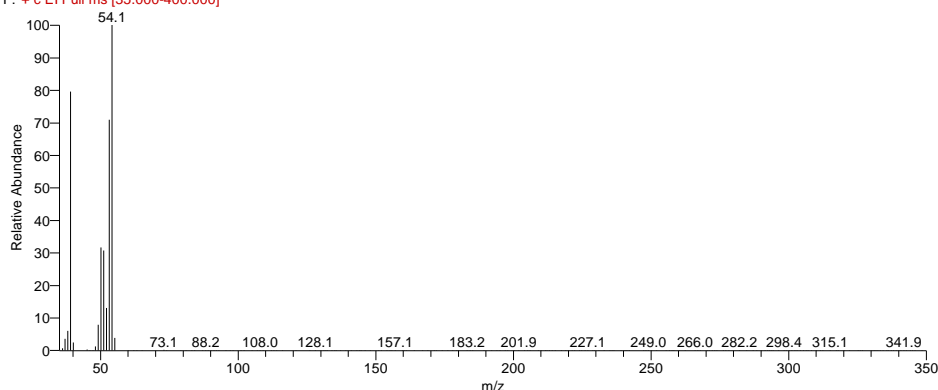
RT: 0.00 - 28.00



NL: 1.14E9  
 Base Peak m/z= 35.00-399.98  
 F: + c EI Full ms  
 [35.000-400.000] MS  
 181129\_CabelloGonzalez\_WA  
 XPLUS\_CondButad\_Split200

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #291 RT: 1.26 AV: 1 AV: 3 SB: 3 289-290 292-292 NL: 2.74E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

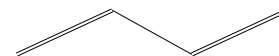
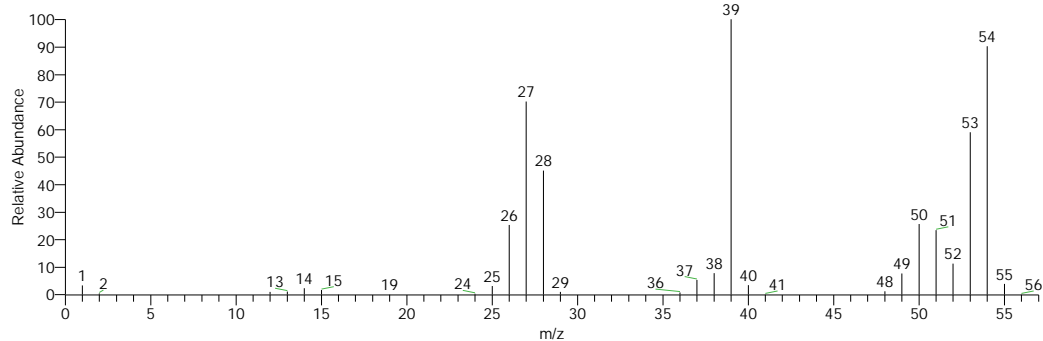
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 970, RSI 970, replib, Entry# 683, CAS# 106-99-0, 1,3-Butadiene

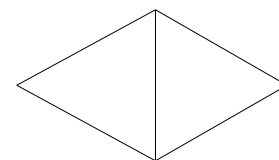
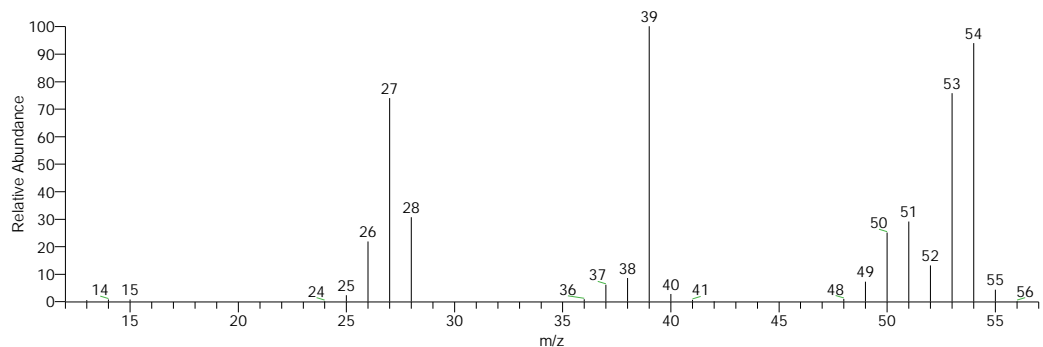
1,3-Butadiene

à,ç-Butadiene



SI 964, RSI 964, mainlib, Entry# 1629, CAS# 157-33-5, Bicyclo[1.1.0]butane

Bicyclo[1.1.0]butane

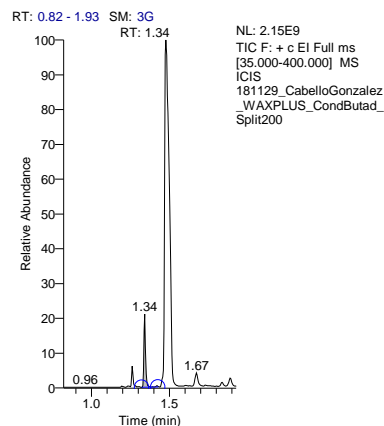
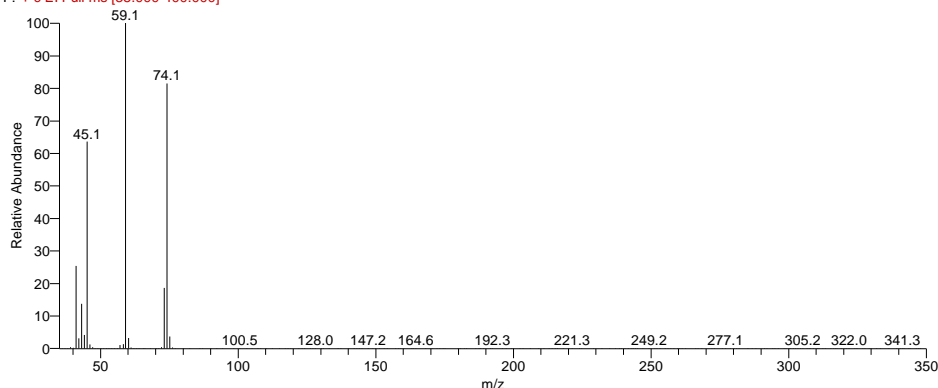


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
1.26	970	32.62	1,3-Butadiene
1.26	964	25.64	Bicyclo[1.1.0]butane

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #310 RT: 1.34 AV: 1 AV: 3 SB: 3 308-309 311-311 NL: 1.10E8  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

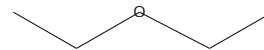
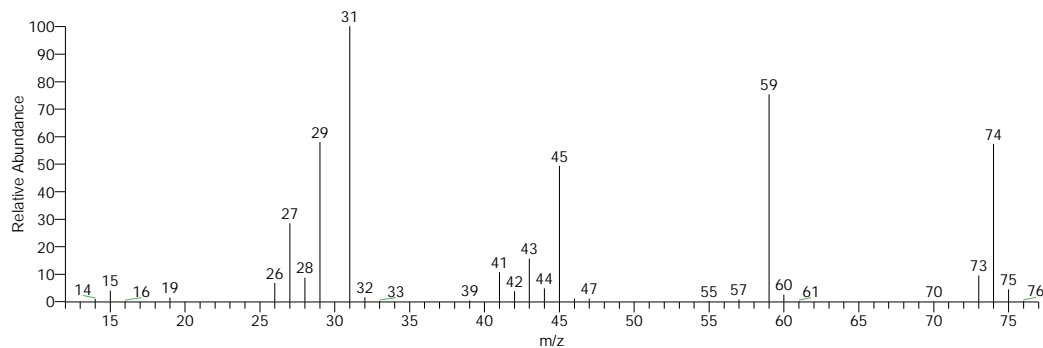
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 907, RSI 910, replib, Entry# 612, CAS# 60-29-7, Ethyl ether

Ethyl ether

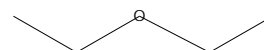
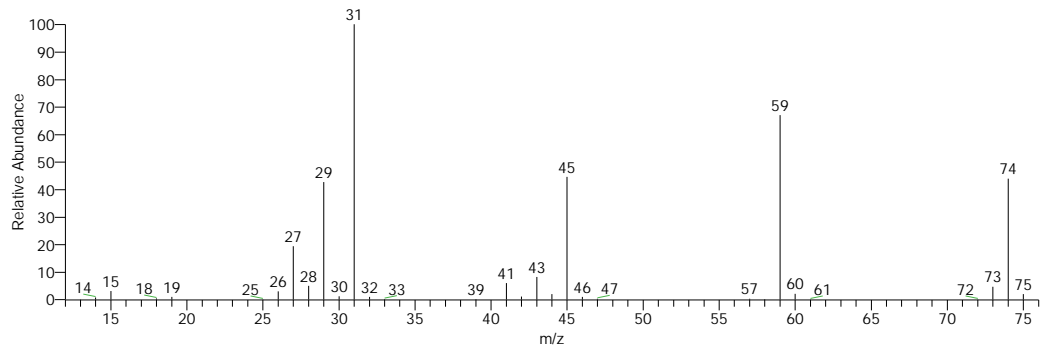
Ethane, 1,1'-oxybis-



SI 895, RSI 895, mainlib, Entry# 1415, CAS# 60-29-7, Ethyl ether

Ethyl ether

Ethane, 1,1'-oxybis-

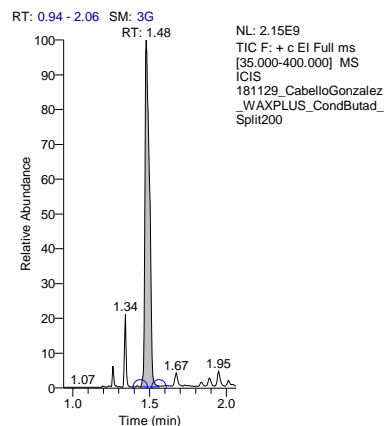
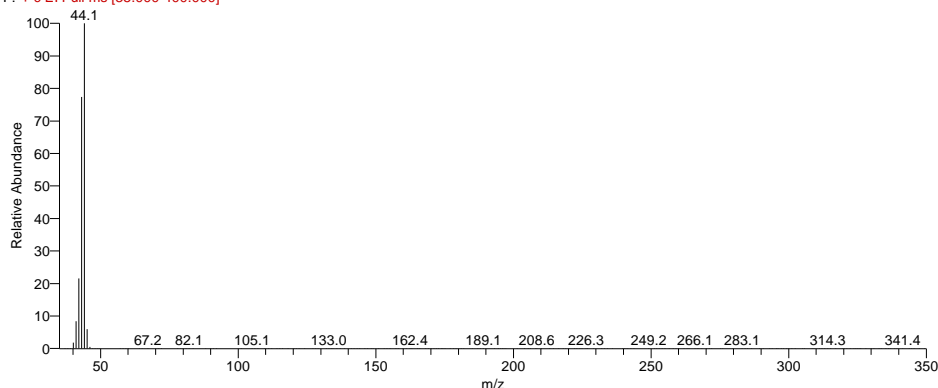


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
1.34	907	89.63	Ethyl ether
1.34	895	89.63	Ethyl ether

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #342 RT: 1.48 AV: 1 AV: 3 SB: 3 340-341 343-343 NL: 9.72E8  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

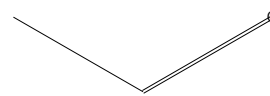
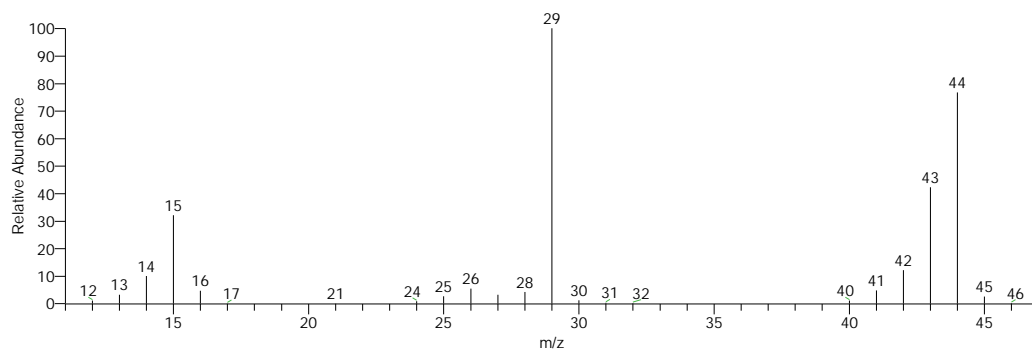
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 954, RSI 954, replib, Entry# 182, CAS# 75-07-0, Acetaldehyde

Acetaldehyde

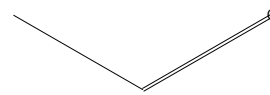
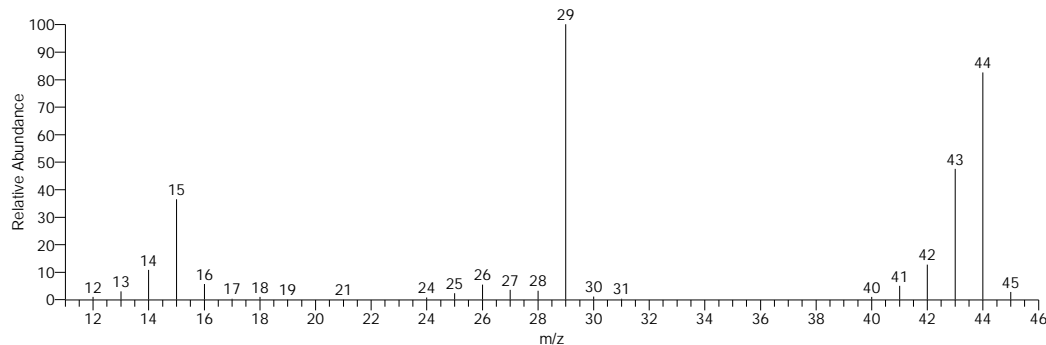
Acetic aldehyde



SI 952, RSI 953, mainlib, Entry# 495, CAS# 75-07-0, Acetaldehyde

Acetaldehyde

Acetic aldehyde

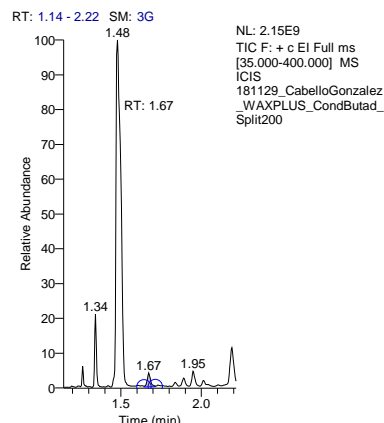
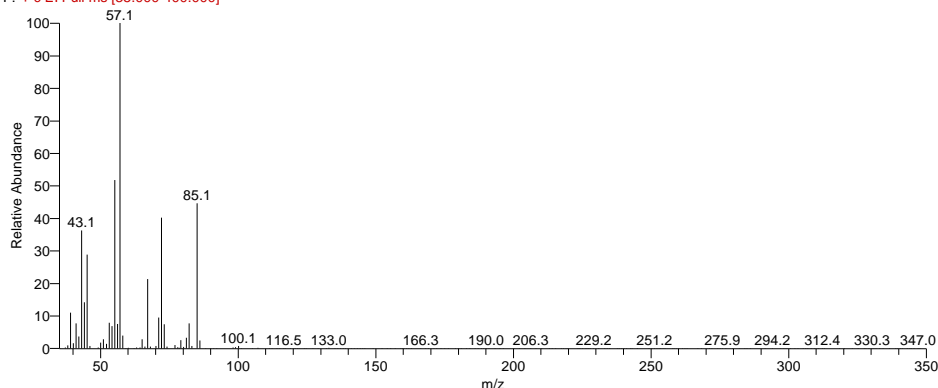


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
1.48	954	71.41	Acetaldehyde
1.48	952	71.41	Acetaldehyde

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #388 RT: 1.67 AV: 1 AV: 3 SB: 3 386-387 389-389 NL: 1.76E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

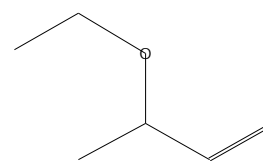
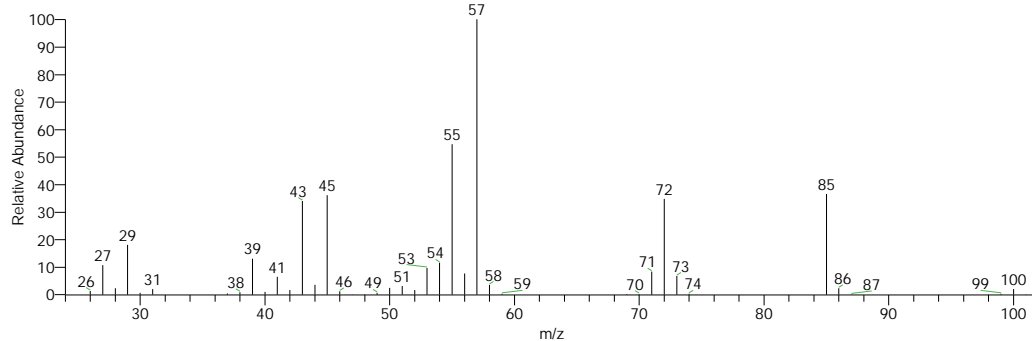
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 829, RSI 889, mainlib, Entry# 23066, CAS# 1476-08-0, 1-Butene-3-ethoxy

1-Butene-3-ethoxy

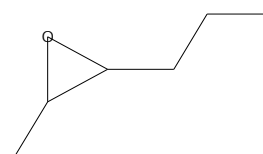
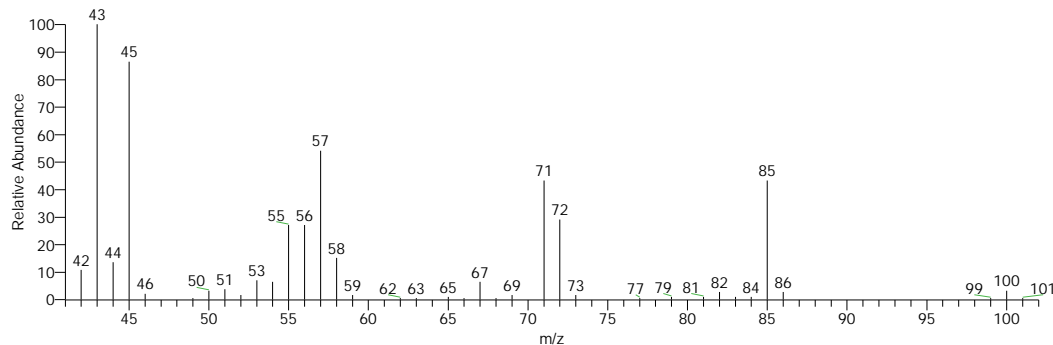
3-Ethoxy-1-butene #



SI 769, RSI 773, mainlib, Entry# 6502, CAS# 6124-90-9, Oxirane, 2-methyl-3-propyl-, cis-

Oxirane, 2-methyl-3-propyl-, cis-

Hexane, 2,3-epoxy-, cis-

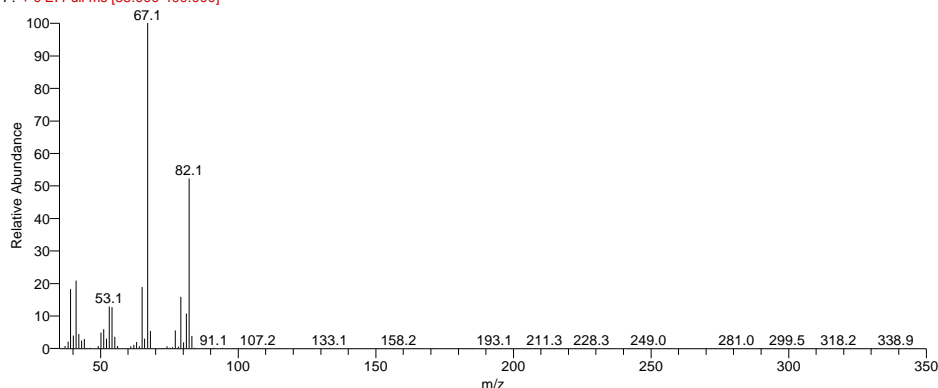


## Tabla de resultados

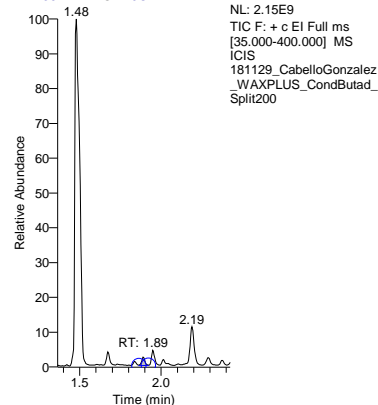
RT	SI	Probability	Compound Name
1.67	829	49.59	1-Butene-3-ethoxy
1.67	769	8.80	Oxirane, 2-methyl-3-propyl-, cis-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #439 RT: 1.89 AV: 1 AV: 3 SB: 3 437-438 440-440 NL: 1.41E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 1.36 - 2.42 SM: 3G



NL: 2.15E9  
 TIC F: + c EI Full ms  
 [35.000-400.000] MS  
 ICIS  
 181129\_CabelloGonzalez  
 \_WAXPLUS\_CondButad\_  
 Split200

## Resultado de la Búsqueda

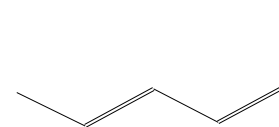
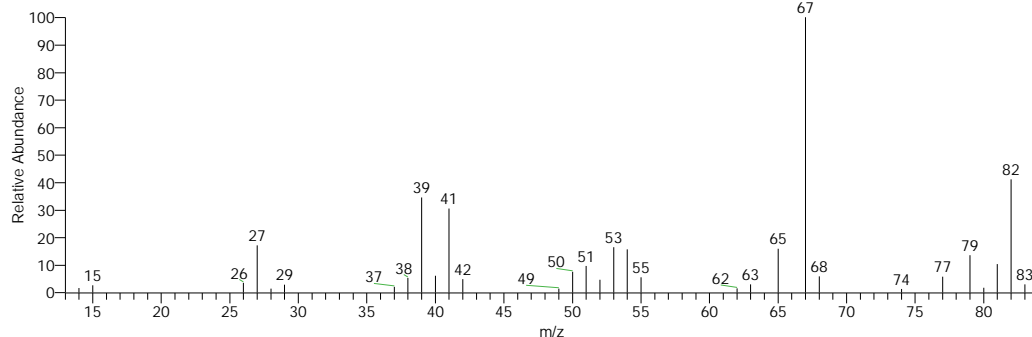
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 939, RSI 957, replib, Entry# 7687, CAS# 5194-50-3, 2,4-Hexadiene, (E,Z)-

2,4-Hexadiene, (E,Z)-

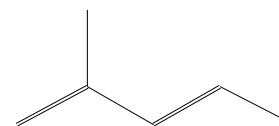
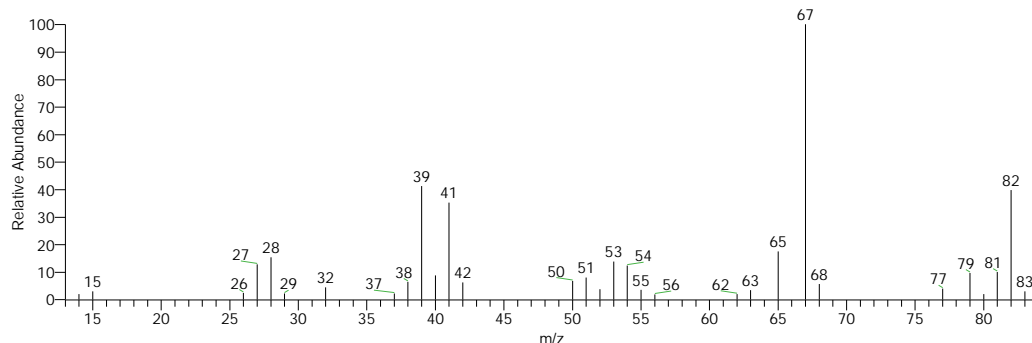
(E),(Z)-CH<sub>3</sub>CH=CHCH=CHCH<sub>3</sub>



SI 931, RSI 951, mainlib, Entry# 29668, CAS# 926-54-5, 1,3-Pentadiene, 2-methyl-, (E)-

1,3-Pentadiene, 2-methyl-, (E)-

(E)-CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CH=CHCH<sub>3</sub>

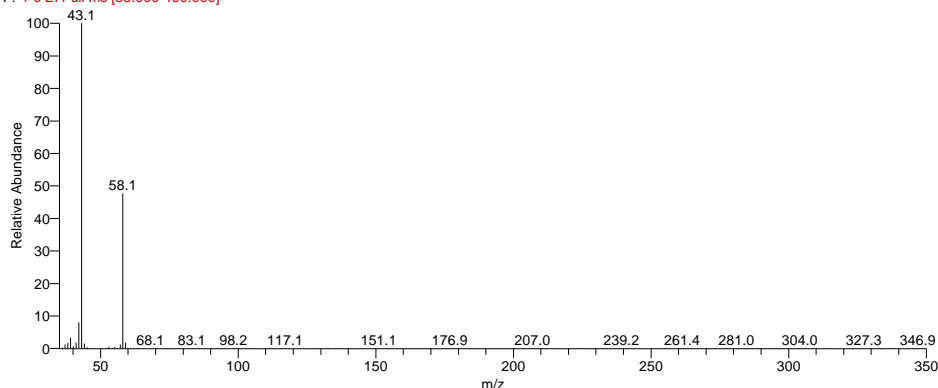


## Tabla de resultados

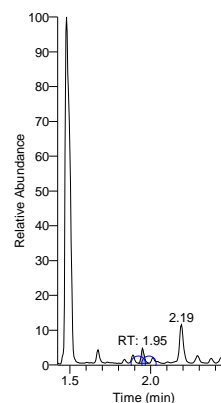
RT	SI	Probability	Compound Name
1.89	939	16.81	2,4-Hexadiene, (E,Z)-
1.89	931	12.54	1,3-Pentadiene, 2-methyl-, (E)-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #453 RT: 1.95 AV: 1 AV: 3 SB: 3 451-452 454-454 NL: 4.87E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 1.42 - 2.49 SM: 3G



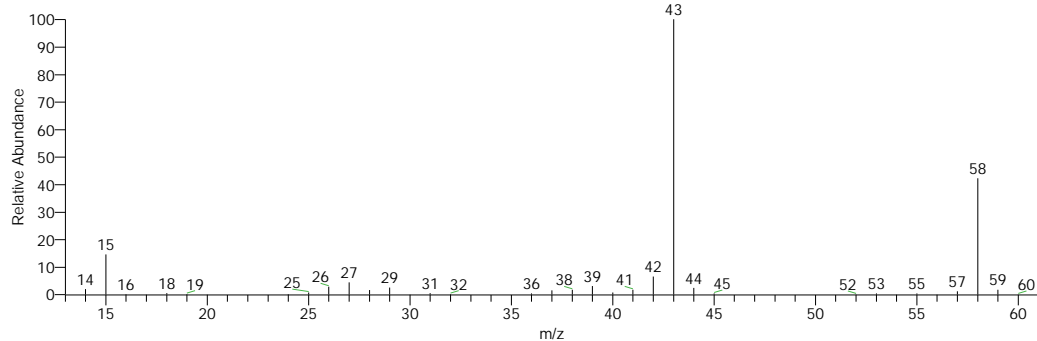
NL: 2.15E9  
 TIC F: + c EI Full ms  
 [35.000-400.000] MS  
 ICIS  
 181129\_CabelloGonzalez  
 \_WAXPLUS\_CondButad\_  
 Split200

## Resultado de la Búsqueda

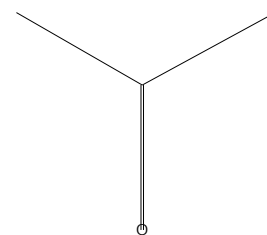
### Hit Spectrum

### Compound Structure

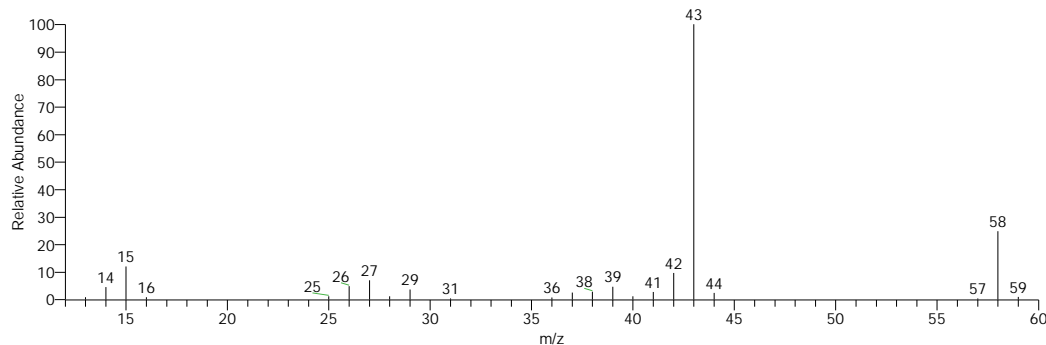
SI 930, RSI 930, replib, Entry# 2270, CAS# 67-64-1, Acetone



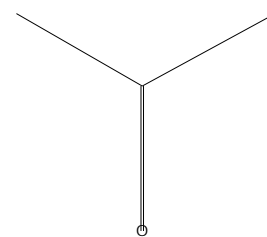
Acetone  
2-Propanone



SI 926, RSI 932, mainlib, Entry# 7613, CAS# 67-64-1, Acetone



Acetone  
2-Propanone



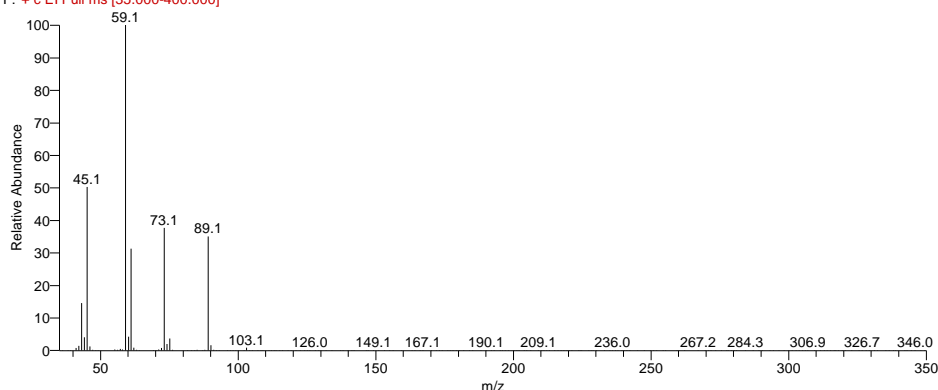
## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
1.95	930	78.65	Acetone
1.95	926	78.65	Acetone

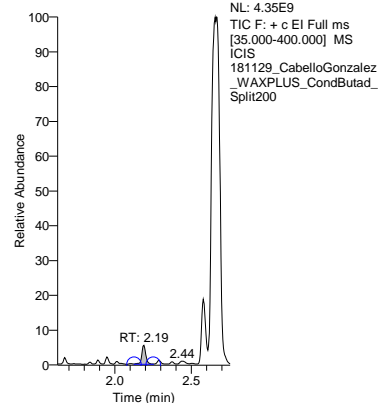


## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #510 RT: 2.19 AV: 1 AV: 3 SB: 3 508-509 511-511 NL: 7.78E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 1.63 - 2.75 SM: 3G



## Resultado de la Búsqueda

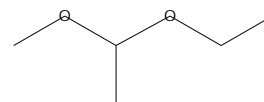
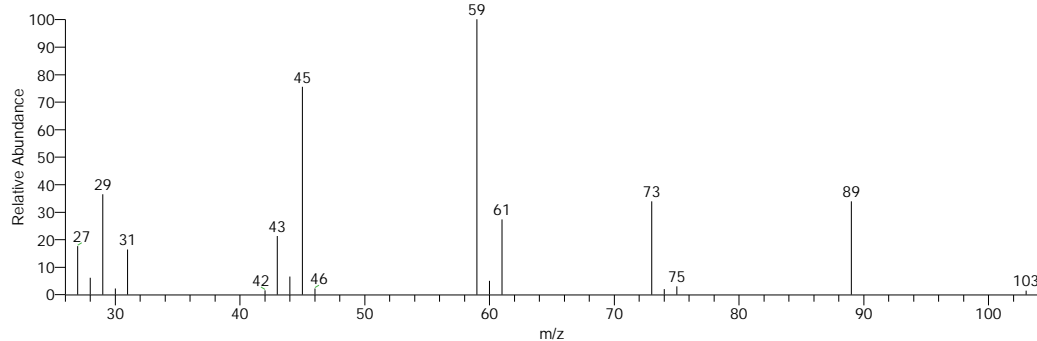
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 948, RSI 961, replib, Entry# 6916, CAS# 10471-14-4, Ethane, 1-ethoxy-1-methoxy-

Ethane, 1-ethoxy-1-methoxy-

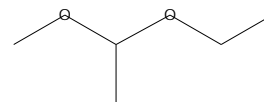
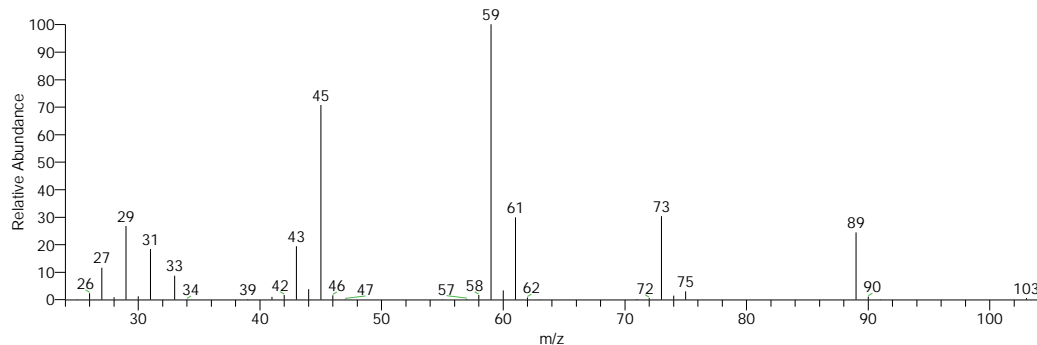
Acetaldehyde, ethyl methyl acetal



SI 918, RSI 919, mainlib, Entry# 27426, CAS# 10471-14-4, Ethane, 1-ethoxy-1-methoxy-

Ethane, 1-ethoxy-1-methoxy-

Acetaldehyde, ethyl methyl acetal

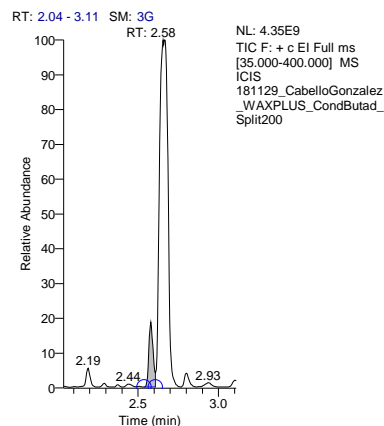
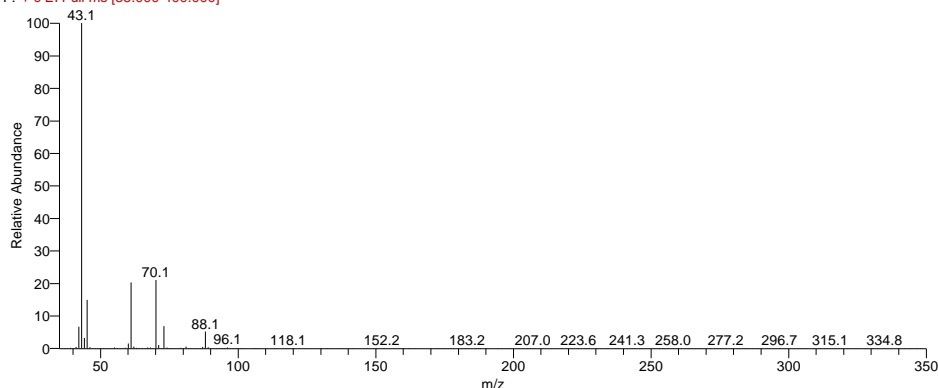


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
2.19	948	96.24	Ethane, 1-ethoxy-1-methoxy-
2.19	918	96.24	Ethane, 1-ethoxy-1-methoxy-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #602 RT: 2.58 AV: 1 AV: 3 SB: 3 600-601 603-603 NL: 4.19E8  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

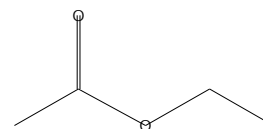
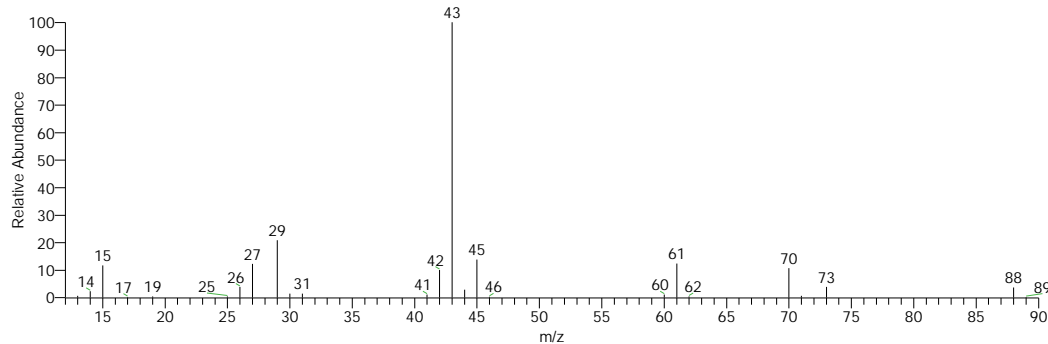
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 943, RSI 953, replib, Entry# 1630, CAS# 141-78-6, Ethyl Acetate

Ethyl Acetate

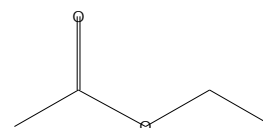
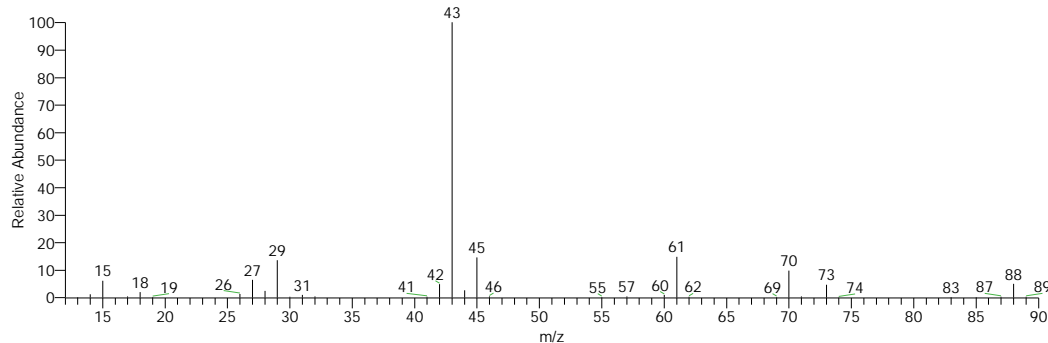
Acetic acid, ethyl ester



SI 927, RSI 933, replib, Entry# 2360, CAS# 141-78-6, Ethyl Acetate

Ethyl Acetate

Acetic acid, ethyl ester

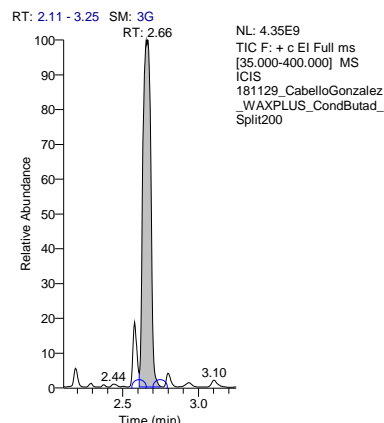
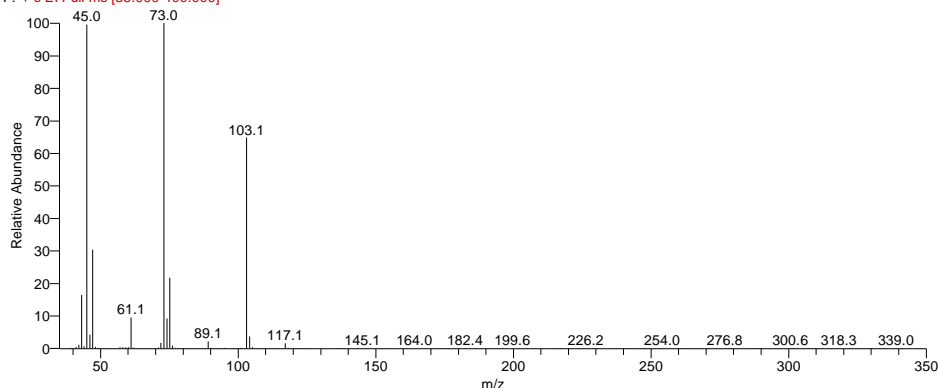


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
2.58	943	95.38	Ethyl Acetate
2.58	927	95.38	Ethyl Acetate

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #622 RT: 2.66 AV: 1 AV: 3 SB: 3 620-621 623-623 NL: 1.16E9  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

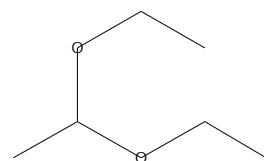
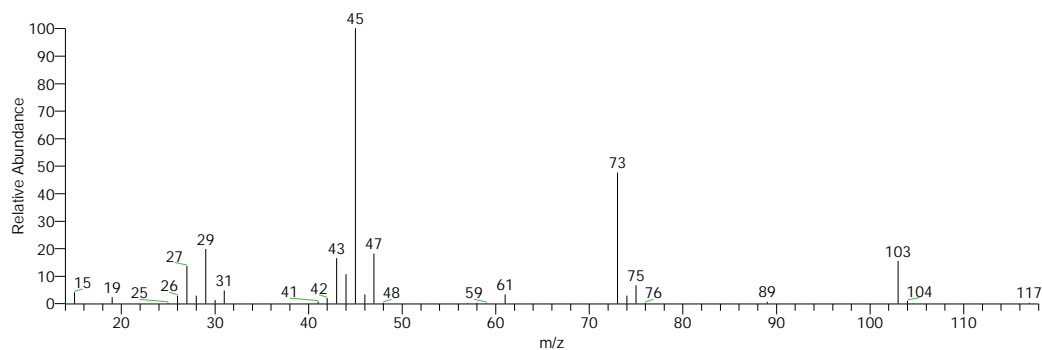
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 874, RSI 878, replib, Entry# 3927, CAS# 105-57-7, Ethane, 1,1-diethoxy-

Ethane, 1,1-diethoxy-

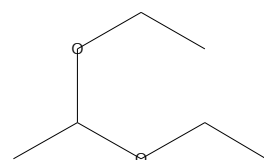
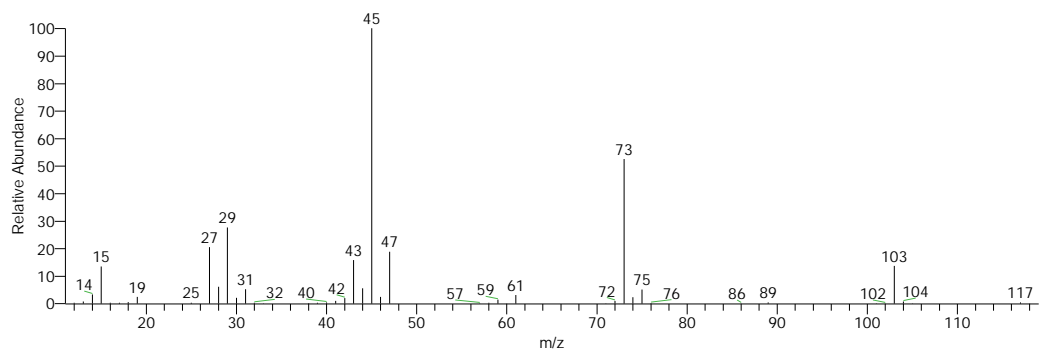
Acetaldehyde, diethyl acetal



SI 855, RSI 856, mainlib, Entry# 16155, CAS# 105-57-7, Ethane, 1,1-diethoxy-

Ethane, 1,1-diethoxy-

Acetaldehyde, diethyl acetal

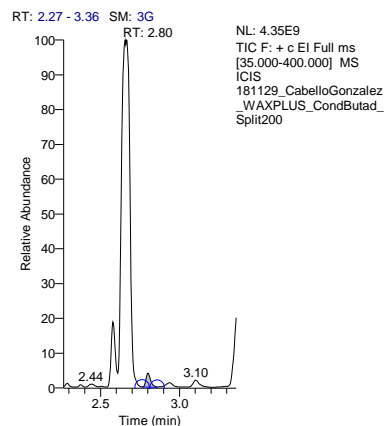
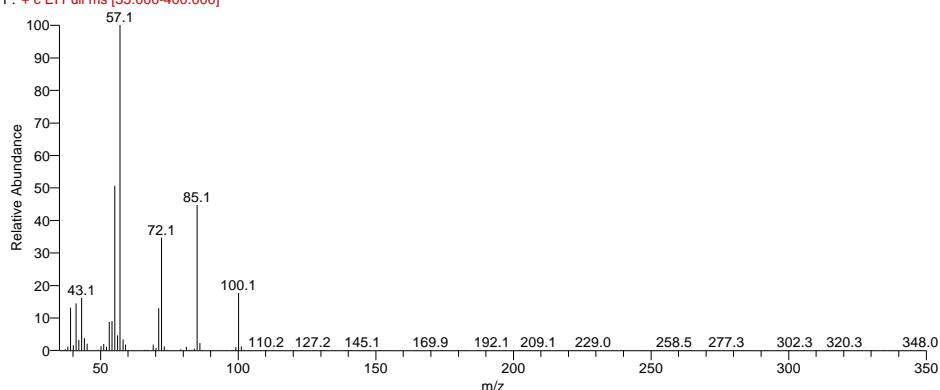


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
2.66	874	92.92	Ethane, 1,1-diethoxy-
2.66	855	92.92	Ethane, 1,1-diethoxy-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #654 RT: 2.80 AV: 1 AV: 3 SB: 3 652-653 655-655 NL: 4.66E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

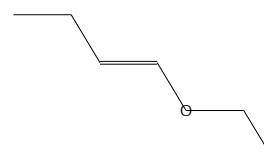
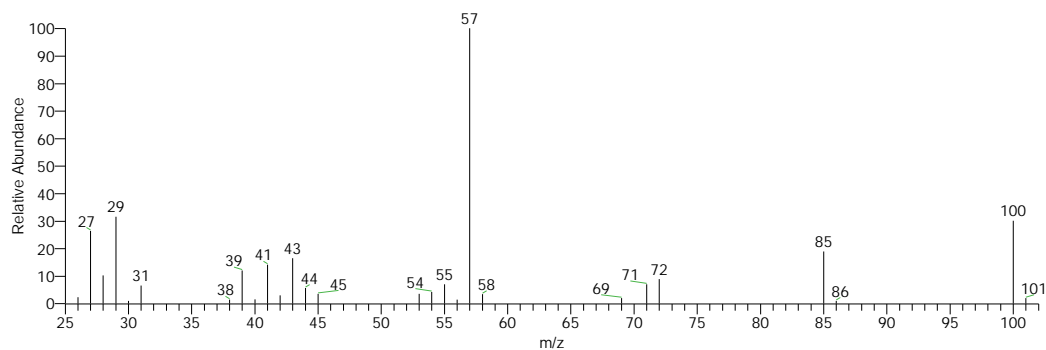
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 857, RSI 874, mainlib, Entry# 21566, CAS# NA, trans-1-Ethoxy-1-butene

trans-1-Ethoxy-1-butene

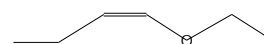
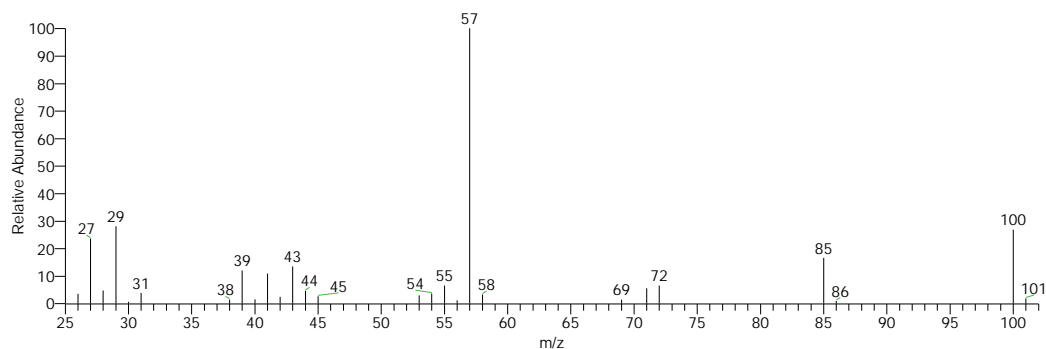
(1E)-1-Butenyl ethyl ether #



SI 848, RSI 865, mainlib, Entry# 21565, CAS# NA, cis-1-Ethoxy-1-butene

cis-1-Ethoxy-1-butene

(1Z)-1-Butenyl ethyl ether #

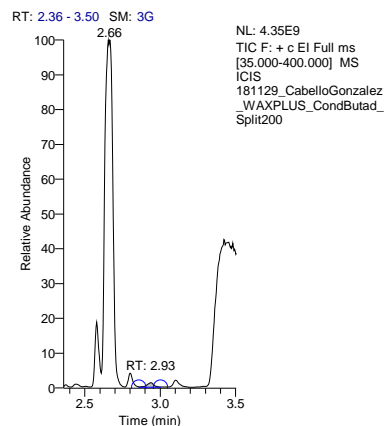
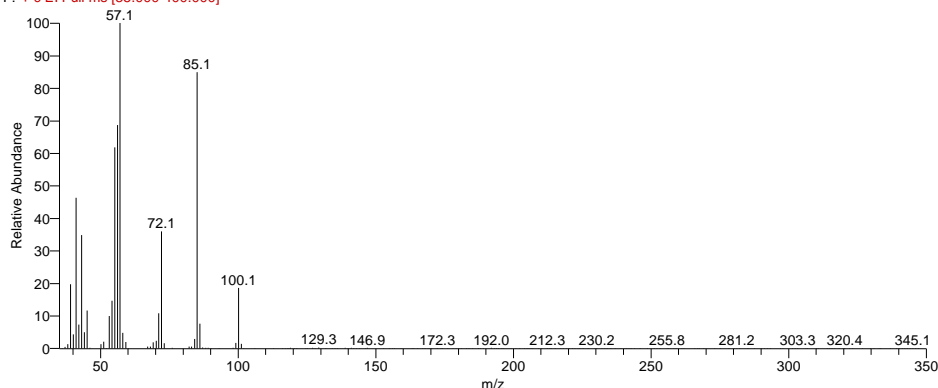


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
2.80	857	48.25	trans-1-Ethoxy-1-butene
2.80	848	35.03	cis-1-Ethoxy-1-butene

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #686 RT: 2.93 AV: 1 AV: 3 SB: 3 684-685 687-687 NL: 9.37E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

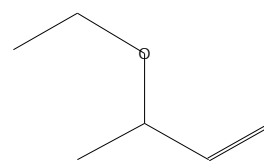
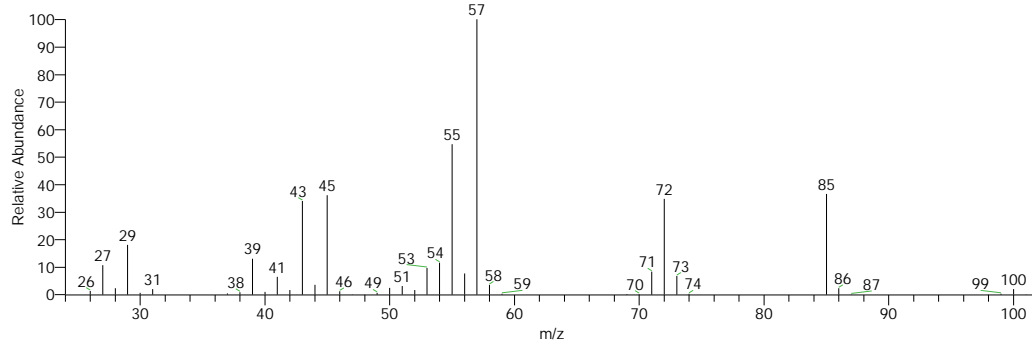
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 772, RSI 778, mainlib, Entry# 23066, CAS# 1476-08-0, 1-Butene-3-ethoxy

1-Butene-3-ethoxy

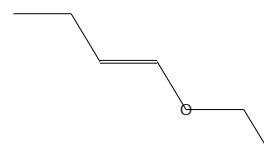
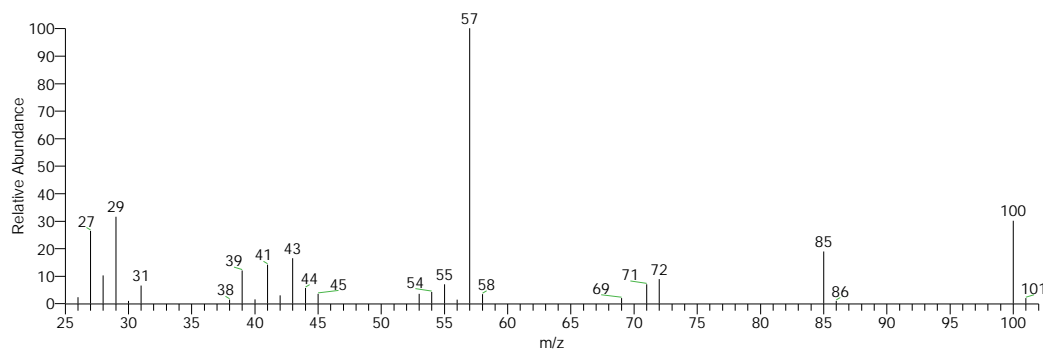
3-Ethoxy-1-butene #



SI 744, RSI 760, mainlib, Entry# 21566, CAS# NA, trans-1-Ethoxy-1-butene

trans-1-Ethoxy-1-butene

(1E)-1-Butenyl ethyl ether #

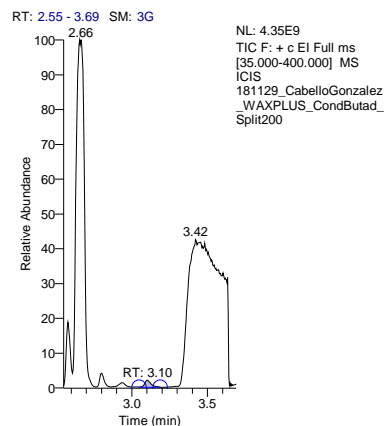
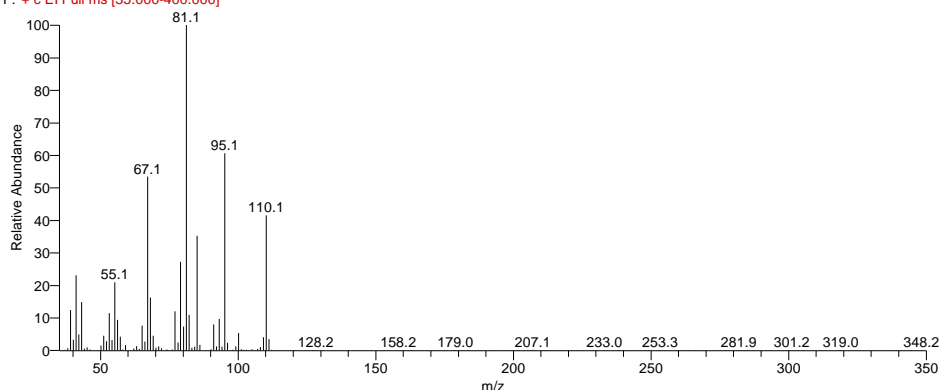


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
2.93	772	22.69	1-Butene-3-ethoxy
2.93	744	6.55	trans-1-Ethoxy-1-butene

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #726 RT: 3.10 AV: 1 AV: 3 SB: 3 724-725 727-727 NL: 1.45E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

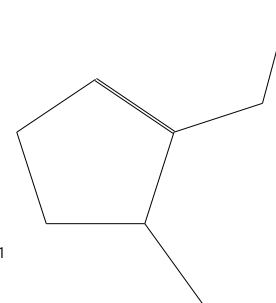
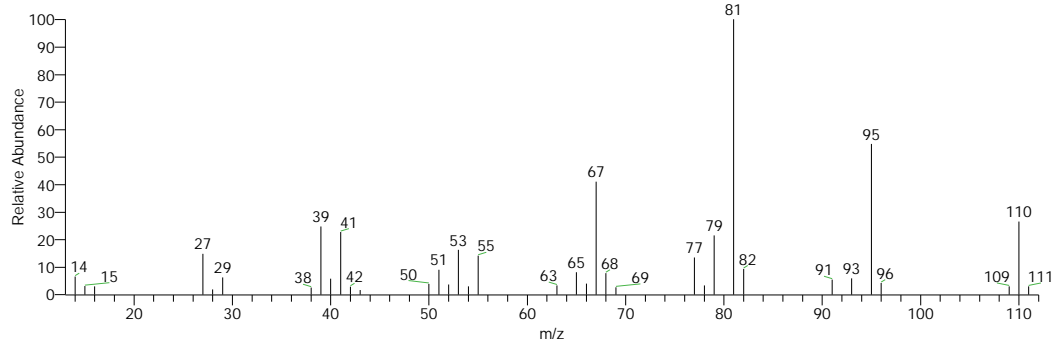
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 825, RSI 911, mainlib, Entry# 45932, CAS# 97797-57-4, 1-Ethyl-5-methylcyclopentene

1-Ethyl-5-methylcyclopentene

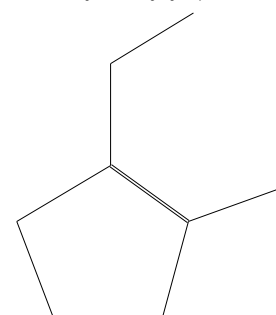
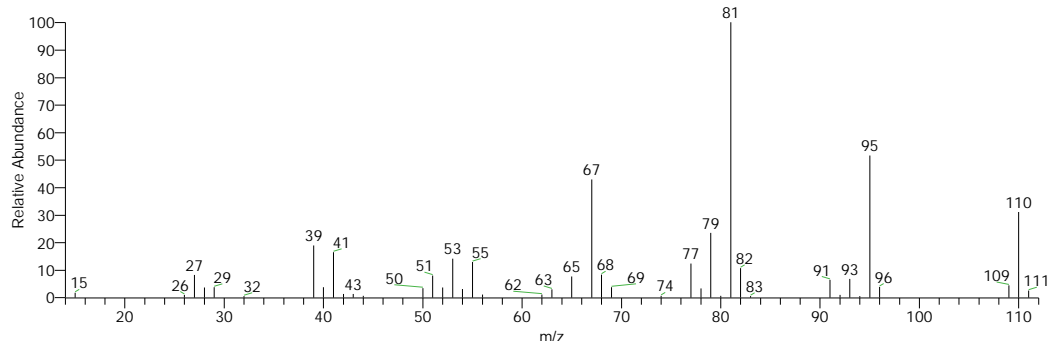
2-Ethyl-3-methylcyclopentene



SI 817, RSI 882, mainlib, Entry# 45933, CAS# 19780-56-4, Methyl ethyl cyclopentene

Methyl ethyl cyclopentene

1-Ethyl-2-methylcyclopentene

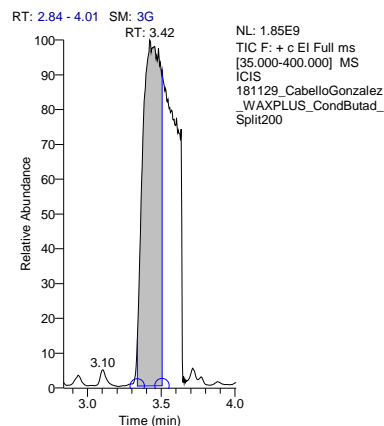
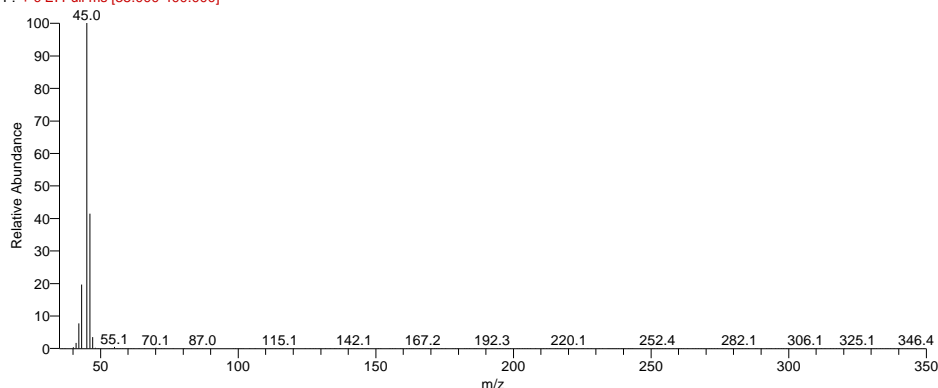


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
3.10	825	13.29	1-Ethyl-5-methylcyclopentene
3.10	817	9.91	Methyl ethyl cyclopentene

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #801 RT: 3.42 AV: 1 AV: 3 SB: 3 799-800 802-802 NL: 1.04E9  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



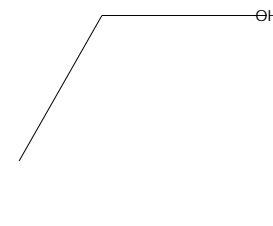
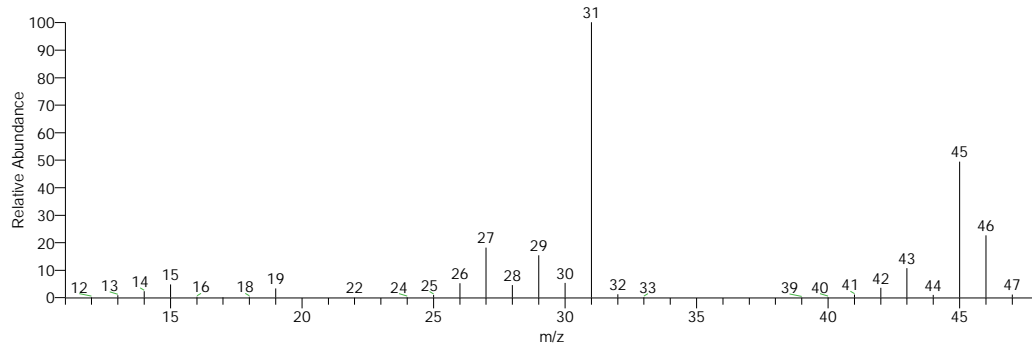
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

### Compound Structure

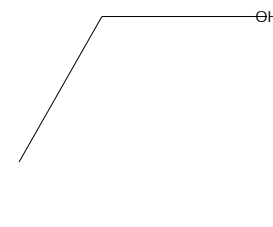
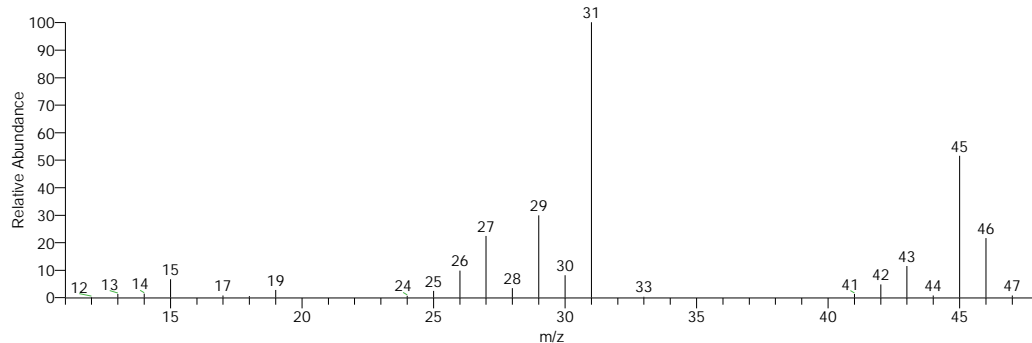
SI 942, RSI 945, replib, Entry# 593, CAS# 64-17-5, Ethanol

Ethanol  
 Ethyl alcohol



SI 936, RSI 939, mainlib, Entry# 1383, CAS# 64-17-5, Ethanol

Ethanol  
 Ethyl alcohol

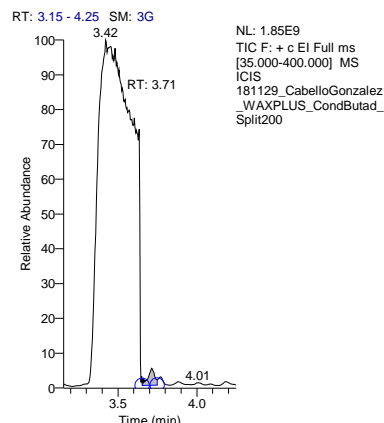
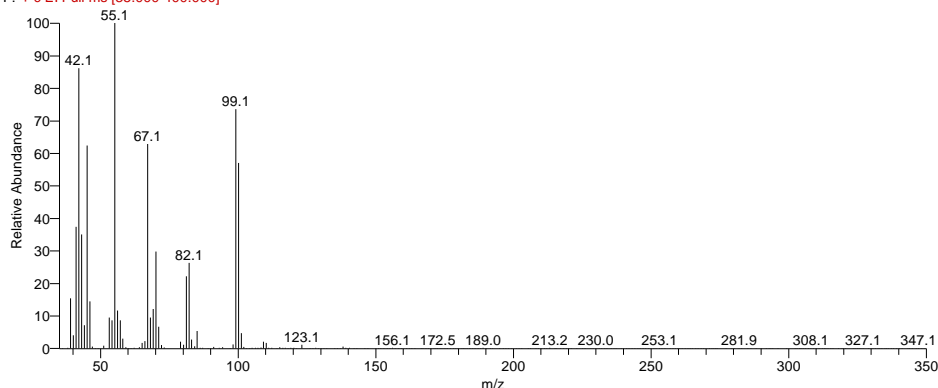


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
3.42	942	88.21	Ethanol
3.42	936	88.21	Ethanol

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #870 RT: 3.71 AV: 1 AV: 3 SB: 3 868-869 871-871 NL: 1.19E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



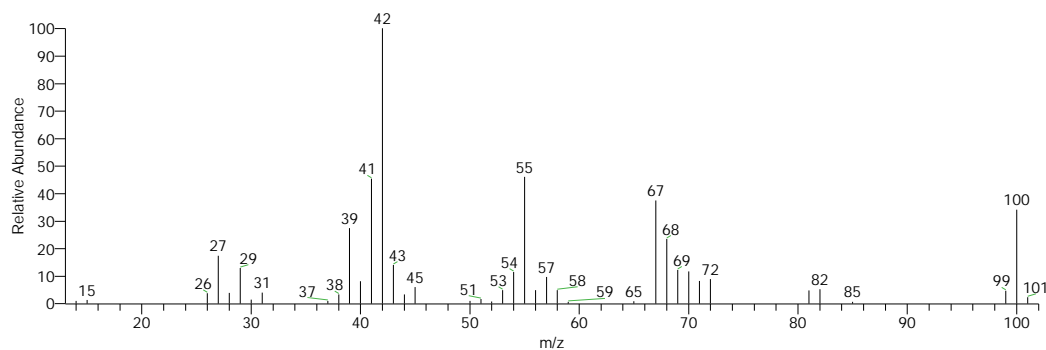
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

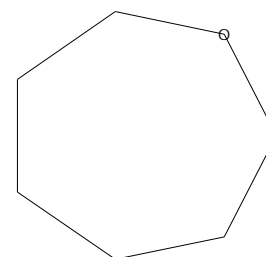
### Compound Structure

SI 729, RSI 753, replib, Entry# 1430, CAS# 592-90-5, Oxepane

Oxepane

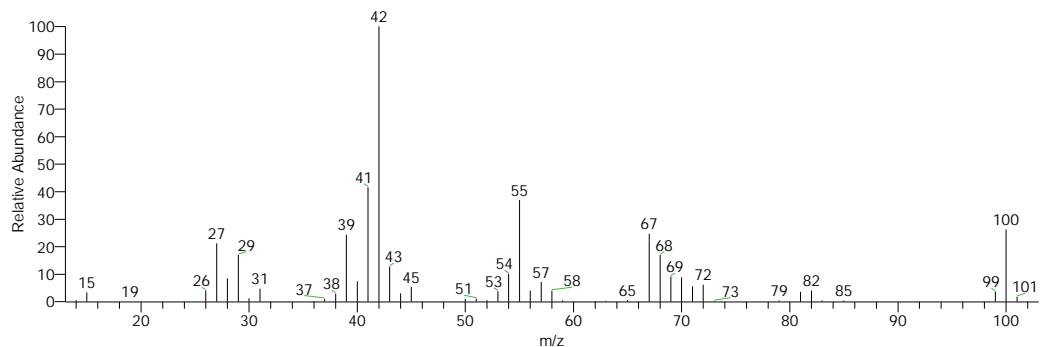


Hexahydrooxepin

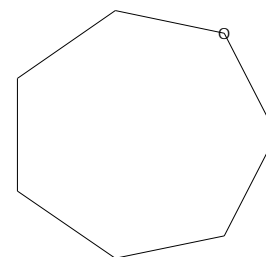


SI 727, RSI 739, mainlib, Entry# 4217, CAS# 592-90-5, Oxepane

Oxepane



Hexahydrooxepin



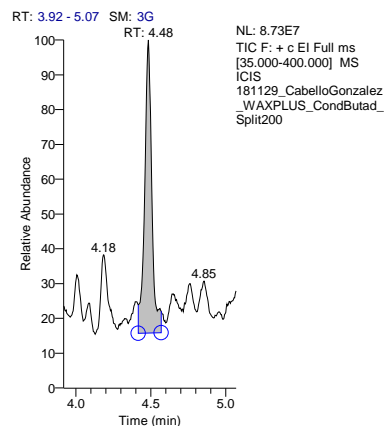
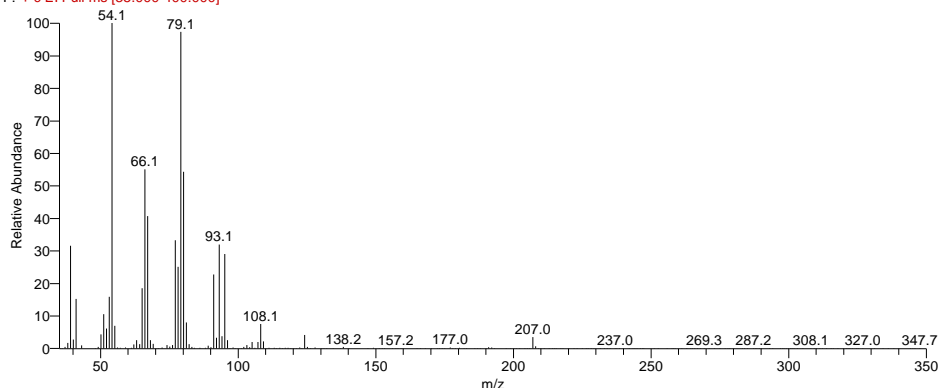
## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
3.71	729	33.35	Oxepane
3.71	727	33.35	Oxepane



## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #1052 RT: 4.48 AV: 1 AV: 3 SB: 3 1050-1051 1053-1053 NL: 1.01E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

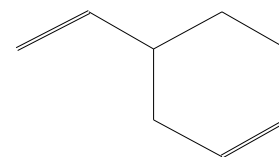
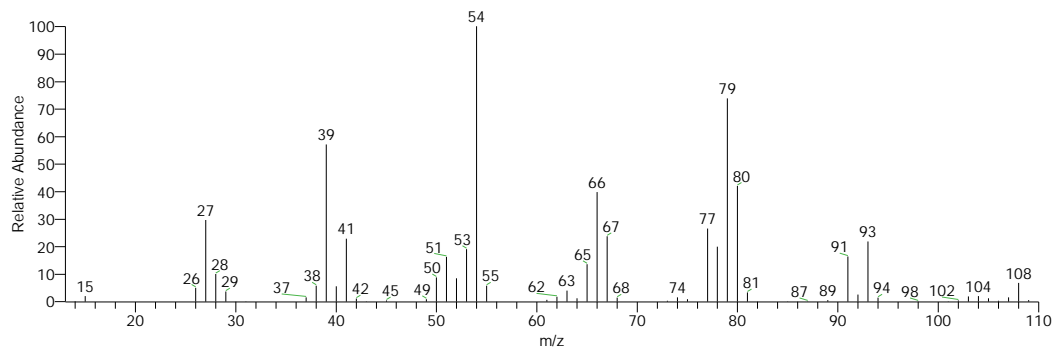
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 833, RSI 889, replib, Entry# 4250, CAS# 100-40-3, Cyclohexene, 4-ethenyl-

Cyclohexene, 4-ethenyl-

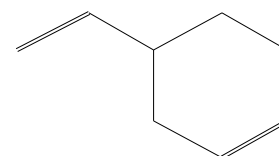
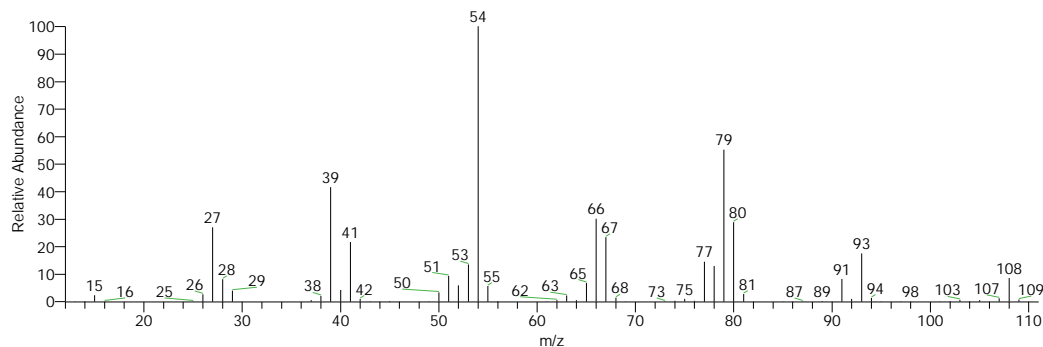
Cyclohexene, 4-vinyl-



SI 831, RSI 852, replib, Entry# 4249, CAS# 100-40-3, Cyclohexene, 4-ethenyl-

Cyclohexene, 4-ethenyl-

Cyclohexene, 4-vinyl-

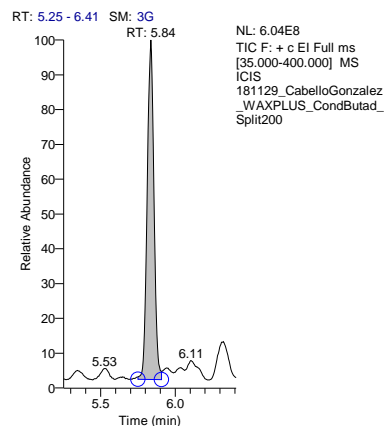
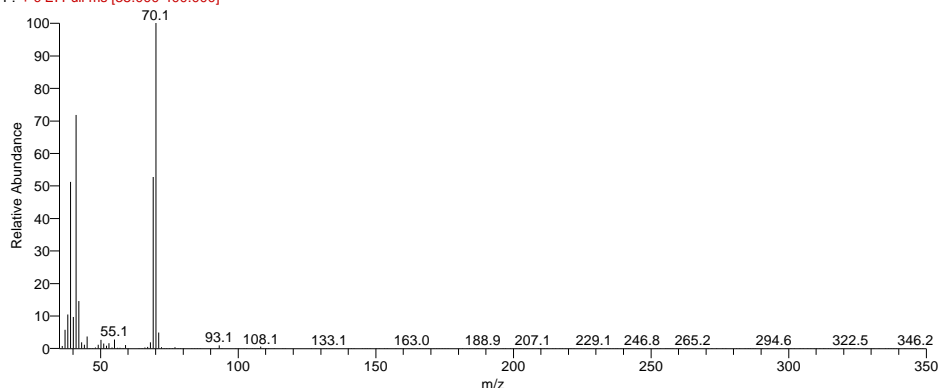


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
4.48	833	24.42	Cyclohexene, 4-ethenyl-
4.48	831	24.42	Cyclohexene, 4-ethenyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #1371 RT: 5.84 AV: 1 AV: 3 SB: 3 1369-1370 1372-1372 NL: 1.66E8  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

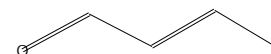
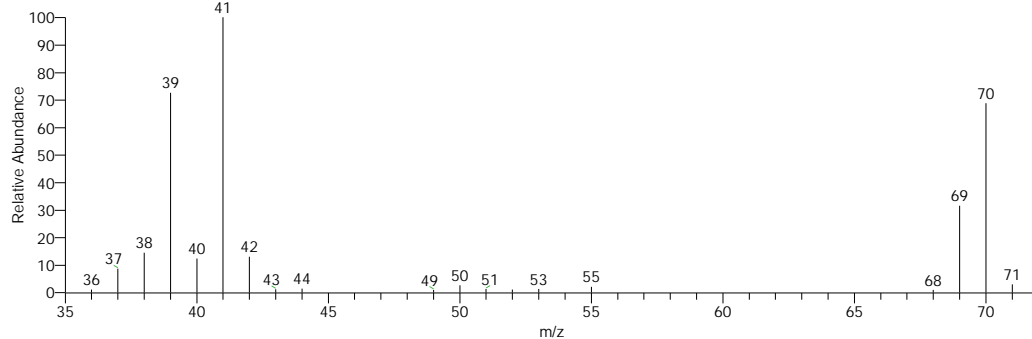
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 924, RSI 938, replib, Entry# 788, CAS# 123-73-9, 2-Butenal, (E)-

2-Butenal, (E)-

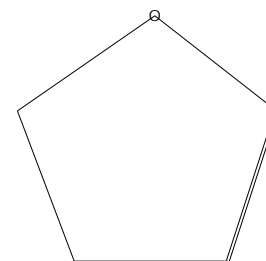
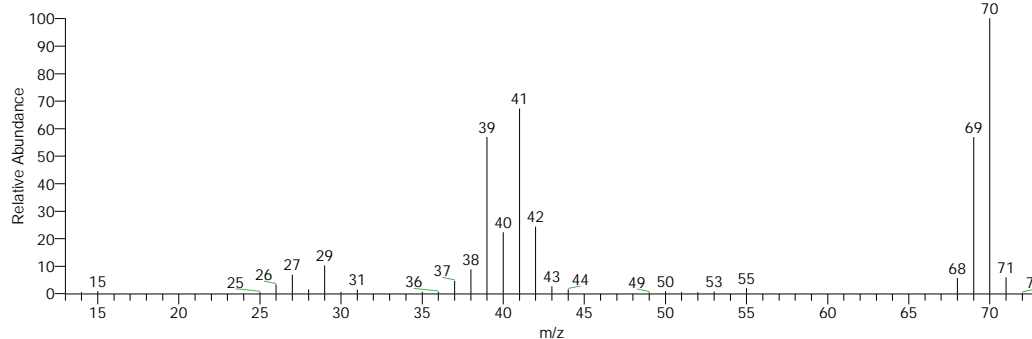
Crotonaldehyde, (E)-



SI 913, RSI 926, replib, Entry# 8361, CAS# 1191-99-7, Furan, 2,3-dihydro-

Furan, 2,3-dihydro-

2,3-Dihydrofuran

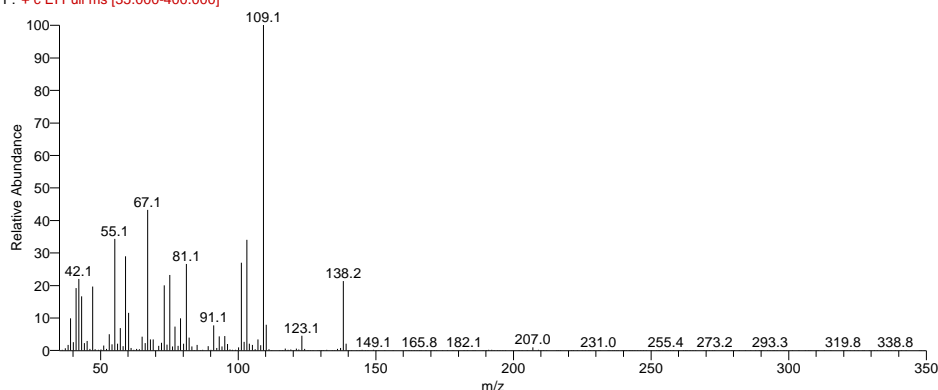


## Tabla de resultados

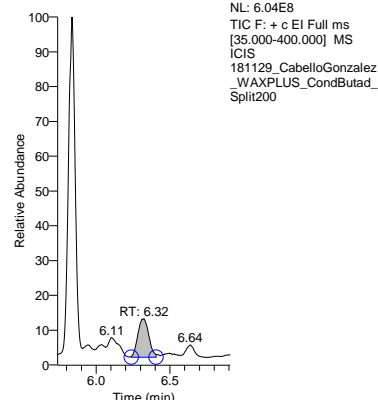
RT	SI	Probability	Compound Name
5.84	924	39.79	2-Butenal, (E)-
5.84	913	27.29	Furan, 2,3-dihydro-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #1486 RT: 6.32 AV: 1 AV: 3 SB: 3 1484-1485 1487-1487 NL: 1.02E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 5.74 - 6.91 SM: 3G



## Resultado de la Búsqueda

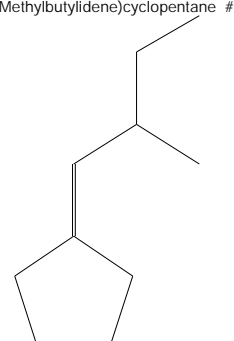
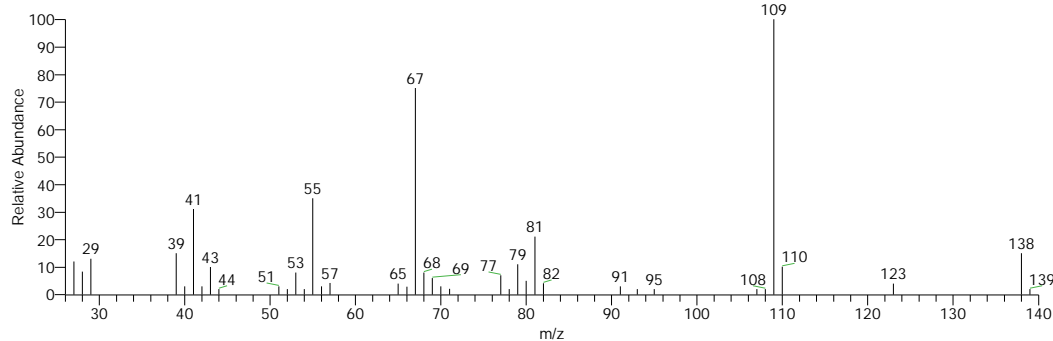
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 692, RSI 881, mainlib, Entry# 77298, CAS# 53366-54-4, Cyclopentane, (2-methylbutylidene)-

Cyclopentane, (2-methylbutylidene)-

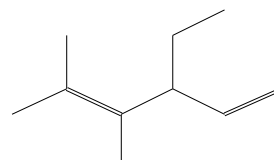
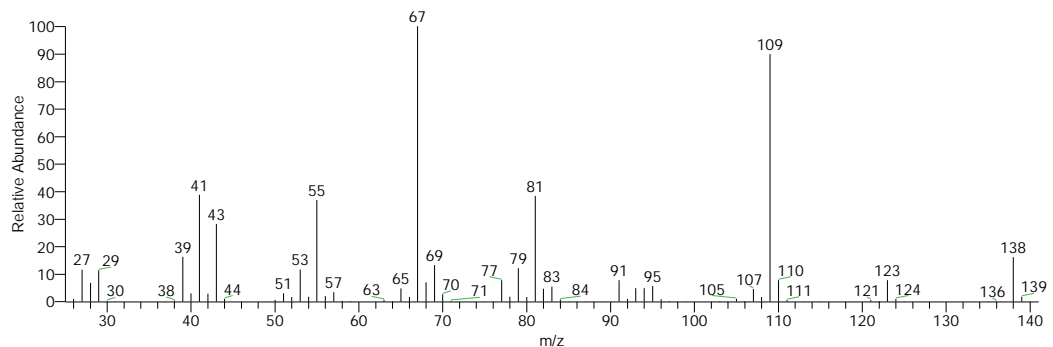
(2-Methylbutylidene)cyclopentane #



SI 677, RSI 737, mainlib, Entry# 30382, CAS# NA, 1,4-Hexadiene, 3-ethyl-4,5-dimethyl-

1,4-Hexadiene, 3-ethyl-4,5-dimethyl-

3-Ethyl-4,5-dimethyl-1,4-hexadiene #

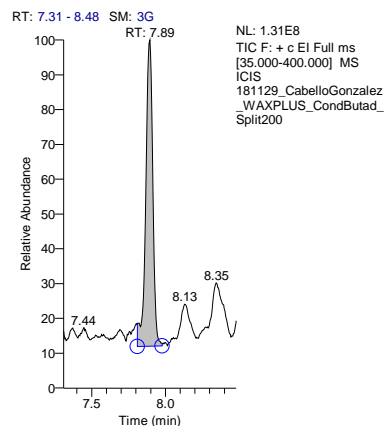
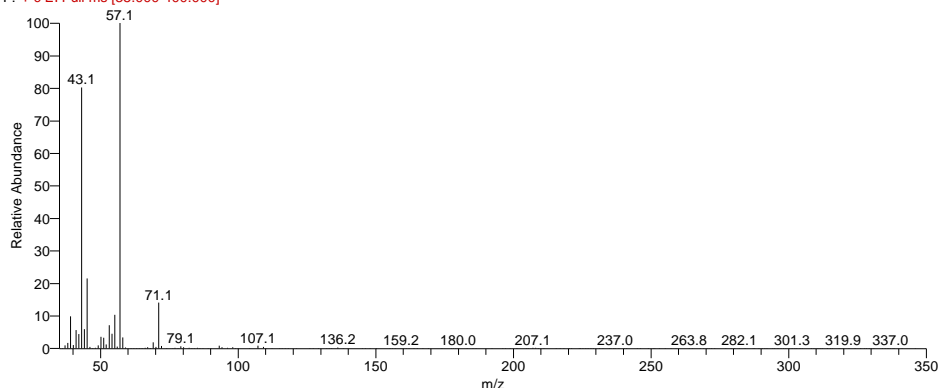


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
6.32	692	21.81	Cyclopentane, (2-methylbutylidene)-
6.32	677	13.21	1,4-Hexadiene, 3-ethyl-4,5-dimethyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #1857 RT: 7.89 AV: 1 AV: 3 SB: 3 1855-1856 1858-1858 NL: 3.77E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

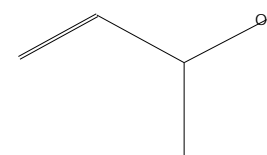
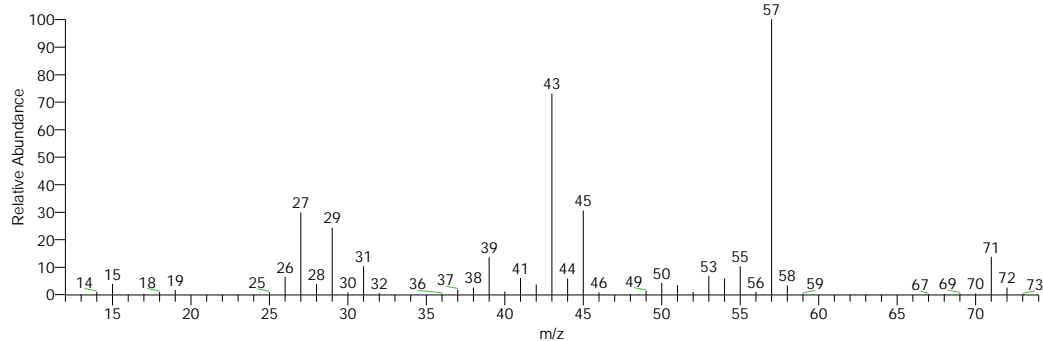
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 898, RSI 913, mainlib, Entry# 22430, CAS# 598-32-3, 3-Buten-2-ol

3-Buten-2-ol

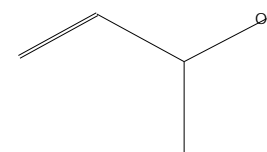
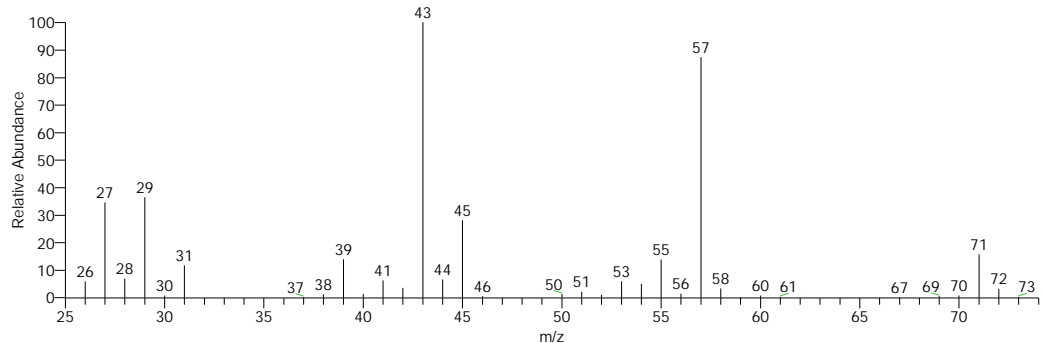
Methyl vinylcarbinol



SI 878, RSI 894, replib, Entry# 2120, CAS# 598-32-3, 3-Buten-2-ol

3-Buten-2-ol

Methyl vinylcarbinol

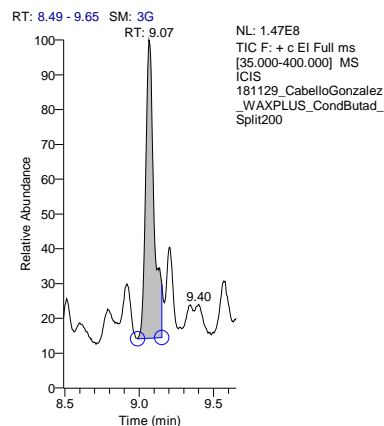
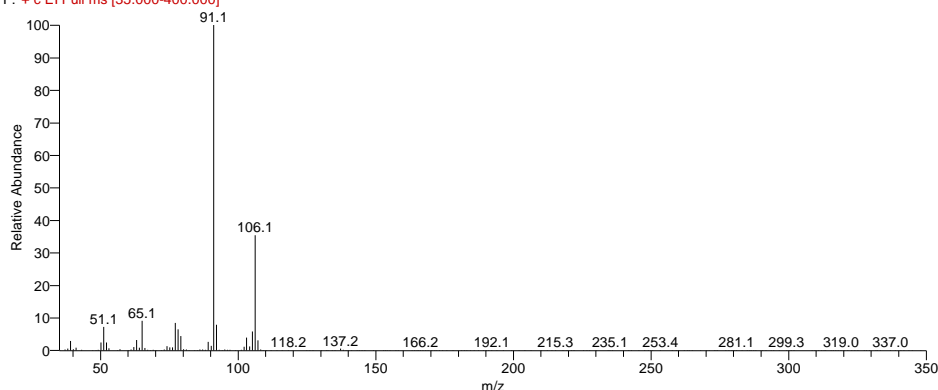


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
7.89	898	88.62	3-Buten-2-ol
7.89	878	88.62	3-Buten-2-ol

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #2134 RT: 9.07 AV: 1 AV: 3 SB: 3 2132-2133 2135-2135 NL: 5.42E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

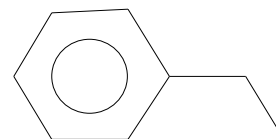
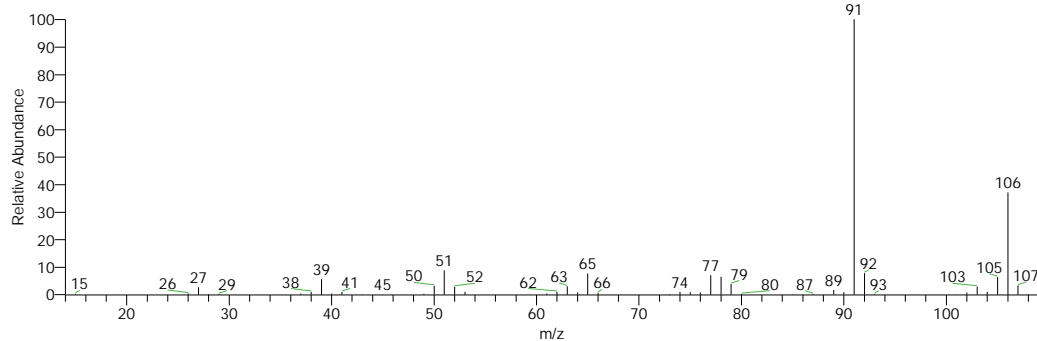
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 954, RSI 957, replib, Entry# 12438, CAS# 100-41-4, Ethylbenzene

Ethylbenzene

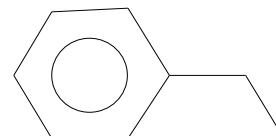
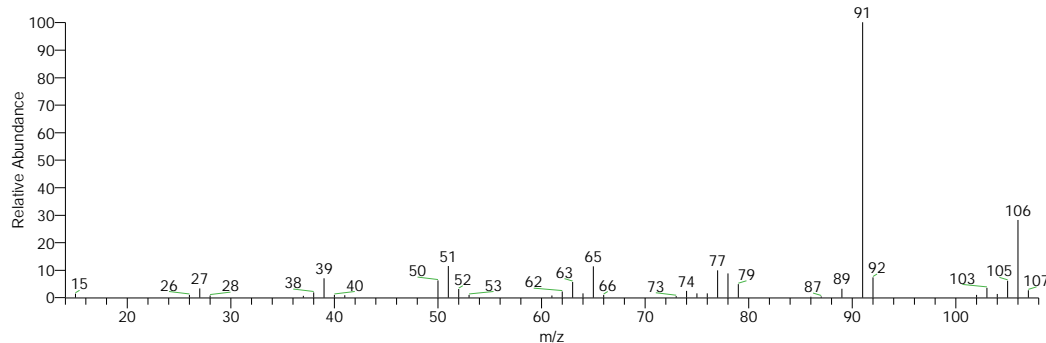
Benzene, ethyl-



SI 945, RSI 955, mainlib, Entry# 55527, CAS# 100-41-4, Ethylbenzene

Ethylbenzene

Benzene, ethyl-

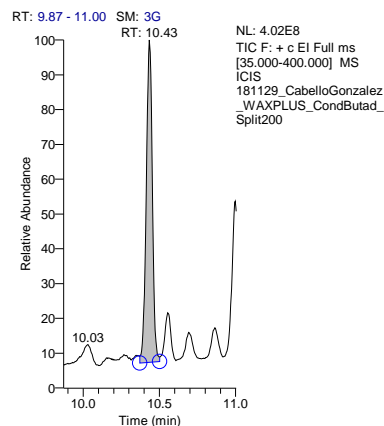
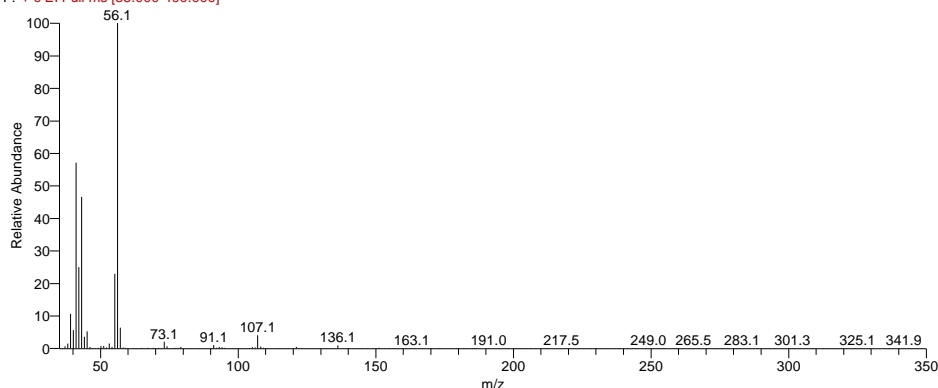


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
9.07	954	62.82	Ethylbenzene
9.07	945	62.82	Ethylbenzene

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #2457 RT: 10.43 AV: 1 AV: 3 SB: 3 2455-2456 2458-2458 NL: 1.19E8  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]

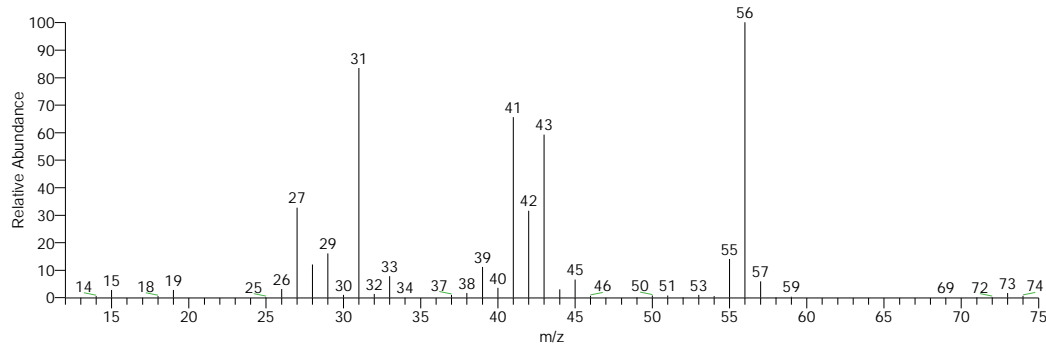


## Resultado de la Búsqueda

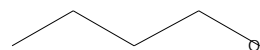
### Hit Spectrum

### Compound Structure

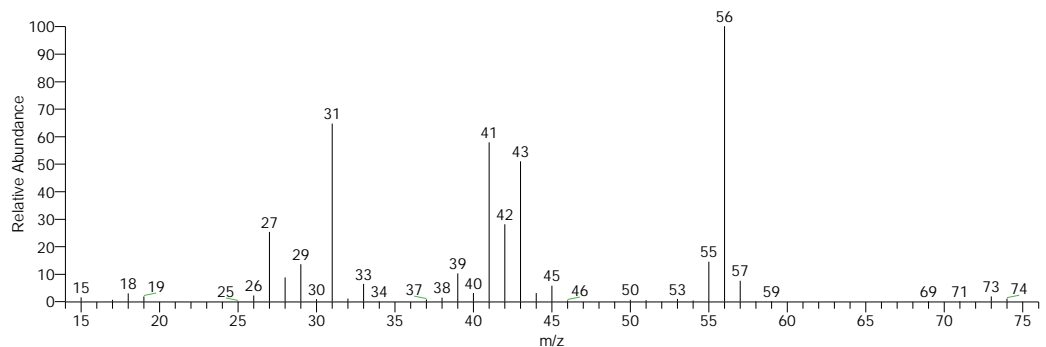
SI 887, RSI 919, replib, Entry# 5102, CAS# 71-36-3, 1-Butanol



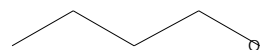
1-Butanol  
 Butyl alcohol



SI 886, RSI 918, replib, Entry# 5101, CAS# 71-36-3, 1-Butanol



1-Butanol  
 Butyl alcohol

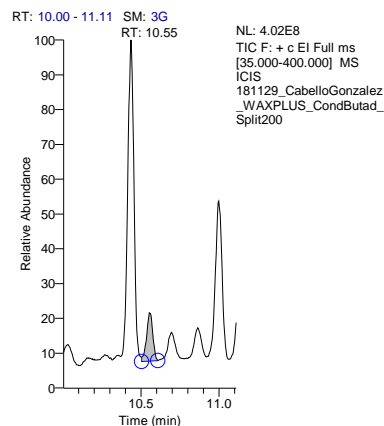
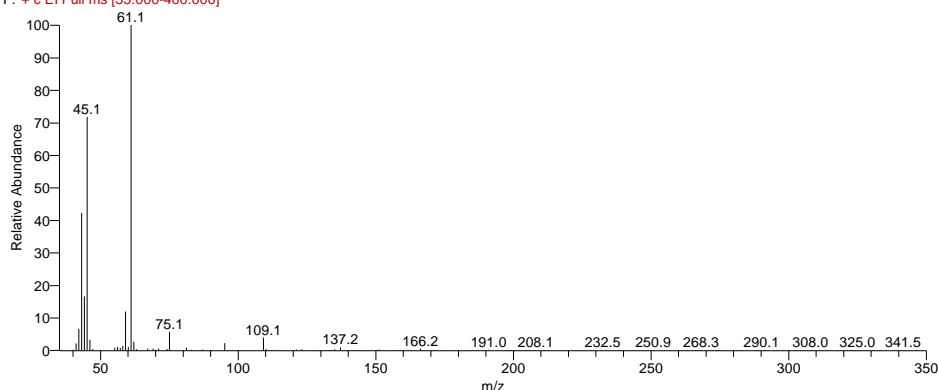


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
10.43	887	69.10	1-Butanol
10.43	886	69.10	1-Butanol

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #2485 RT: 10.55 AV: 1 AV: 3 SB: 3 2483-2484 2486-2486 NL: 2.03E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



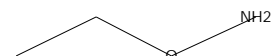
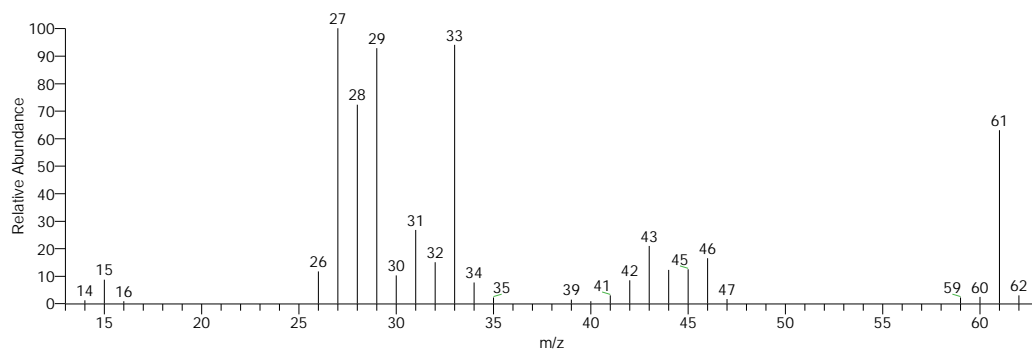
## Resultado de la Búsqueda

Hit Spectrum

Compound Structure

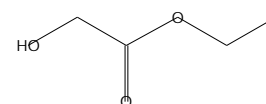
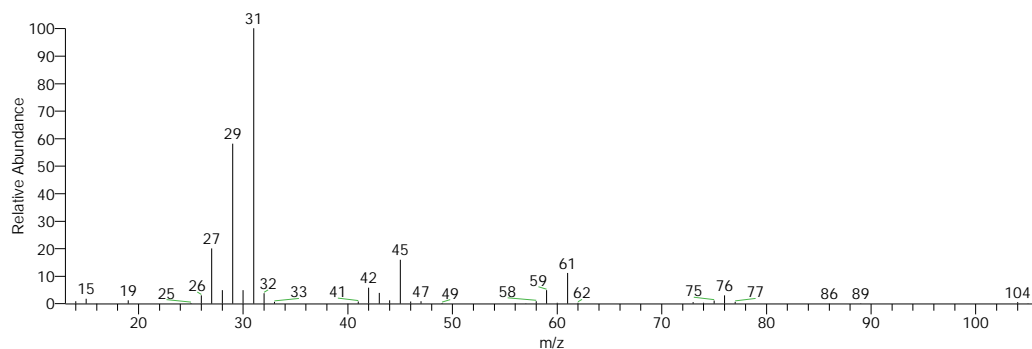
SI 684, RSI 746, mainlib, Entry# 57, CAS# NA, o-Ethylhydroxylamine

o-Ethylhydroxylamine



SI 679, RSI 716, replib, Entry# 565, CAS# 623-50-7, Acetic acid, hydroxy-, ethyl ester

Acetic acid, hydroxy-, ethyl ester



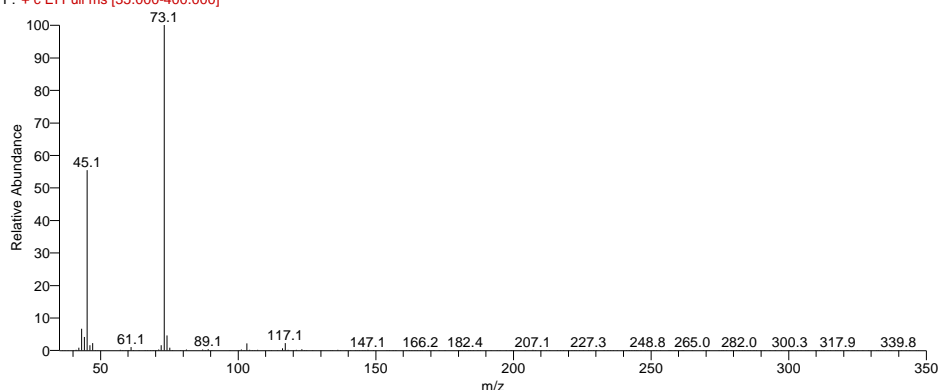
Glycolic acid, ethyl ester

## Tabla de resultados

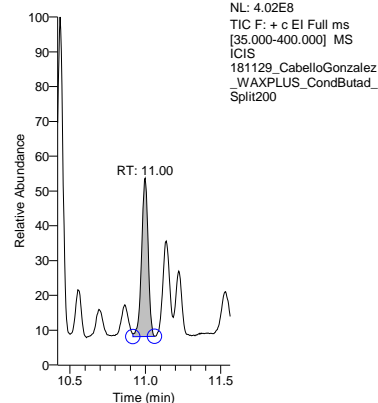
RT	SI	Probability	Compound Name
10.55	684	30.28	o-Ethylhydroxylamine
10.55	679	24.40	Acetic acid, hydroxy-, ethyl ester

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #2590 RT: 11.00 AV: 1 AV: 3 SB: 3 2588-2589 2591-2591 NL: 9.67E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 10.42 - 11.56 SM: 3G

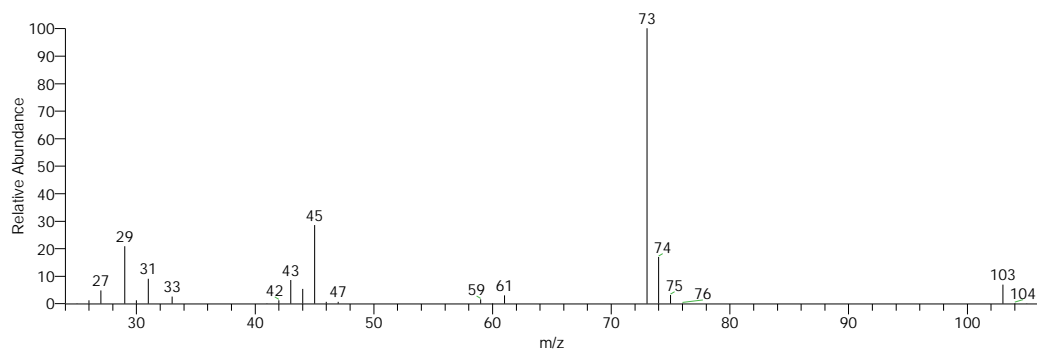


## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

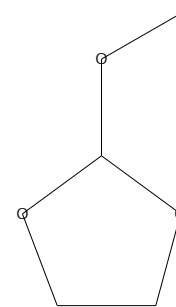
### Compound Structure

SI 848, RSI 879, replib, Entry# 8962, CAS# 19693-75-5, 2-Methoxy-1,3-dioxolane

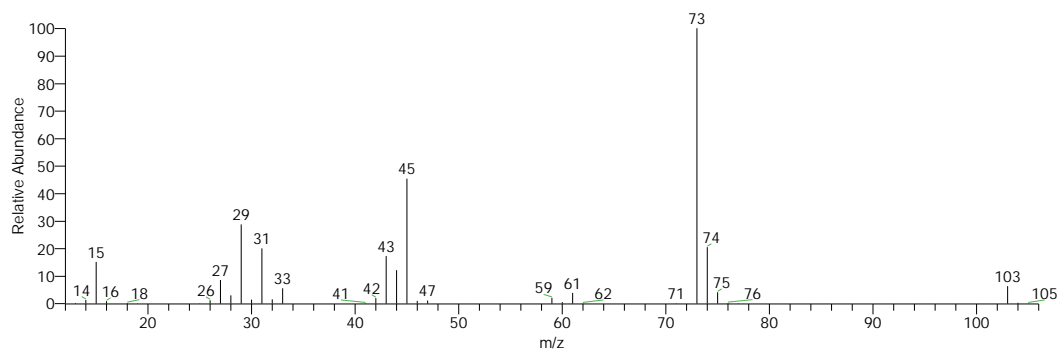


2-Methoxy-1,3-dioxolane

1,3-Dioxolane, 2-methoxy-

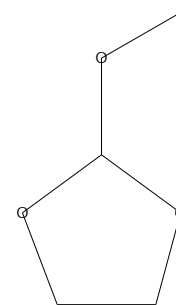


SI 832, RSI 862, mainlib, Entry# 37075, CAS# 19693-75-5, 2-Methoxy-1,3-dioxolane



2-Methoxy-1,3-dioxolane

1,3-Dioxolane, 2-methoxy-



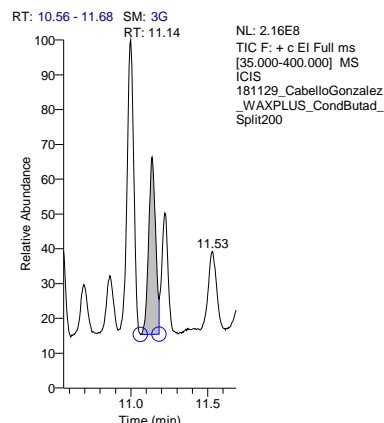
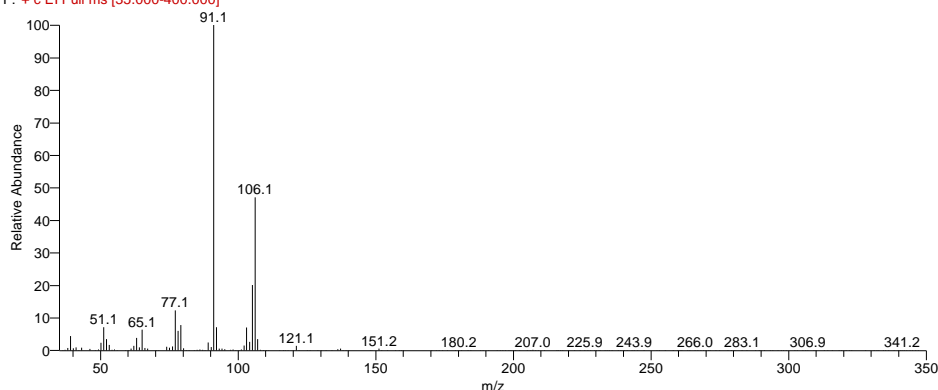
## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
11.00	848	63.01	2-Methoxy-1,3-dioxolane
11.00	832	63.01	2-Methoxy-1,3-dioxolane



## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #2623 RT: 11.14 AV: 1 AV: 3 SB: 3 2621-2622 2624-2624 NL: 4.03E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]

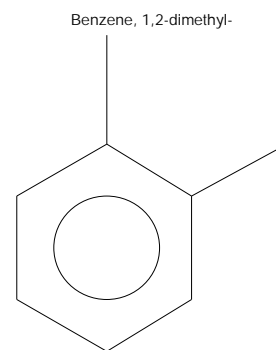
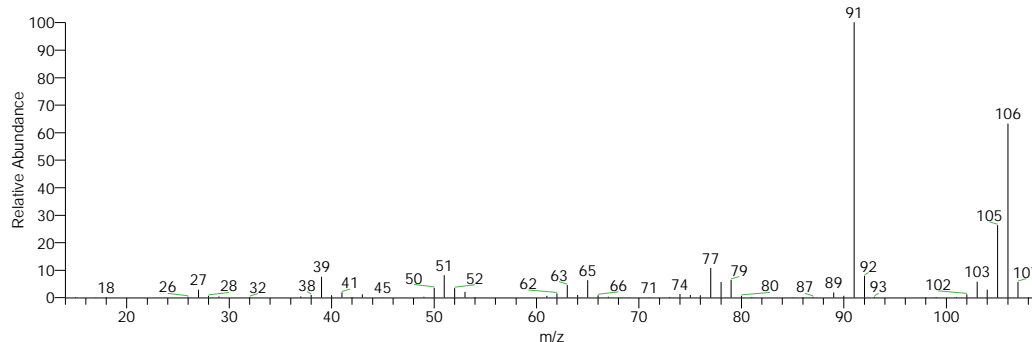


## Resultado de la Búsqueda

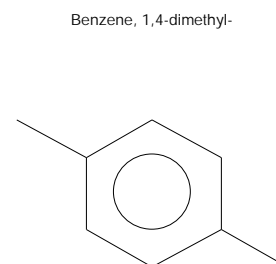
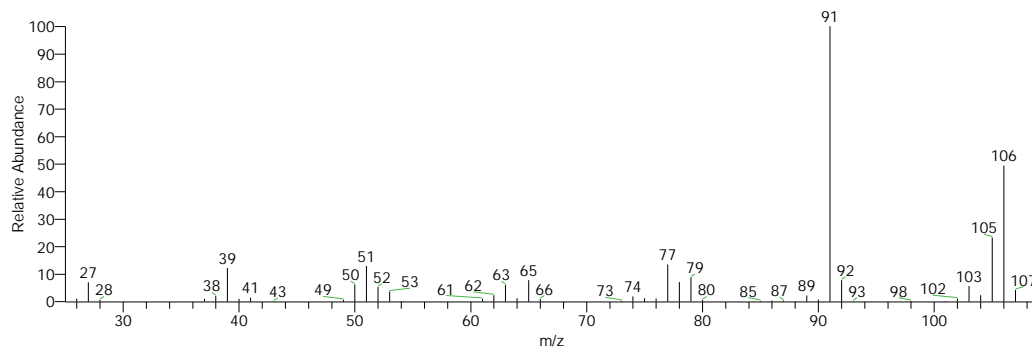
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 924, RSI 936, replib, Entry# 12459, CAS# 95-47-6, o-Xylene



SI 919, RSI 931, replib, Entry# 12453, CAS# 106-42-3, p-Xylene

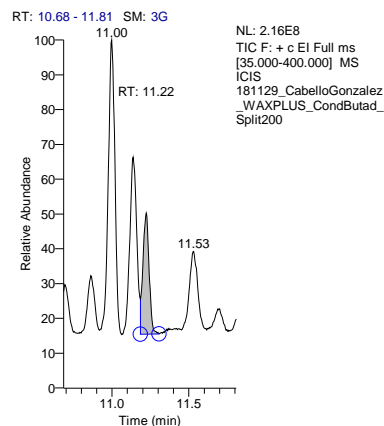
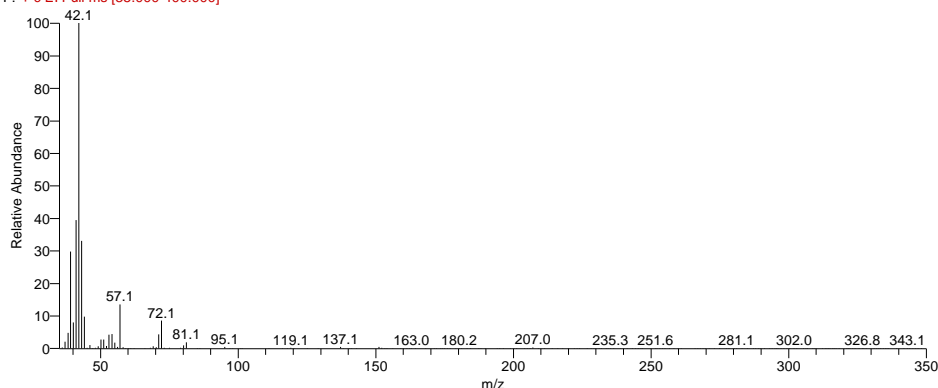


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
11.14	924	29.94	o-Xylene
11.14	919	24.13	p-Xylene

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #2643 RT: 11.22 AV: 1 AV: 3 SB: 3 2641-2642 2644-2644 NL: 2.68E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

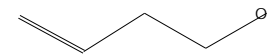
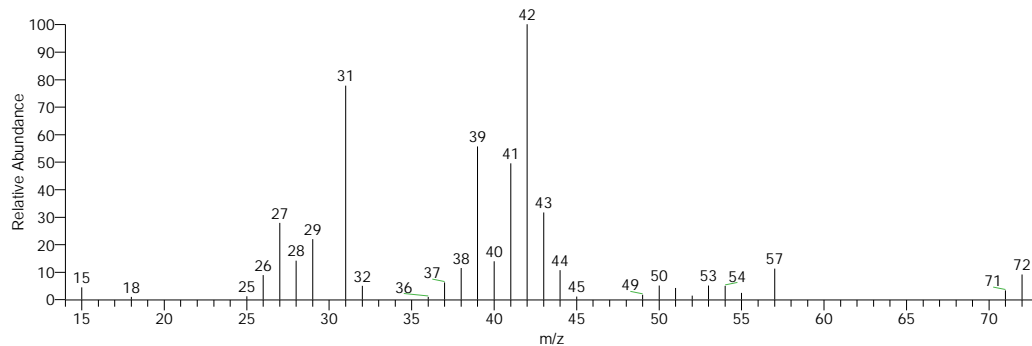
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 897, RSI 923, replib, Entry# 1369, CAS# 627-27-0, 3-Buten-1-ol

3-Buten-1-ol

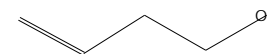
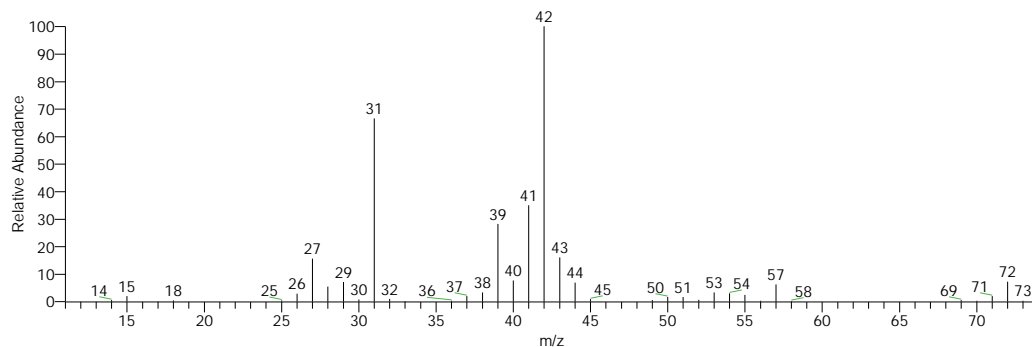
Allylcarbinol



SI 875, RSI 896, mainlib, Entry# 4178, CAS# 627-27-0, 3-Buten-1-ol

3-Buten-1-ol

Allylcarbinol

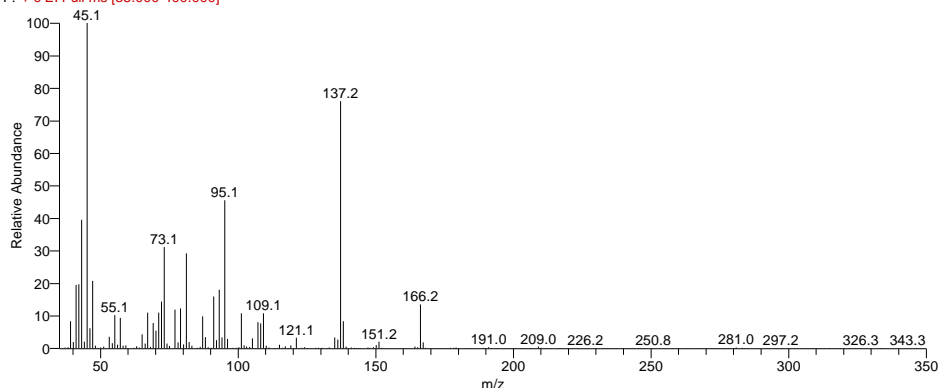


## Tabla de resultados

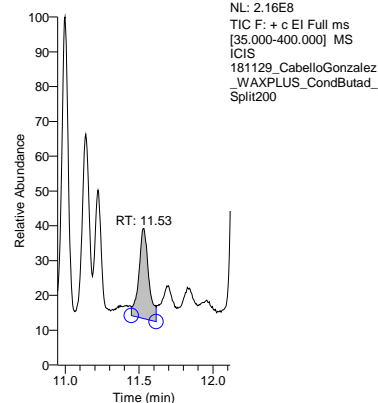
RT	SI	Probability	Compound Name
11.22	897	86.31	3-Buten-1-ol
11.22	875	86.31	3-Buten-1-ol

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #2716 RT: 11.53 AV: 1 AV: 3 SB: 3 2714-2715 2717-2717 NL: 7.34E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 10.95 - 12.12 SM: 3G



## Resultado de la Búsqueda

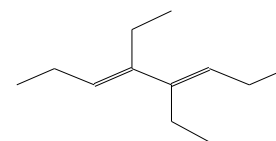
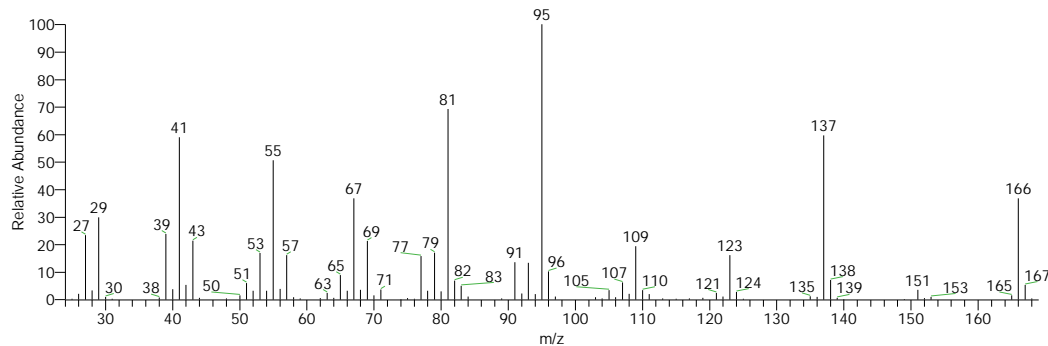
### Hit Spectrum

### Compound Structure

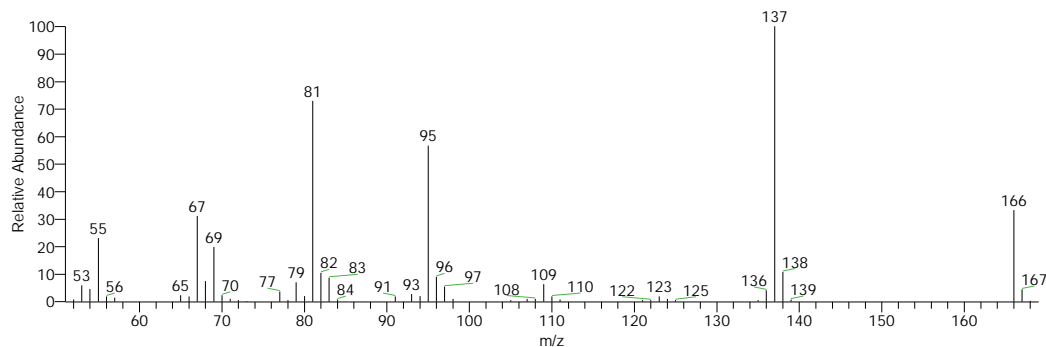
SI 695, RSI 804, mainlib, Entry# 62027, CAS# 67652-84-0, 3,5-Octadiene, 4,5-diethyl-

3,5-Octadiene, 4,5-diethyl-

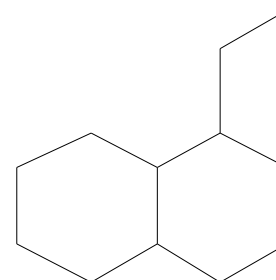
4,5-Diethyl-3,5-octadiene



SI 689, RSI 734, mainlib, Entry# 110048, CAS# 66660-37-5, Trans, trans-2-ethylbicyclo[4.4.0]decane



1-Ethyldecahydronaphthalene, (E,E)-

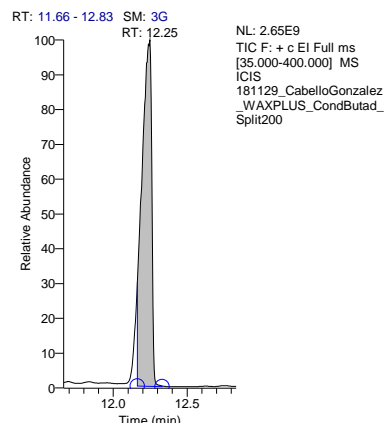
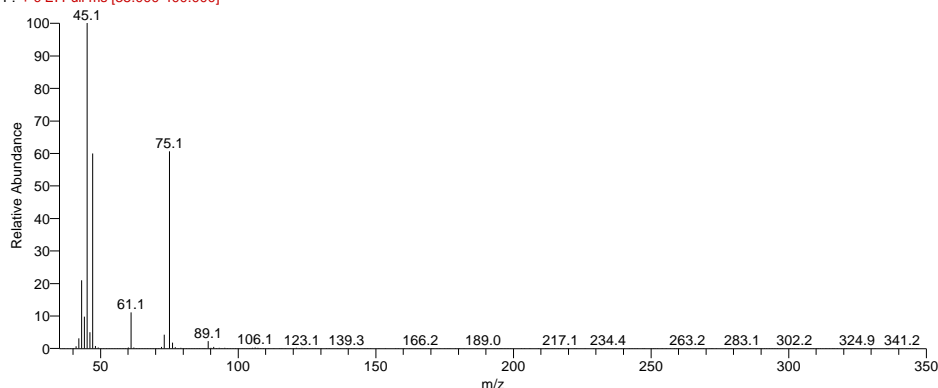


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
11.53	695	16.21	3,5-Octadiene, 4,5-diethyl-
11.53	689	12.74	Trans, trans-2-ethylbicyclo[4.4.0]decane

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #2885 RT: 12.25 AV: 1 AV: 3 SB: 3 2883-2884 2886-2886 NL: 9.01E8  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

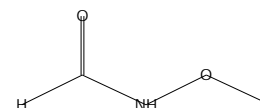
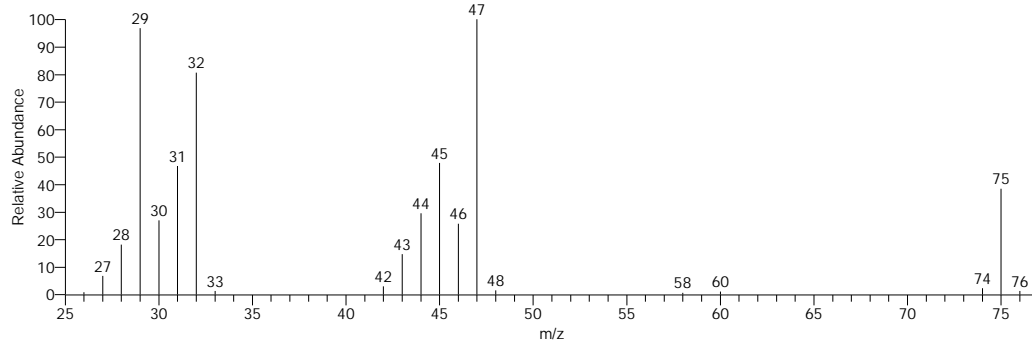
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 746, RSI 792, mainlib, Entry# 16826, CAS# 34005-41-9, Formamide, N-methoxy-

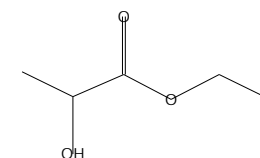
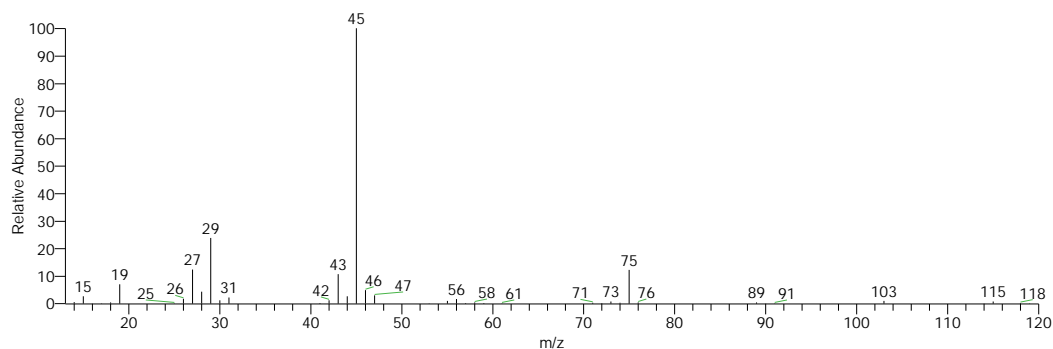
Formamide, N-methoxy-

Methoxyformamide #



SI 732, RSI 736, replib, Entry# 3712, CAS# 687-47-8, Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester, (S)-

Ethyl (S)-(-)-lactate

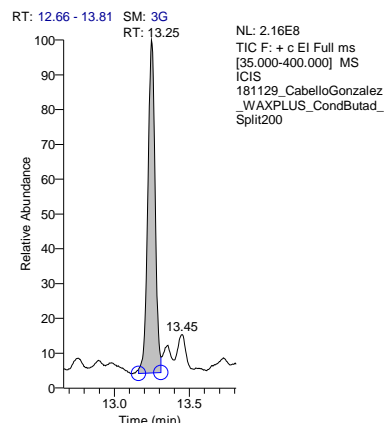
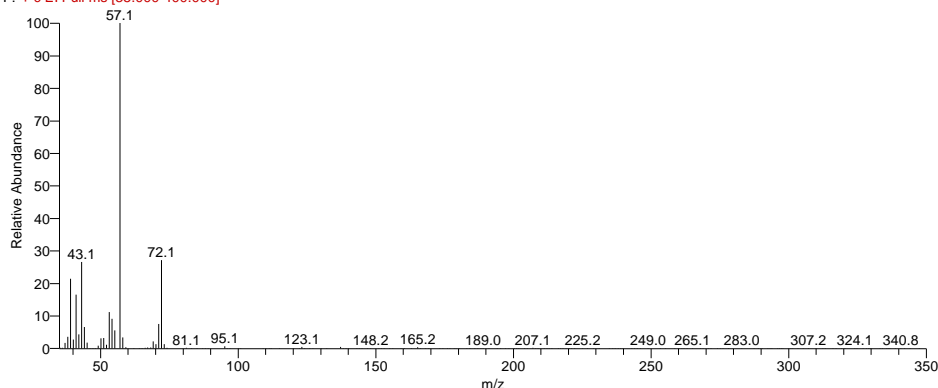


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
12.25	746	32.16	Formamide, N-methoxy-
12.25	732	20.13	Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester, (S)-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #3121 RT: 13.25 AV: 1 AV: 3 SB: 3 3119-3120 3122-3122 NL: 7.12E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

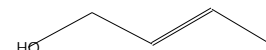
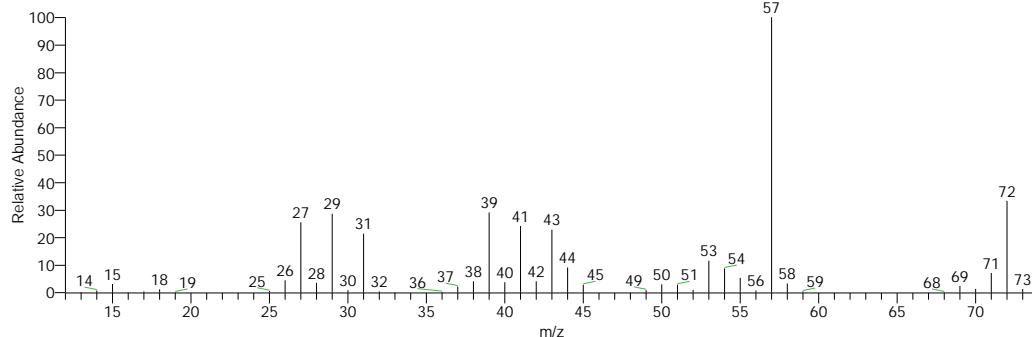
Hit Spectrum

Compound Structure

SI 940, RSI 950, mainlib, Entry# 23712, CAS# 504-61-0, 2-Buten-1-ol, (E)-

2-Buten-1-ol, (E)-

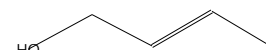
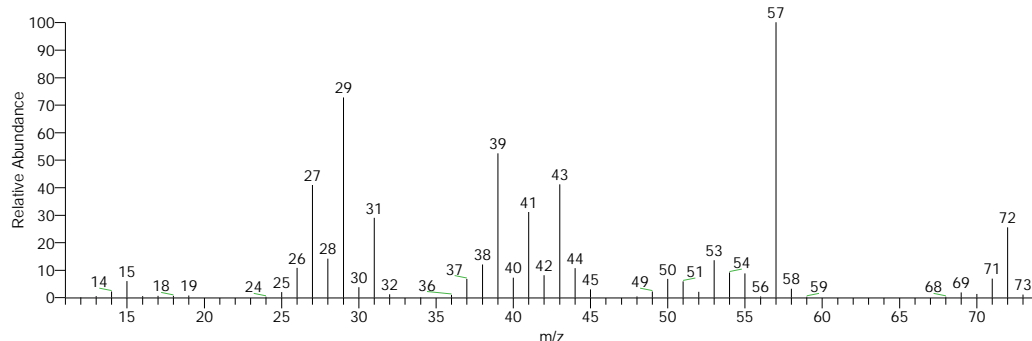
trans-Crotonyl Alcohol



SI 931, RSI 940, mainlib, Entry# 21494, CAS# 6117-91-5, 2-Buten-1-ol

2-Buten-1-ol

Crotonyl alcohol

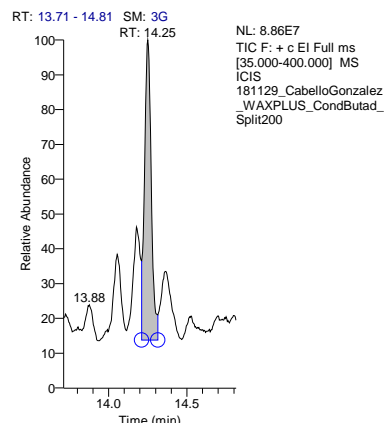
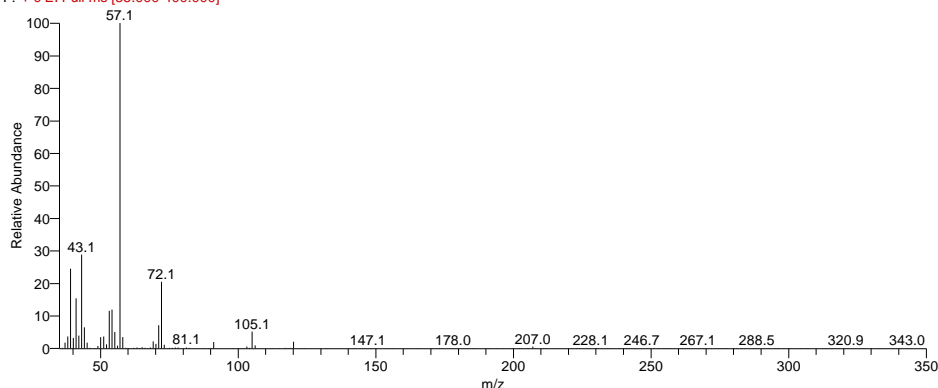


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
13.25	940	33.29	2-Buten-1-ol, (E)-
13.25	931	24.17	2-Buten-1-ol

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #3358 RT: 14.25 AV: 1 AV: 3 SB: 3 3356-3357 3359-3359 NL: 2.72E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

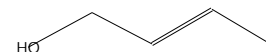
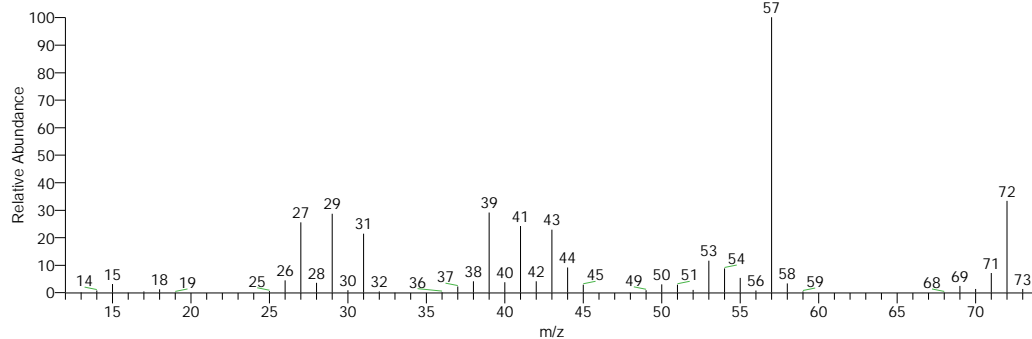
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 887, RSI 932, mainlib, Entry# 23712, CAS# 504-61-0, 2-Buten-1-ol, (E)-

2-Buten-1-ol, (E)-

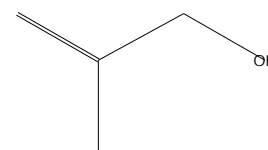
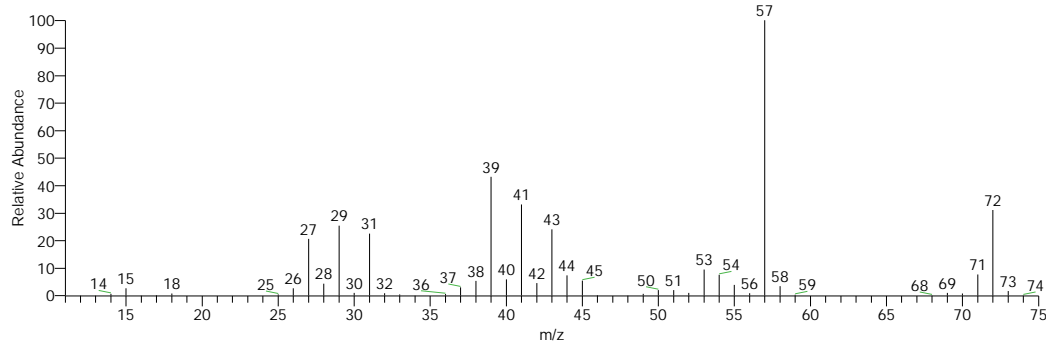
trans-Crotonyl Alcohol



SI 880, RSI 924, mainlib, Entry# 21613, CAS# 513-42-8, 2-Propen-1-ol, 2-methyl-

2-Propen-1-ol, 2-methyl-

Isopropenyl carbinol

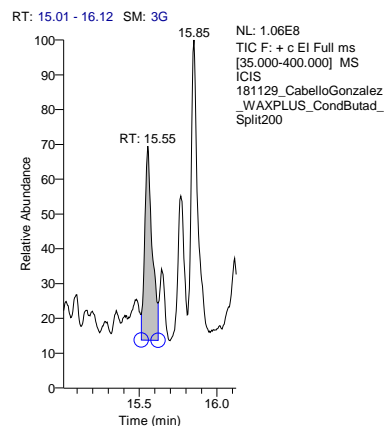
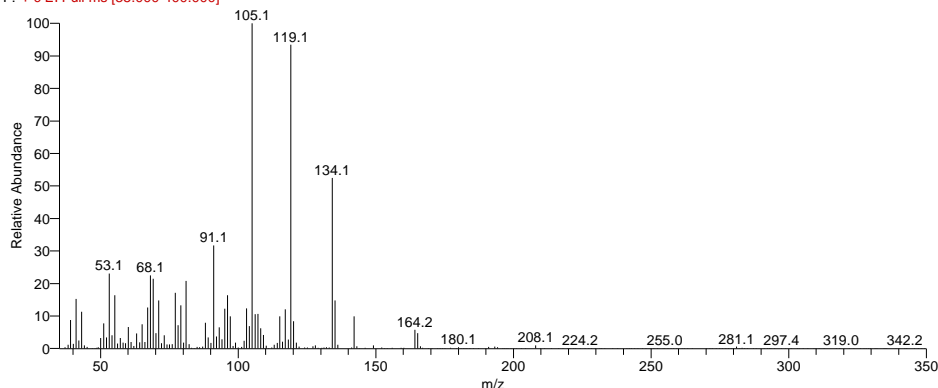


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
14.25	887	29.70	2-Buten-1-ol, (E)-
14.25	880	22.75	2-Propen-1-ol, 2-methyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #3666 RT: 15.55 AV: 1 AV: 3 SB: 3 3664-3665 3667-3667 NL: 6.61E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]

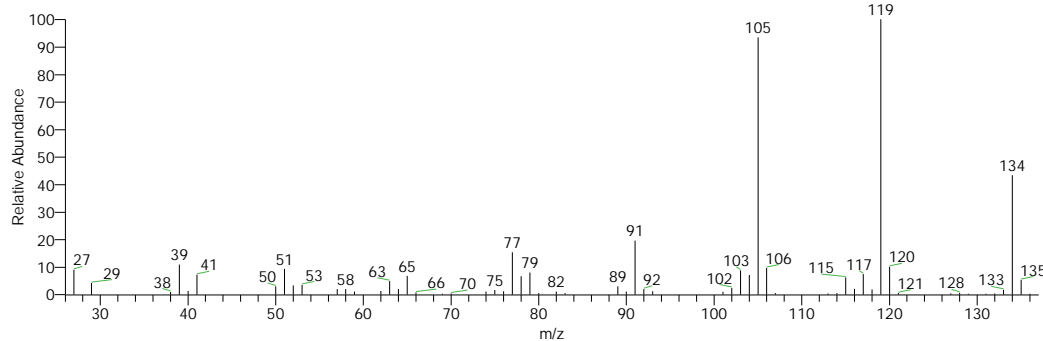


## Resultado de la Búsqueda

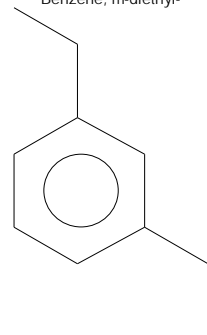
### Hit Spectrum

### Compound Structure

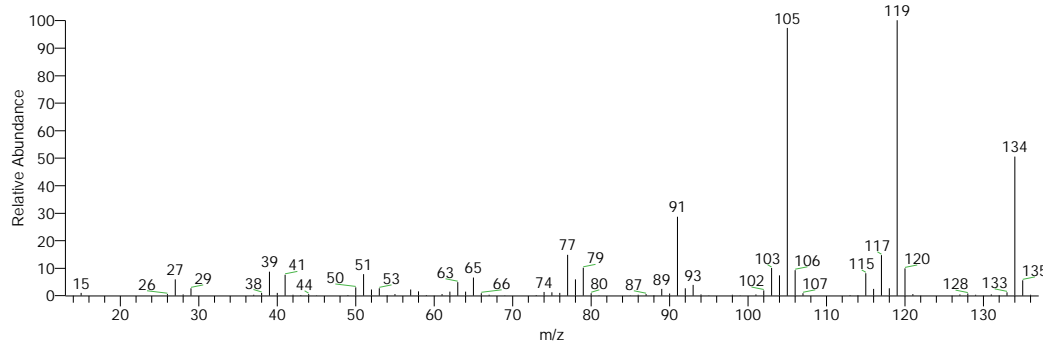
SI 726, RSI 857, replib, Entry# 17307, CAS# 141-93-5, Benzene, 1,3-diethyl-



Benzene, m-diethyl-

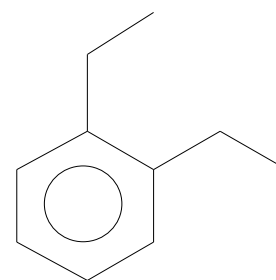


SI 706, RSI 776, replib, Entry# 17305, CAS# 135-01-3, Benzene, 1,2-diethyl-



Benzene, 1,2-diethyl-

Benzene, o-diethyl-

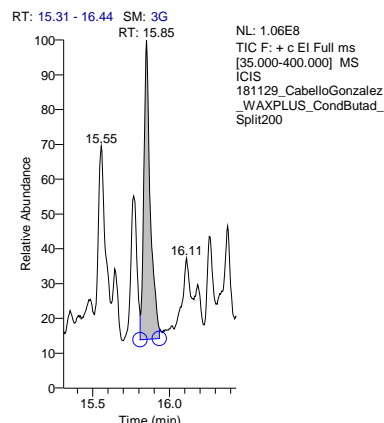
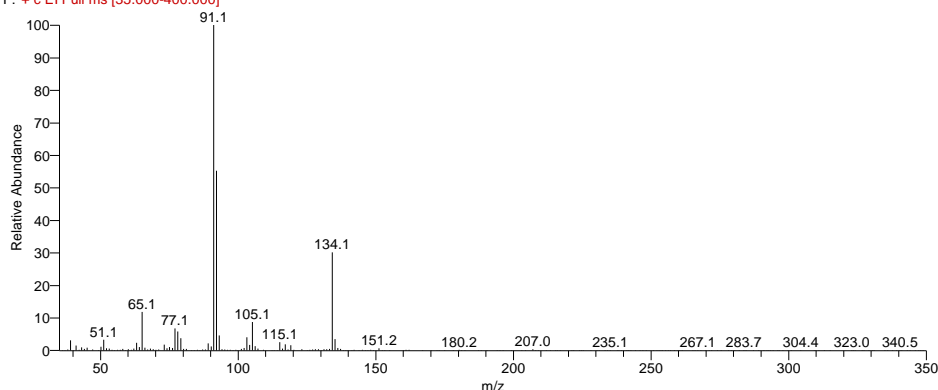


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
15.55	726	13.73	Benzene, 1,3-diethyl-
15.55	706	6.25	Benzene, 1,2-diethyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #3736 RT: 15.85 AV: 1 AV: 3 SB: 3 3734-3735 3737-3737 NL: 2.89E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

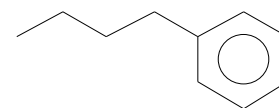
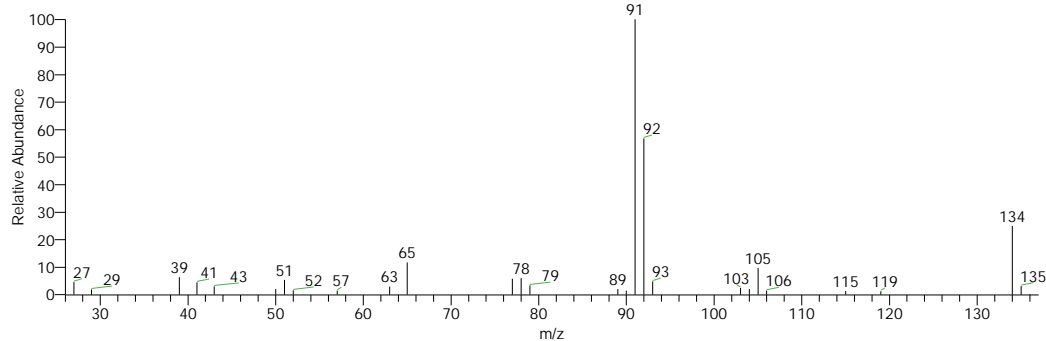
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 903, RSI 950, replib, Entry# 12359, CAS# 104-51-8, Benzene, butyl-

Benzene, butyl-

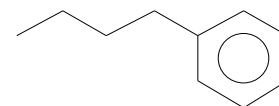
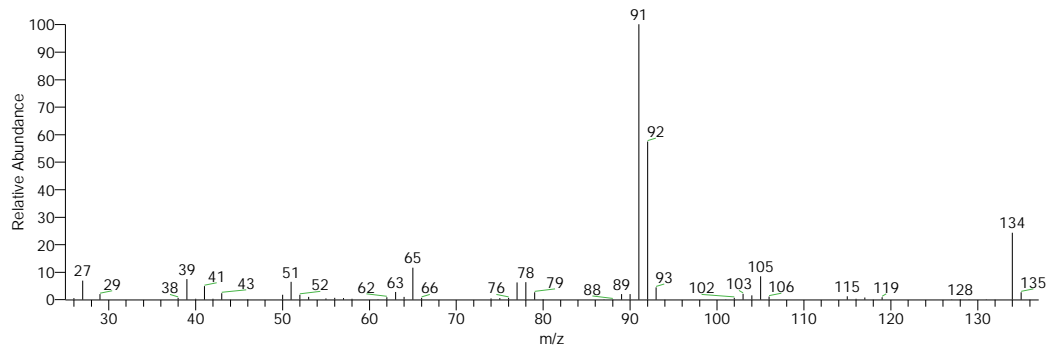
n-Butylbenzene



SI 894, RSI 909, replib, Entry# 12357, CAS# 104-51-8, Benzene, butyl-

Benzene, butyl-

n-Butylbenzene



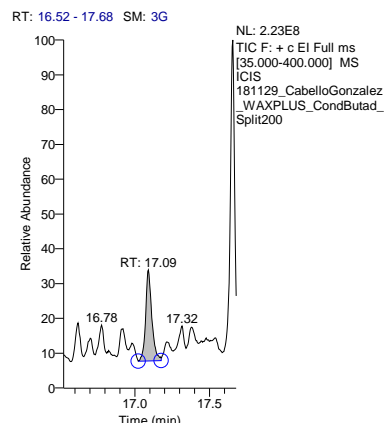
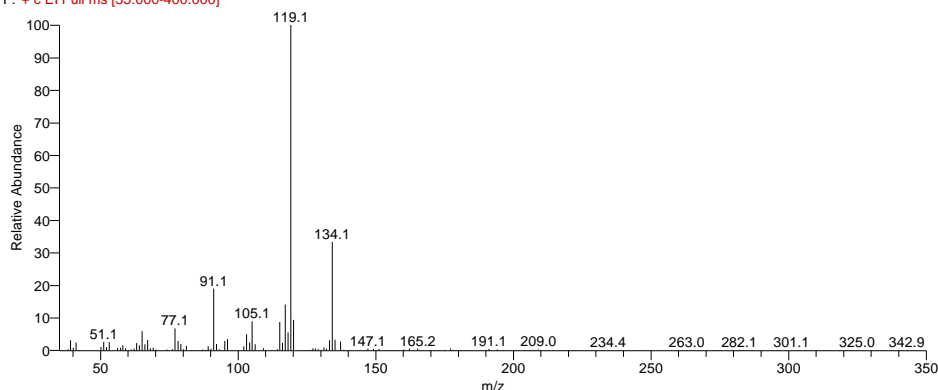
## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
15.85	903	70.50	Benzene, butyl-
15.85	894	70.50	Benzene, butyl-



## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #4029 RT: 17.09 AV: 1 AV: 3 SB: 3 4027-4028 4030-4030 NL: 1.75E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



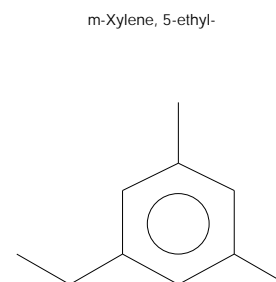
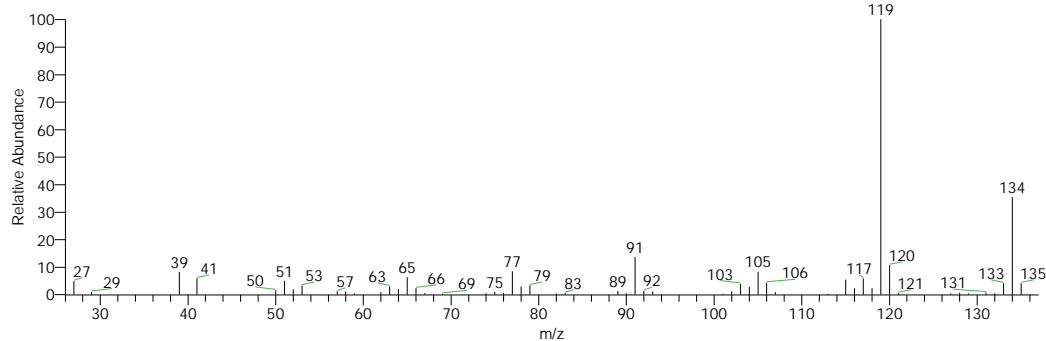
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

### Compound Structure

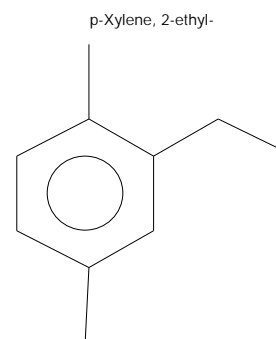
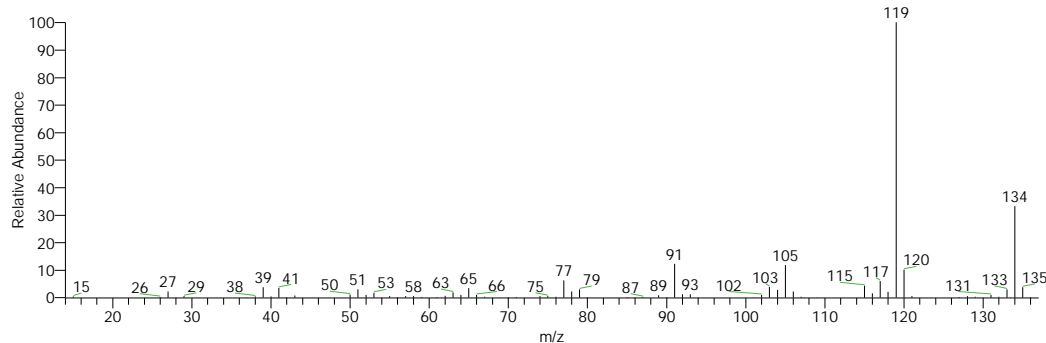
SI 849, RSI 888, replib, Entry# 17347, CAS# 934-74-7, Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-

Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-



SI 849, RSI 883, mainlib, Entry# 89626, CAS# 1758-88-9, Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-

Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-

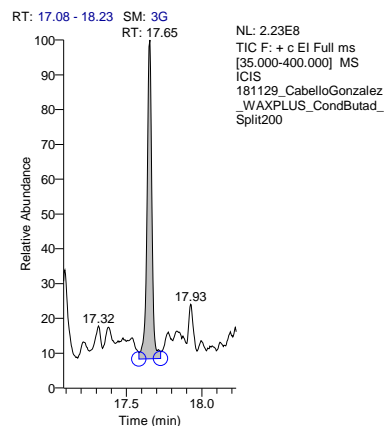
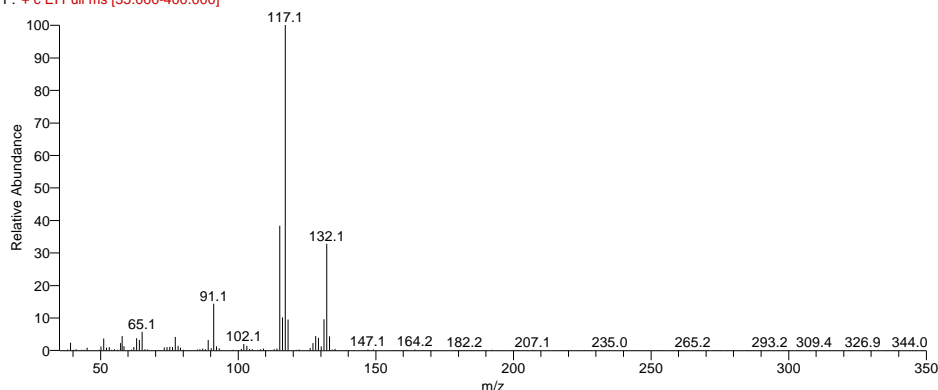


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
17.09	849	12.97	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-
17.09	849	12.97	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #4162 RT: 17.65 AV: 1 AV: 3 SB: 3 4160-4161 4163-4163 NL: 6.51E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

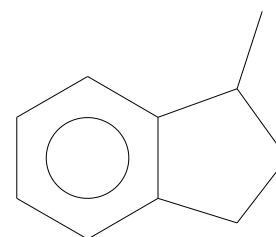
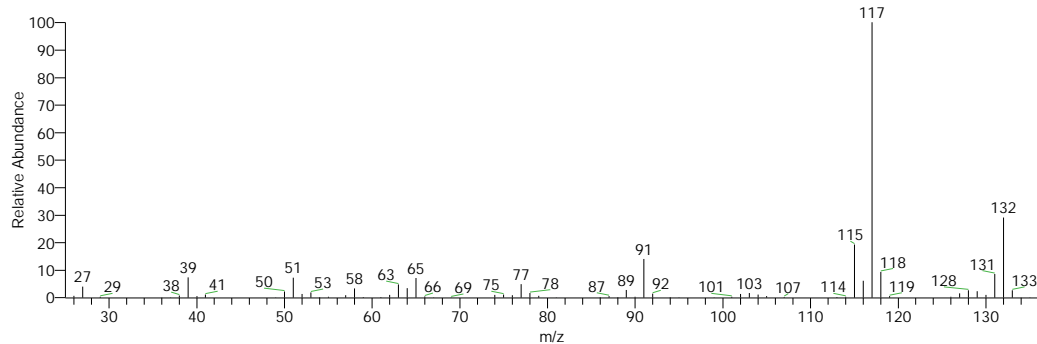
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 913, RSI 921, replib, Entry# 17015, CAS# 767-58-8, Indan, 1-methyl-

Indan, 1-methyl-

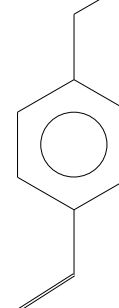
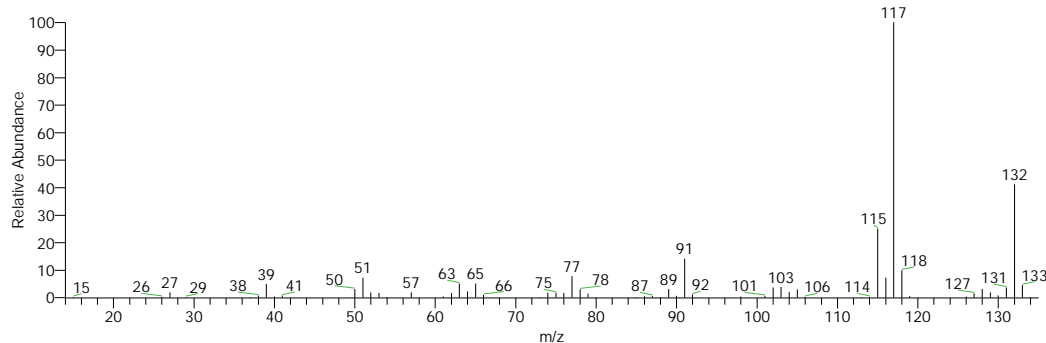
1H-Indene, 2,3-dihydro-1-methyl-



SI 892, RSI 905, mainlib, Entry# 87229, CAS# 3454-07-7, Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-

Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-

Styrene, p-ethyl-

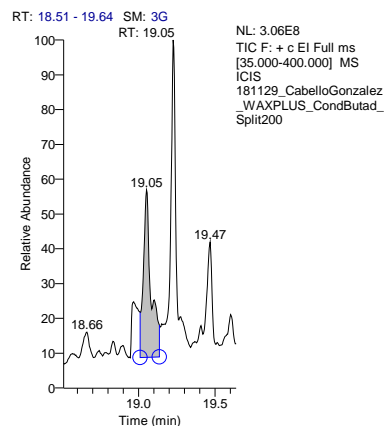
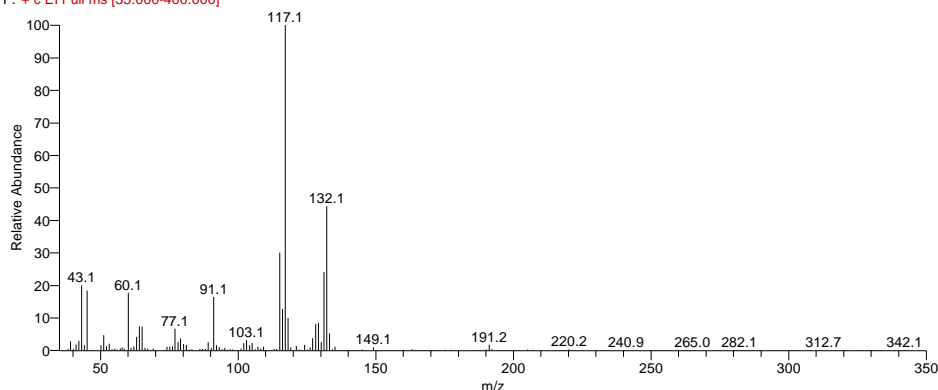


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
17.65	913	24.07	Indan, 1-methyl-
17.65	892	10.24	Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #4492 RT: 19.05 AV: 1 AV: 3 SB: 3 4490-4491 4493-4493 NL: 3.46E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



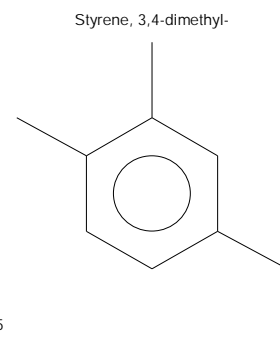
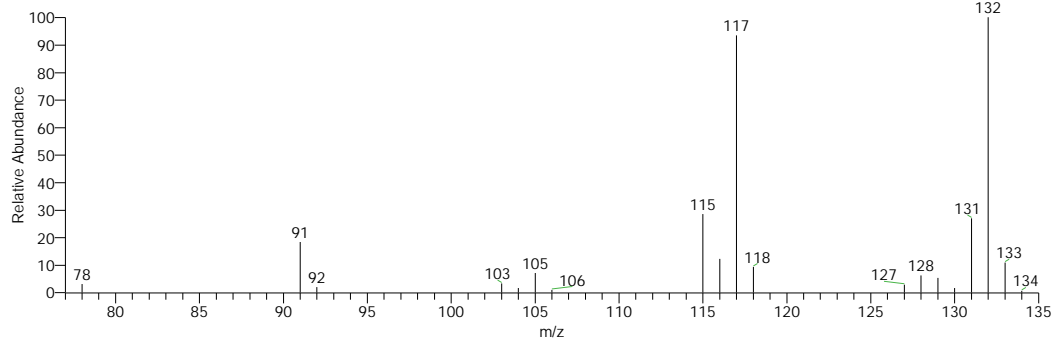
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

### Compound Structure

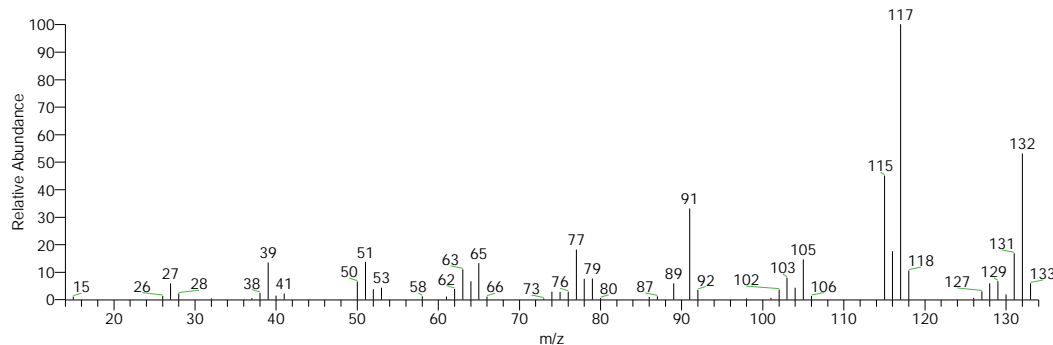
SI 876, RSI 930, mainlib, Entry# 103872, CAS# 27831-13-6, Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-

Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-

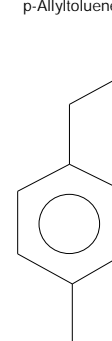


SI 844, RSI 915, mainlib, Entry# 87219, CAS# 3333-13-9, Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-

Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-



p-Allyltoluene

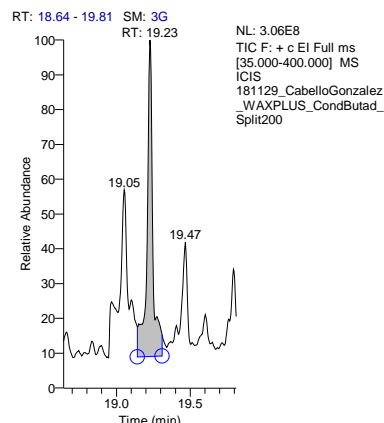
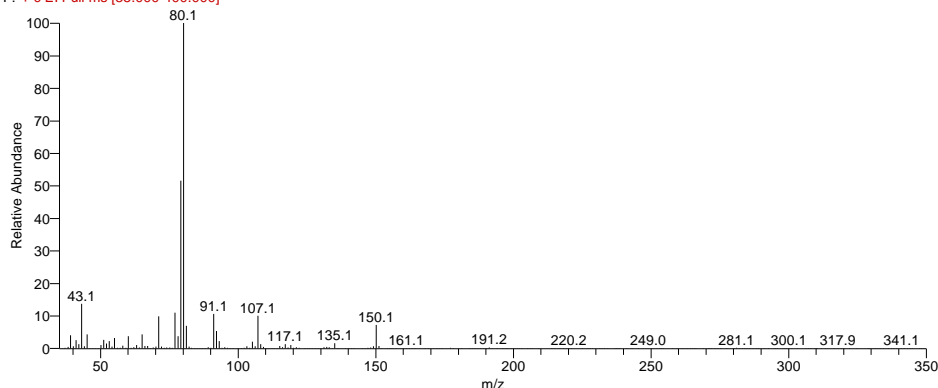


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
19.05	876	27.60	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-
19.05	844	7.37	Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #4533 RT: 19.23 AV: 1 AV: 3 SB: 3 4531-4532 4534-4534 NL: 9.31E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

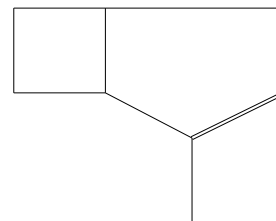
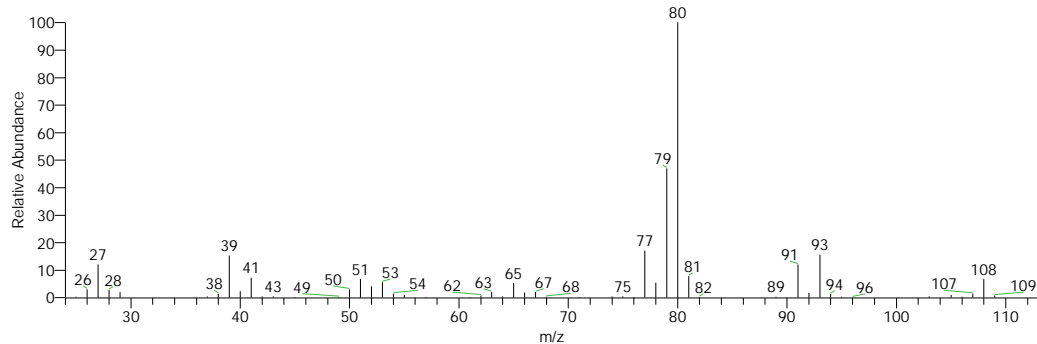
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 751, RSI 803, mainlib, Entry# 45060, CAS# 94122-58-4, Bicyclo[3.2.0]hept-2-ene, 2-methyl-

Bicyclo[3.2.0]hept-2-ene, 2-methyl-

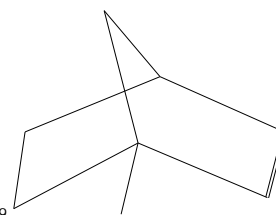
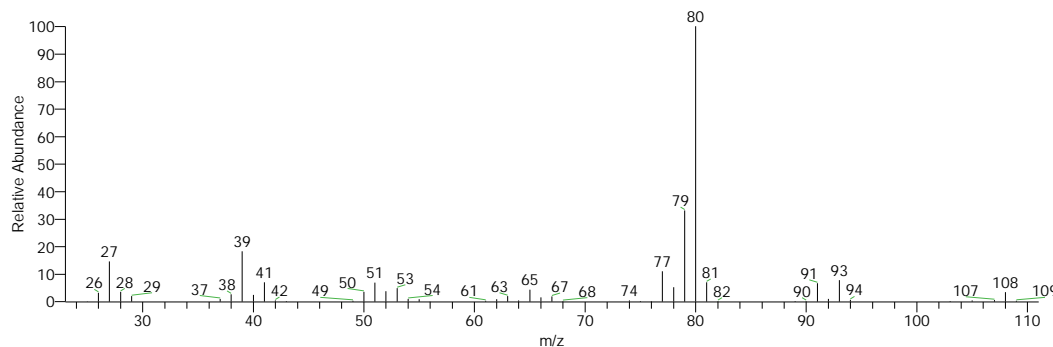
2-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-ene #



SI 725, RSI 800, mainlib, Entry# 45045, CAS# 822-73-1, Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 1-methyl-

Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 1-methyl-

2-Norbornene, 1-methyl-

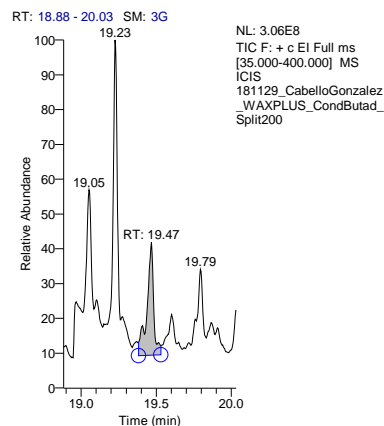
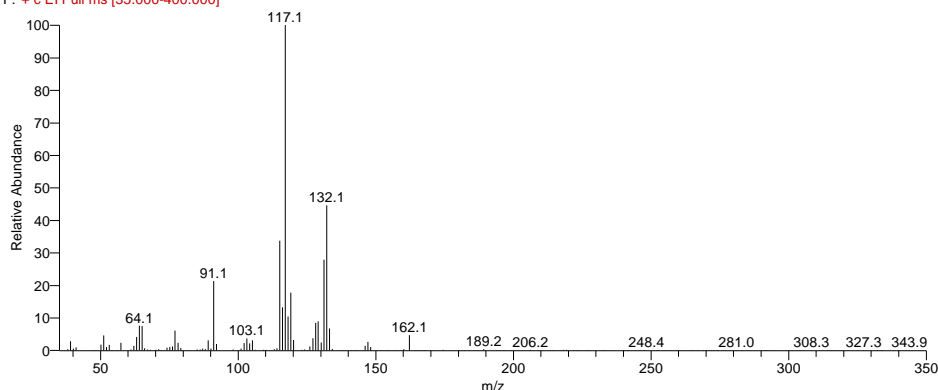


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
19.23	751	28.93	Bicyclo[3.2.0]hept-2-ene, 2-methyl-
19.23	725	8.66	Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 1-methyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #4590 RT: 19.47 AV: 1 AV: 3 SB: 3 4588-4589 4591-4591 NL: 2.29E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



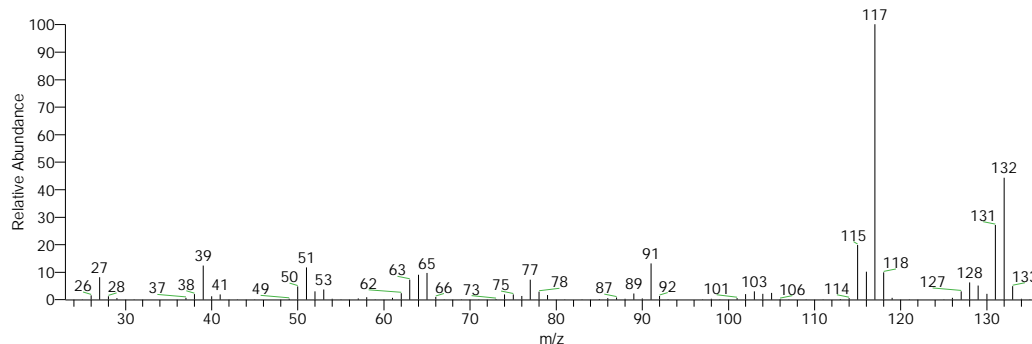
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

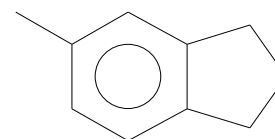
### Compound Structure

SI 867, RSI 885, mainlib, Entry# 87233, CAS# 874-35-1, 1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-

1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-

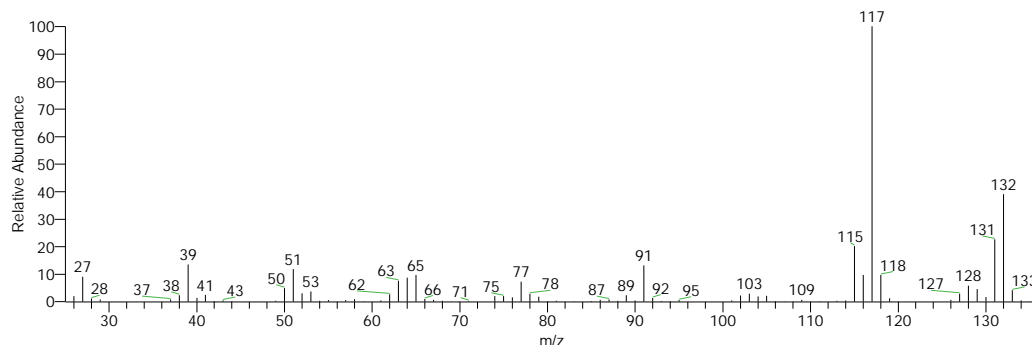


Indan, 5-methyl-

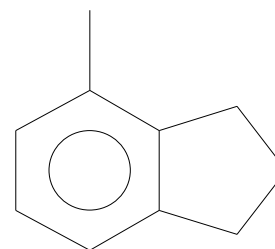


SI 863, RSI 882, mainlib, Entry# 87234, CAS# 824-22-6, 1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-

1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-



Indan, 4-methyl-

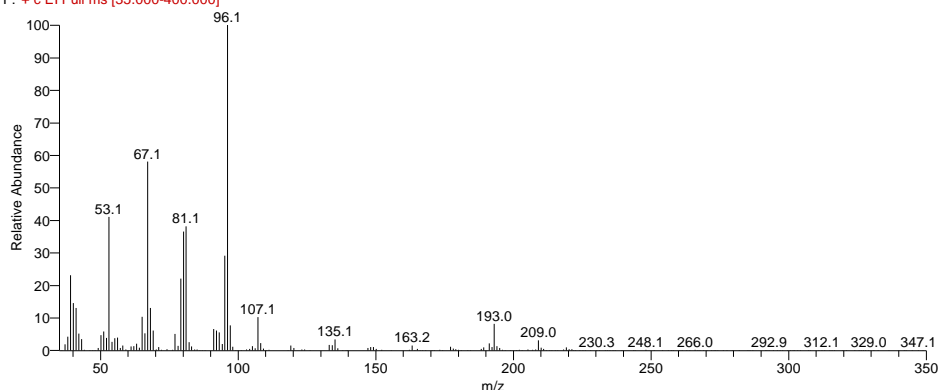


## Tabla de resultados

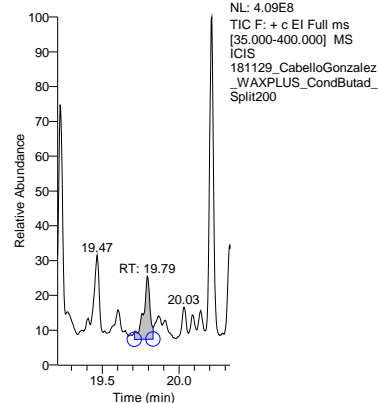
RT	SI	Probability	Compound Name
19.47	867	9.93	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-
19.47	863	8.39	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #4667 RT: 19.79 AV: 1 AV: 3 SB: 3 4665-4666 4668-4668 NL: 1.27E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 19.21 - 20.33 SM: 3G



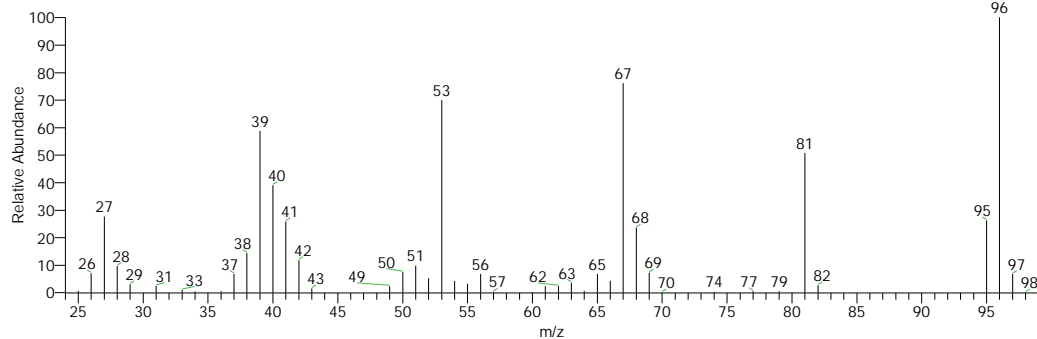
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

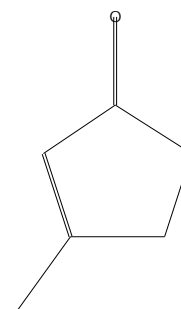
### Compound Structure

SI 709, RSI 859, replib, Entry# 13641, CAS# 2758-18-1, 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-

2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-

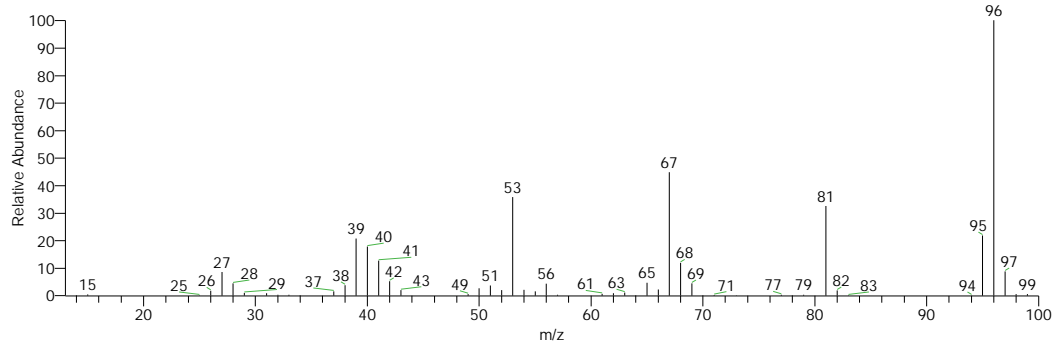


1-Methyl-1-cyclopenten-3-one

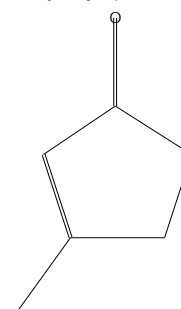


SI 695, RSI 798, mainlib, Entry# 62885, CAS# 2758-18-1, 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-

2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-



1-Methyl-1-cyclopenten-3-one

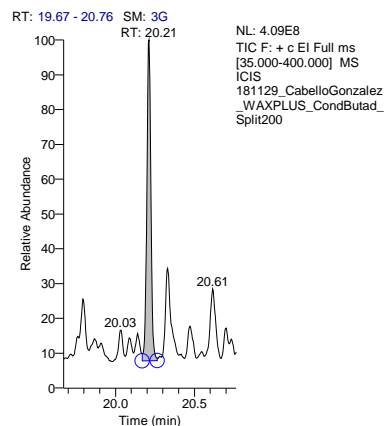
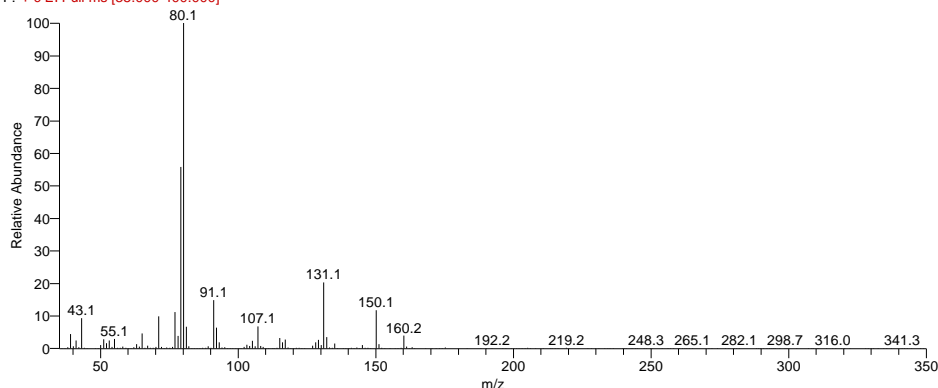


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
19.79	709	15.88	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
19.79	695	15.88	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #4766 RT: 20.21 AV: 1 AV: 3 SB: 3 4764-4765 4767-4767 NL: 1.09E8  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



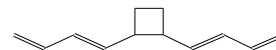
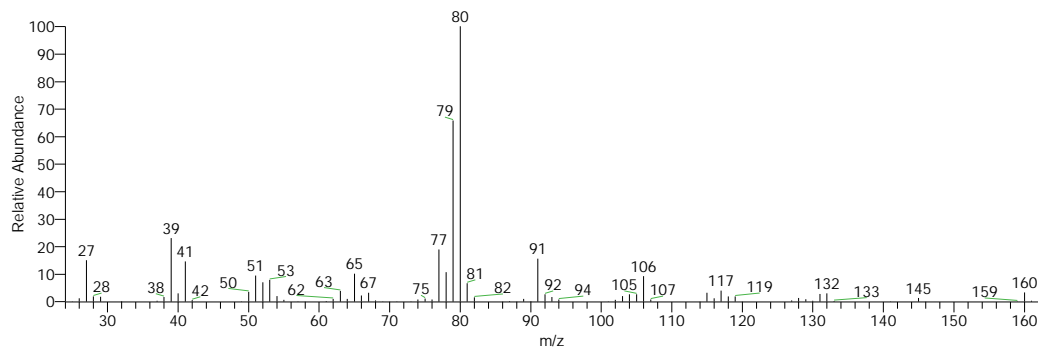
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

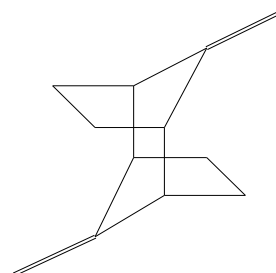
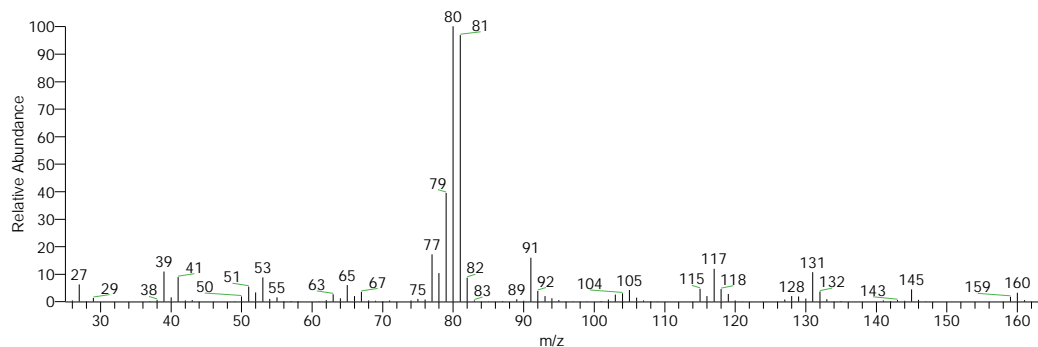
### Compound Structure

SI 727, RSI 773, mainlib, Entry# 45046, CAS# 80344-53-2, Cyclobutane, 1,2-bis(1,3-butadienyl)-

Cyclobutane, 1,2-bis(1,3-butadienyl)-



SI 691, RSI 721, mainlib, Entry# 45124, CAS# NA, 9,10-Dimethylenetricyclo[4.2.1.1(2,5)]decane

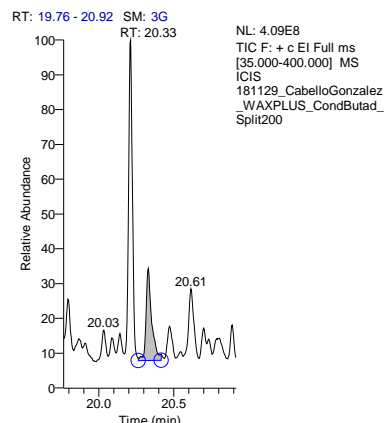
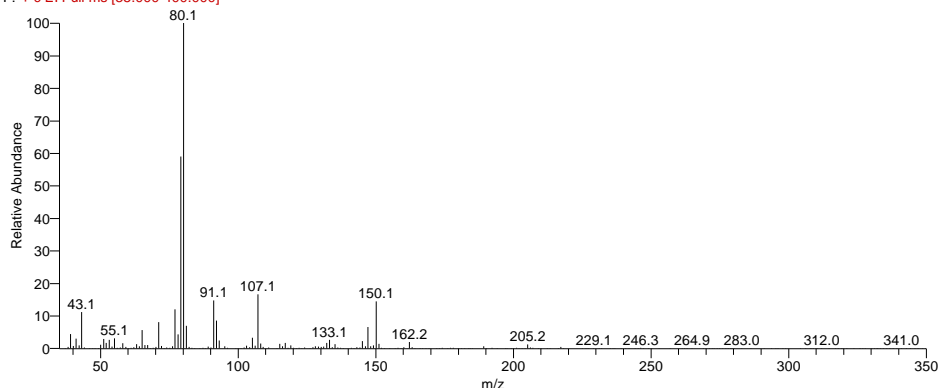


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
20.21	727	45.16	Cyclobutane, 1,2-bis(1,3-butadienyl)-
20.21	691	11.16	9,10-Dimethylenetricyclo[4.2.1.1(2,5)]decane

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #4794 RT: 20.33 AV: 1 AV: 3 SB: 3 4792-4793 4795-4795 NL: 2.87E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

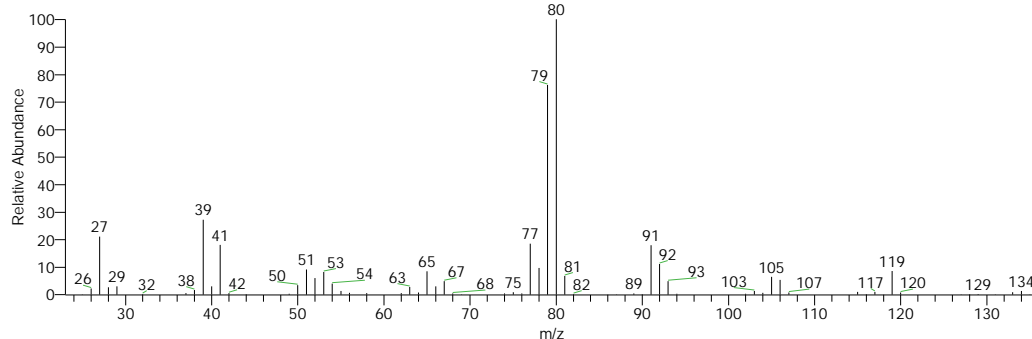
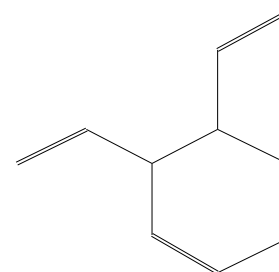
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 681, RSI 793, mainlib, Entry# 45039, CAS# 61222-40-0, Cyclohexene, 3,4-diethenyl-, cis-

Cyclohexene, 3,4-diethenyl-, cis-

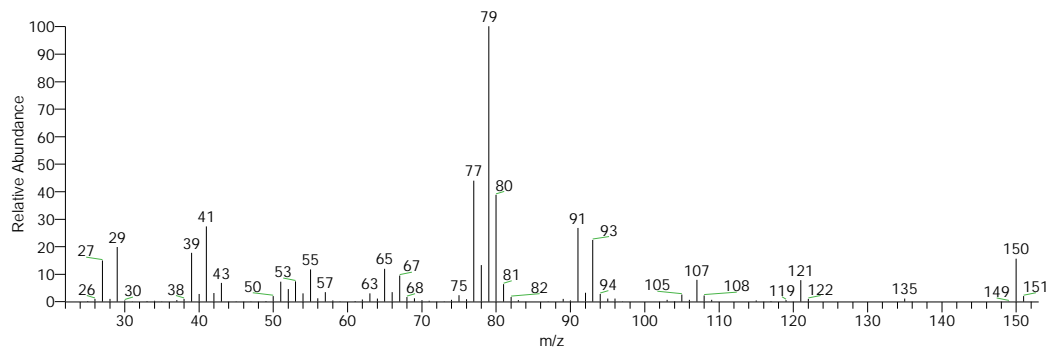
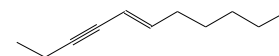
3,4-Divinyl-1-cyclohexene #



SI 677, RSI 724, mainlib, Entry# 44366, CAS# 74744-31-3, 5-Undecen-3-yne, (E)-

5-Undecen-3-yne, (E)-

(5E)-5-Undecen-3-yne



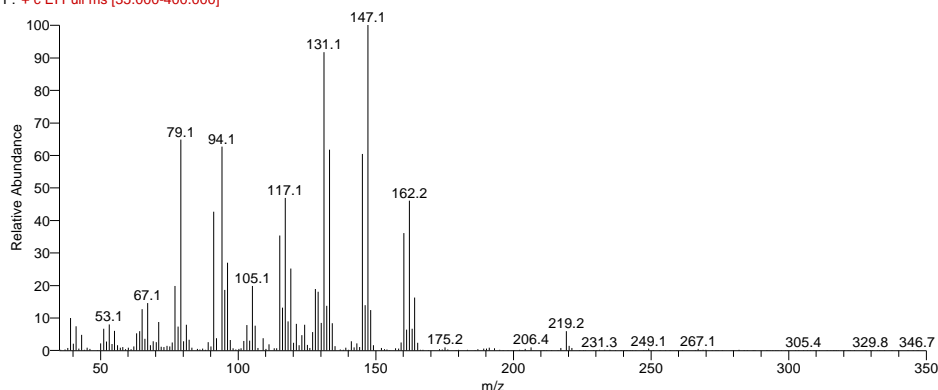
## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
20.33	681	9.14	Cyclohexene, 3,4-diethenyl-, cis-
20.33	677	7.72	5-Undecen-3-yne, (E)-

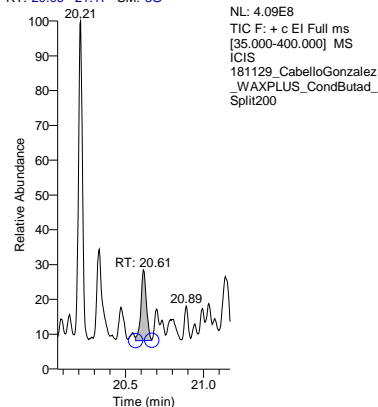


## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #4861 RT: 20.61 AV: 1 AV: 3 SB: 3 4859-4860 4862-4862 NL: 6.30E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 20.06 - 21.17 SM: 3G



## Resultado de la Búsqueda

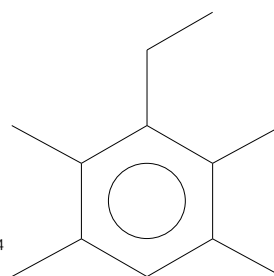
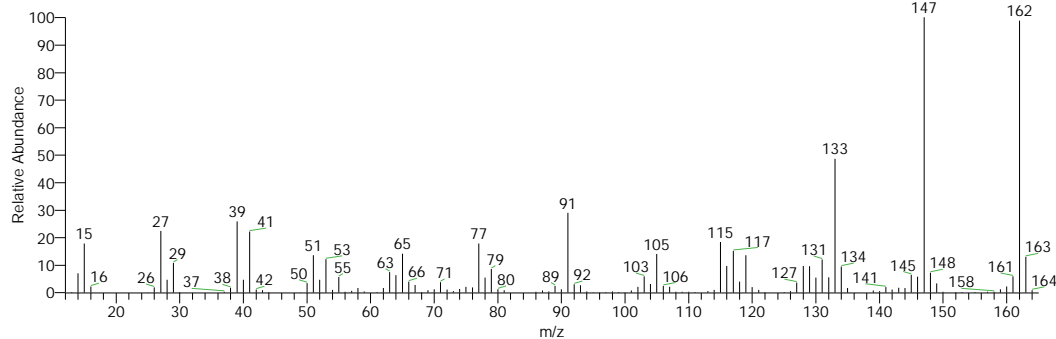
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 701, RSI 719, mainlib, Entry# 120020, CAS# 31365-98-7, Benzene, 3-ethyl-1,2,4,5-tetramethyl-

Benzene, 3-ethyl-1,2,4,5-tetramethyl-

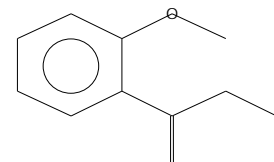
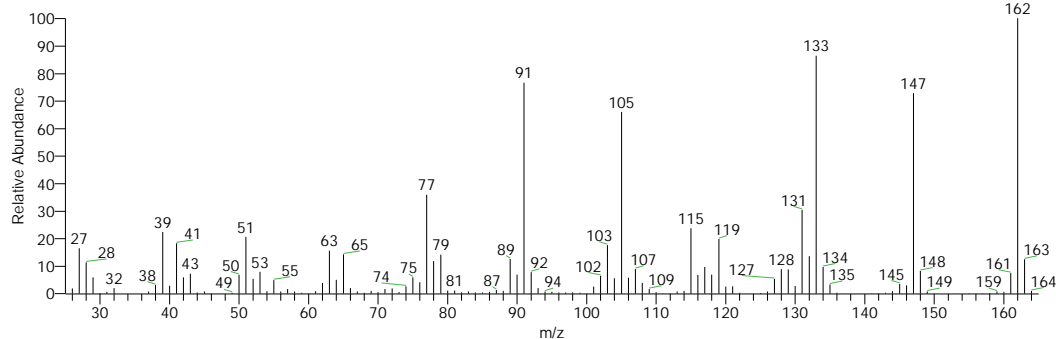
3-Ethyl-1,2,4,5-tetramethylbenzene #



SI 672, RSI 688, mainlib, Entry# 134097, CAS# 18272-74-7, Anisole, o-(1-ethylvinyl)-

Anisole, o-(1-ethylvinyl)-

1-(1-Ethylvinyl)-2-methoxybenzene #

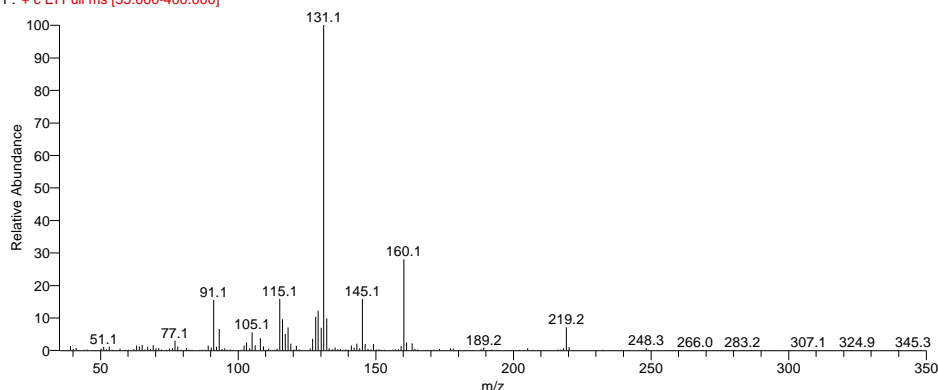


## Tabla de resultados

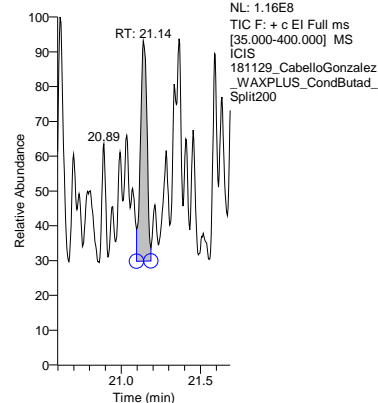
RT	SI	Probability	Compound Name
20.61	701	20.04	Benzene, 3-ethyl-1,2,4,5-tetramethyl-
20.61	672	5.68	Anisole, o-(1-ethylvinyl)-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #4985 RT: 21.14 AV: 1 AV: 3 SB: 3 4983-4984 4986-4986 NL: 1.73E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 20.60 - 21.69 SM: 3G

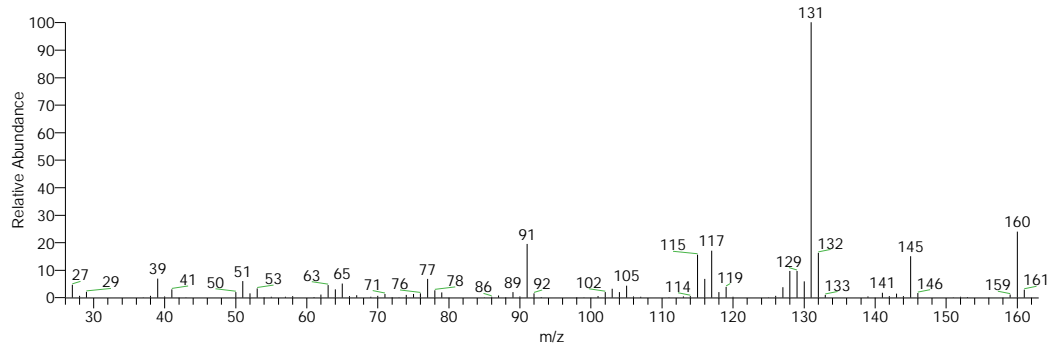


## Resultado de la Búsqueda

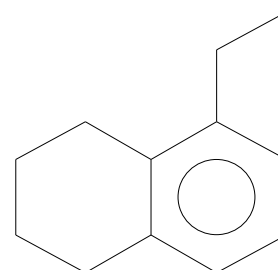
Hit Spectrum

Compound Structure

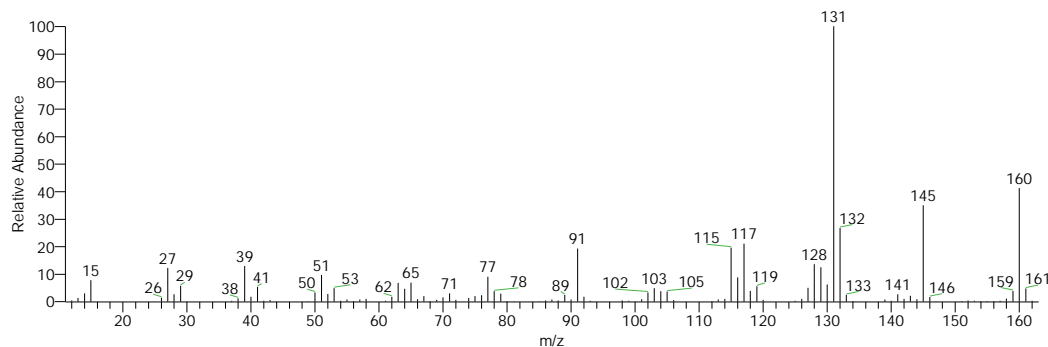
SI 788, RSI 852, mainlib, Entry# 103388, CAS# 42775-75-7, Naphthalene, 5-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-



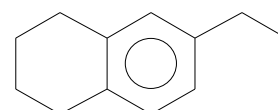
5-Ethyltetralin



SI 777, RSI 837, mainlib, Entry# 103393, CAS# 22531-20-0, Naphthalene, 6-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-



6-Ethyltetralin

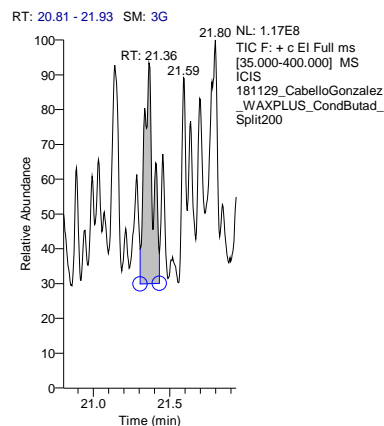
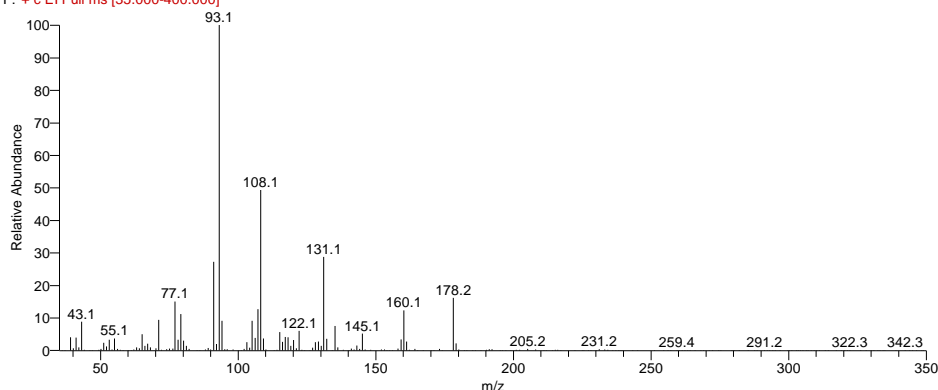


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
21.14	788	39.85	Naphthalene, 5-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-
21.14	777	27.34	Naphthalene, 6-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5038 RT: 21.36 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5036-5037 5039-5039 NL: 1.43E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]

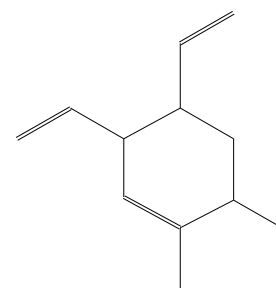
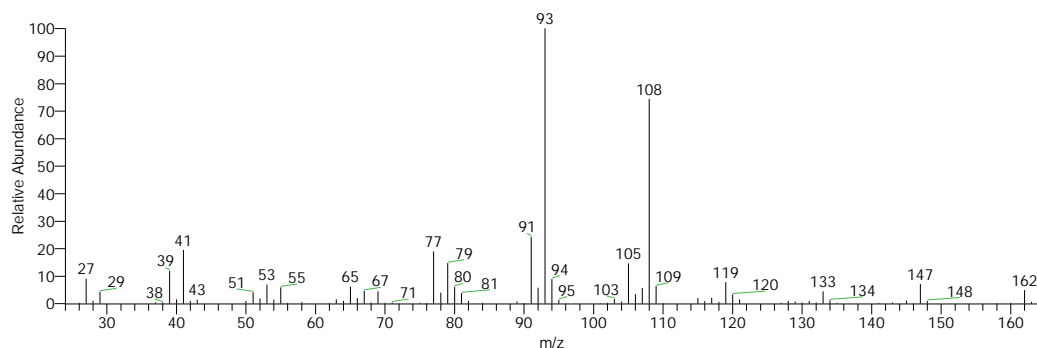


## Resultado de la Búsqueda

Hit Spectrum

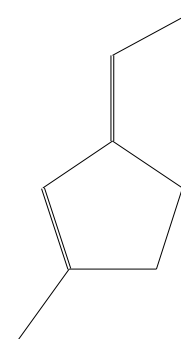
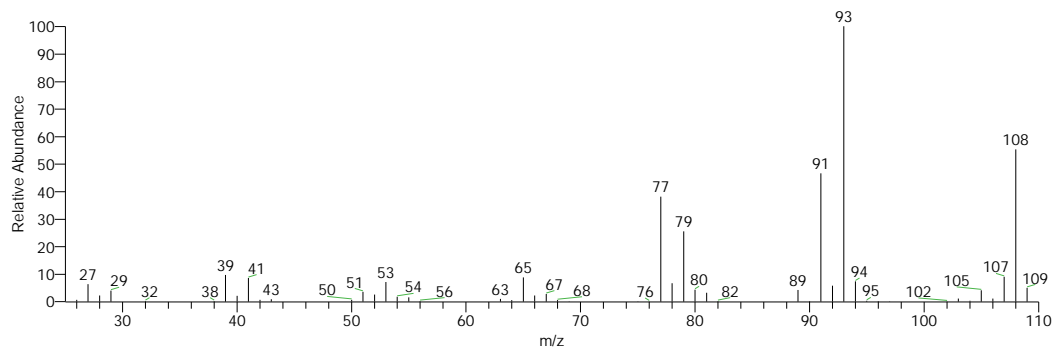
Compound Structure

SI 668, RSI 710, mainlib, Entry# 60405, CAS# 61142-14-1, Cyclohexene, 3,4-diethenyl-1,6-dimethyl-



SI 650, RSI 859, mainlib, Entry# 60408, CAS# 62338-00-5, Cyclopentene, 3-ethylidene-1-methyl-

Cyclopentene, 3-ethylidene-1-methyl-

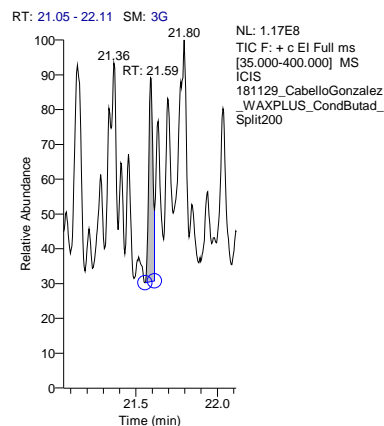
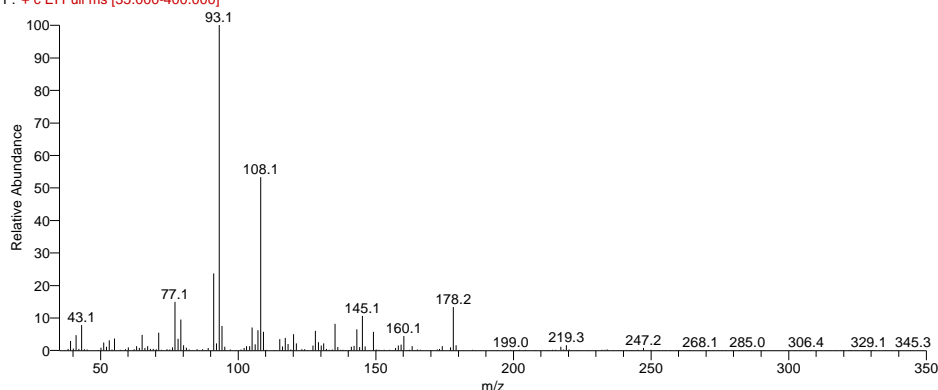


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
21.36	668	13.59	Cyclohexene, 3,4-diethenyl-1,6-dimethyl-
21.36	650	7.01	Cyclopentene, 3-ethylidene-1-methyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5091 RT: 21.59 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5089-5090 5092-5092 NL: 1.27E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]

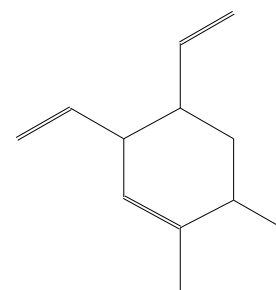
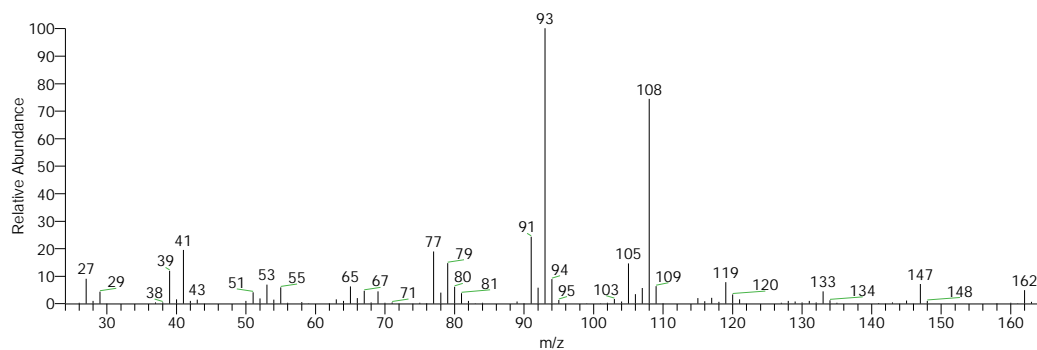


## Resultado de la Búsqueda

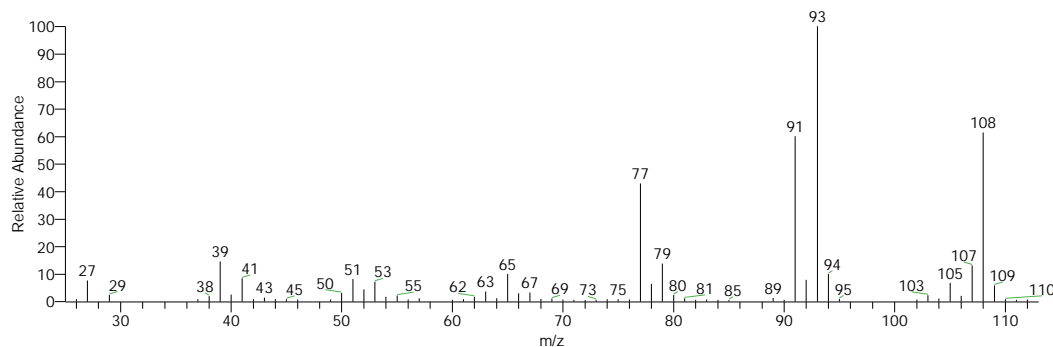
Hit Spectrum

Compound Structure

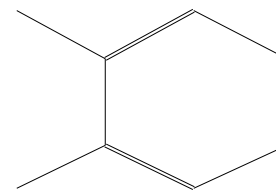
SI 669, RSI 730, mainlib, Entry# 60405, CAS# 61142-14-1, Cyclohexene, 3,4-diethenyl-1,6-dimethyl-



SI 653, RSI 841, mainlib, Entry# 60403, CAS# 4430-91-5, 2,3-Dimethyl-cyclohexa-1,3-diene



2,3-Dimethyl-cyclohexa-1,3-diene  
 2,3-Dimethyl-1,3-cyclohexadiene #

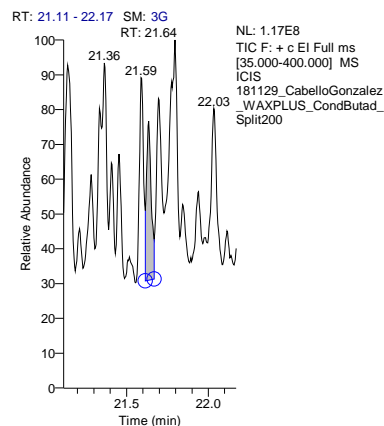
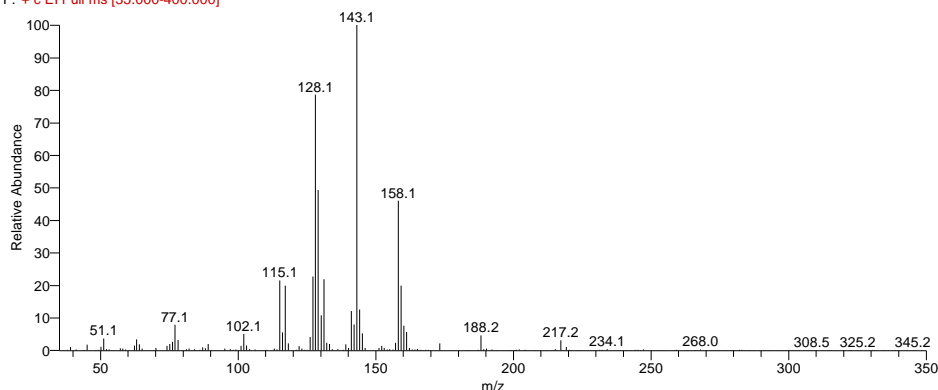


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
21.59	669	13.39	Cyclohexene, 3,4-diethenyl-1,6-dimethyl-
21.59	653	7.71	2,3-Dimethyl-cyclohexa-1,3-diene

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5102 RT: 21.64 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5100-5101 5103-5103 NL: 8.62E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

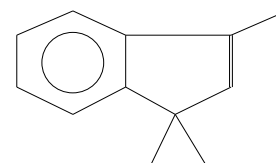
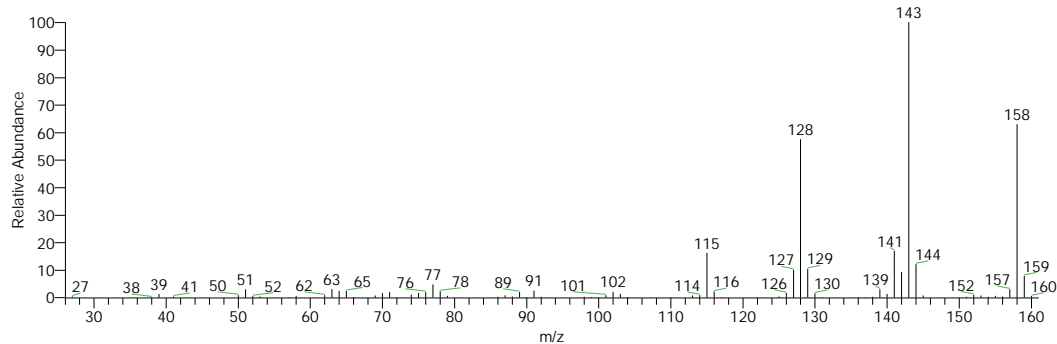
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 769, RSI 806, mainlib, Entry# 116483, CAS# 2177-45-9, 1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-

1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-

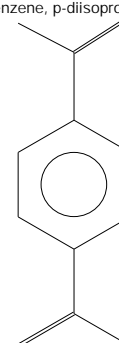
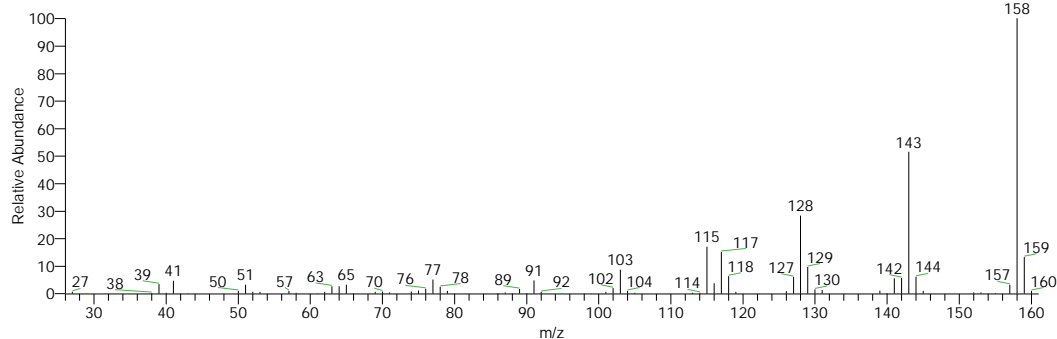
1,1,3-Trimethyl-1H-indene #



SI 755, RSI 788, mainlib, Entry# 130789, CAS# 1605-18-1, Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-

Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-

Benzene, p-diisopropenyl-

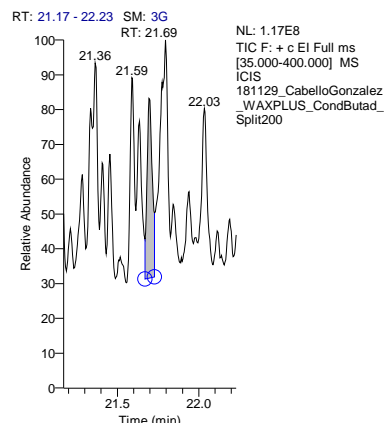
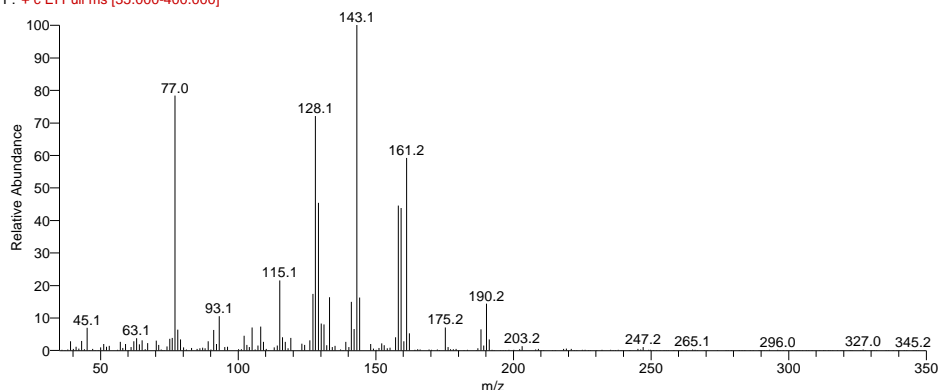


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
21.64	769	19.52	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-
21.64	755	12.22	Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5116 RT: 21.69 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5114-5115 5117-5117 NL: 5.95E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]

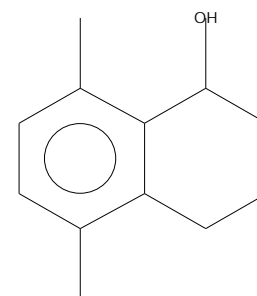
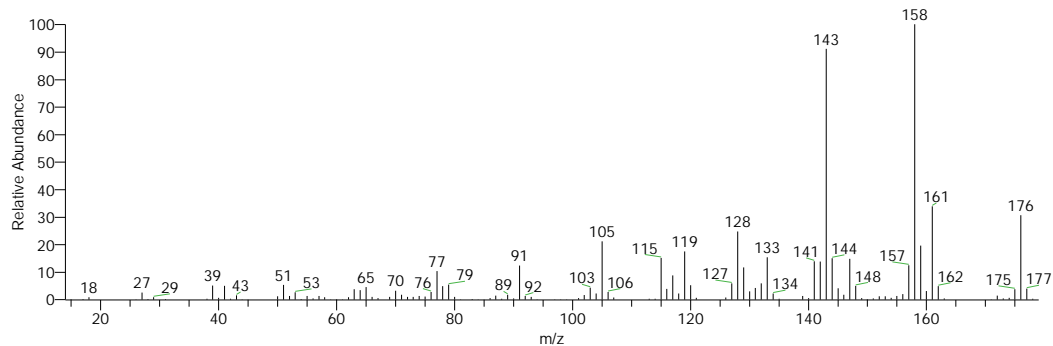


## Resultado de la Búsqueda

Hit Spectrum

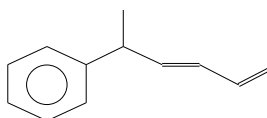
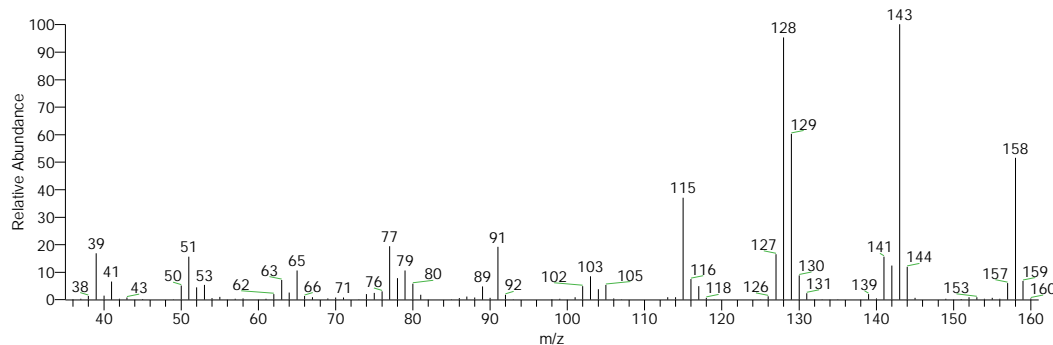
Compound Structure

SI 681, RSI 717, mainlib, Entry# 130797, CAS# 32820-12-5, 5,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthol



SI 676, RSI 775, mainlib, Entry# 116324, CAS# NA, (1-Methylpenta-2,4-dienyl)benzene

(1-Methylpenta-2,4-dienyl)benzene

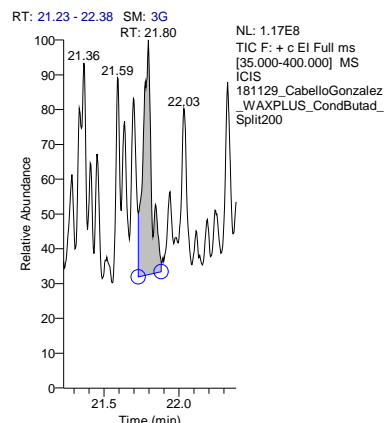
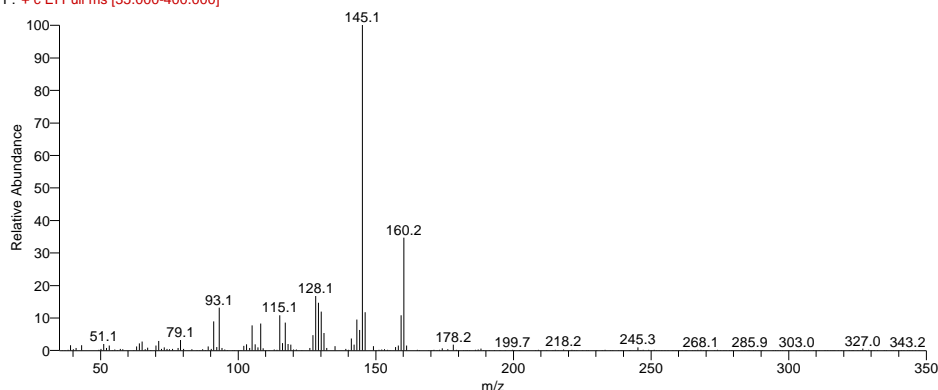


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
21.69	681	13.29	5,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthol
21.69	676	10.71	(1-Methylpenta-2,4-dienyl)benzene

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5140 RT: 21.80 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5138-5139 5141-5141 NL: 1.90E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



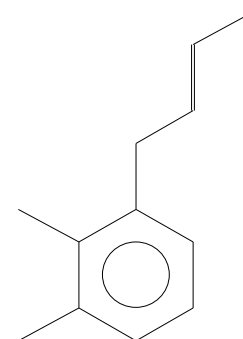
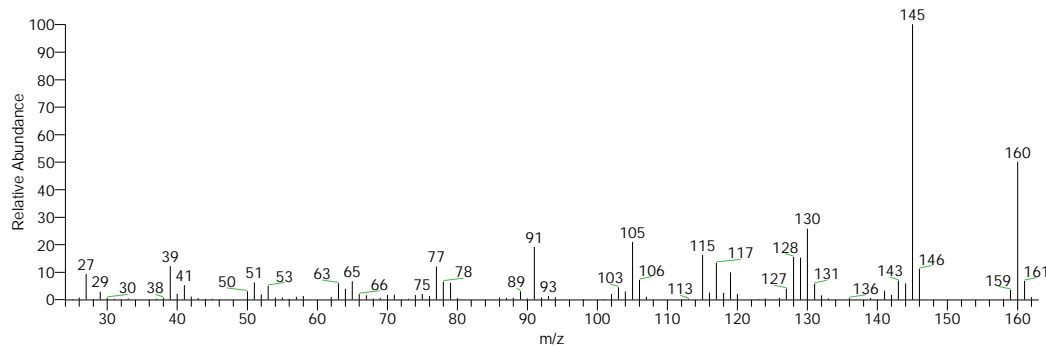
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

### Compound Structure

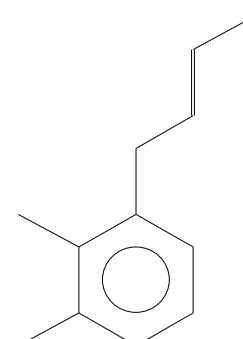
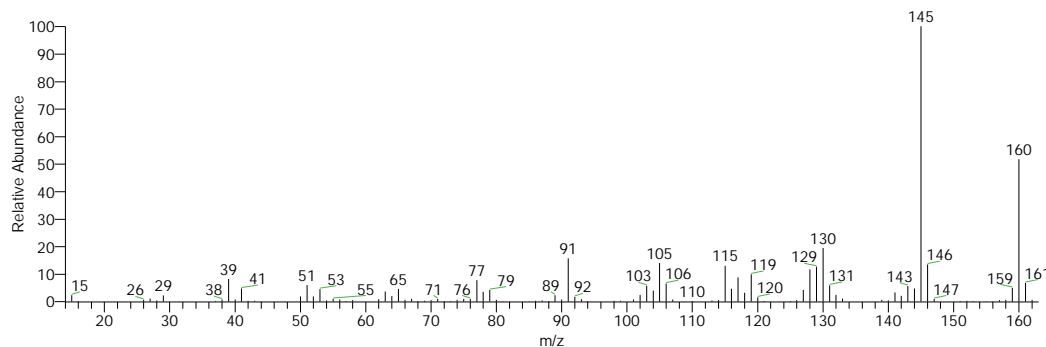
SI 803, RSI 835, replib, Entry# 21235, CAS# 54340-85-1, Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-

Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-



SI 796, RSI 823, mainlib, Entry# 118372, CAS# 54340-85-1, Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-

Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-

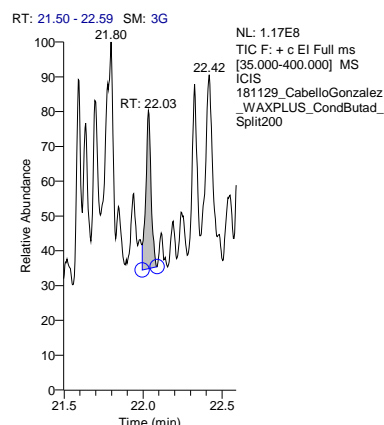
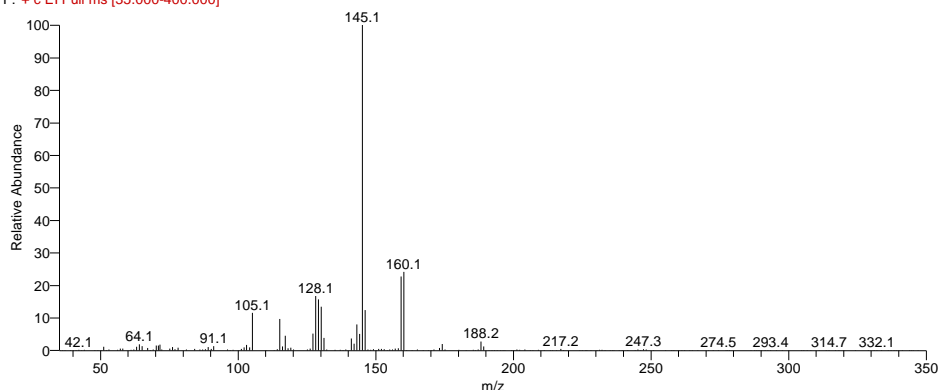


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
21.80	803	11.23	Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-
21.80	796	11.23	Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5196 RT: 22.03 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5194-5195 5197-5197 NL: 1.62E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]

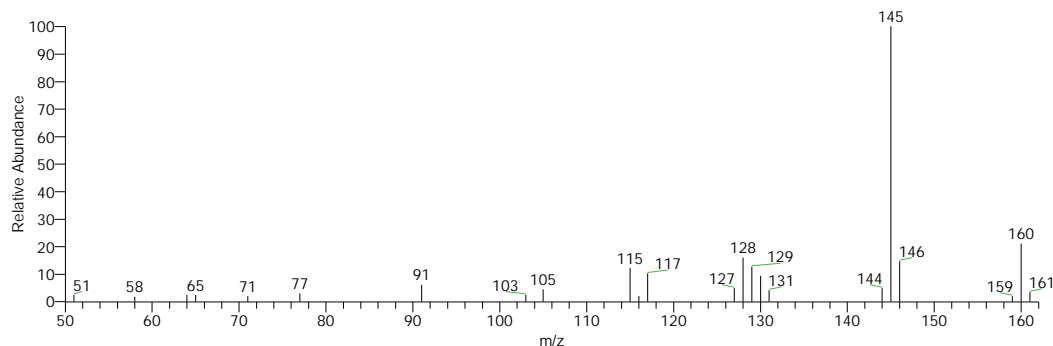


## Resultado de la Búsqueda

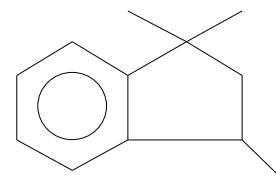
Hit Spectrum

Compound Structure

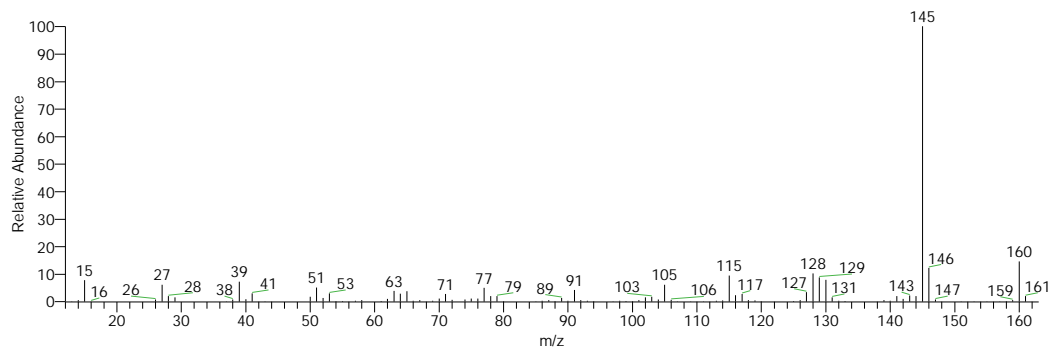
SI 776, RSI 864, replib, Entry# 21234, CAS# 2613-76-5, 1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-



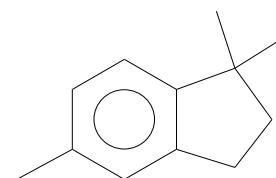
Indan, 1,1,3-trimethyl-



SI 774, RSI 796, mainlib, Entry# 118383, CAS# 40650-41-7, 1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,5-trimethyl-



1,1,5-Trimethylindan



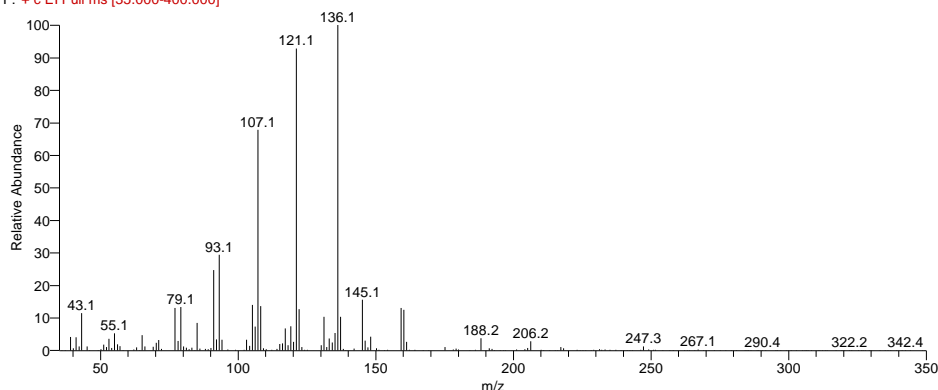
## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
22.03	776	12.32	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-
22.03	774	11.36	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,5-trimethyl-

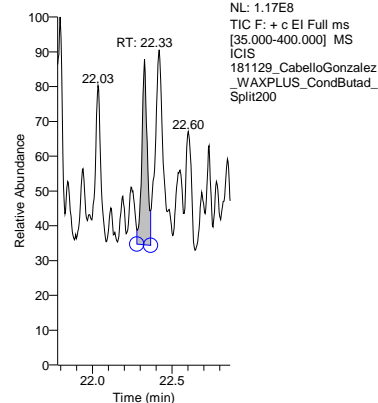


## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5265 RT: 22.33 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5263-5264 5266-5266 NL: 7.93E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 21.78 - 22.86 SM: 3G



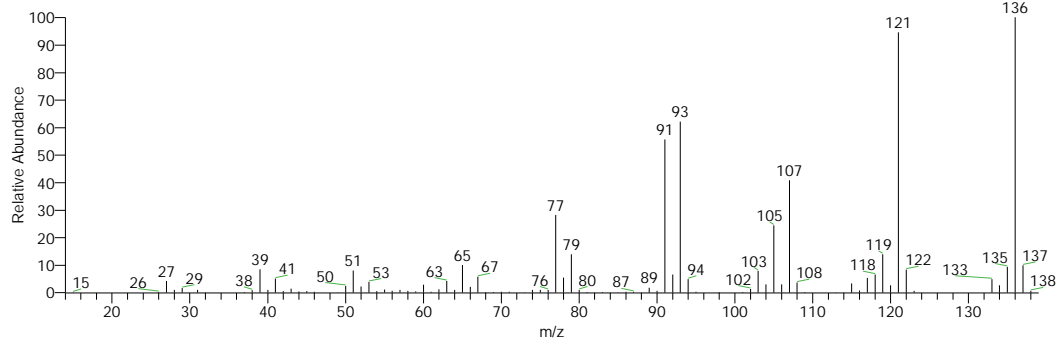
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

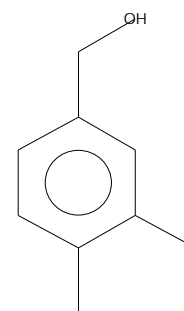
### Compound Structure

SI 725, RSI 819, mainlib, Entry# 109402, CAS# 6966-10-5, 3,4-Dimethylbenzyl alcohol

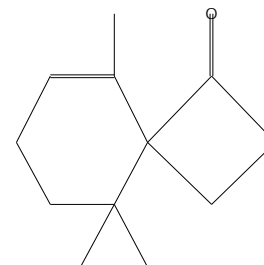
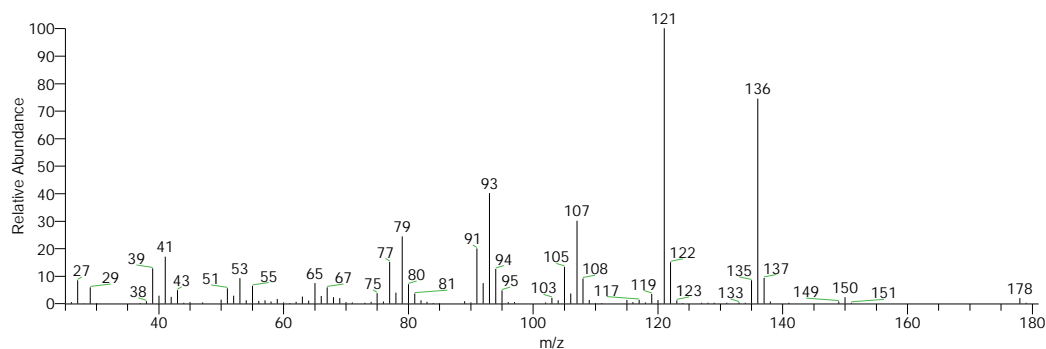
3,4-Dimethylbenzyl alcohol



Benzenemethanol, 3,4-dimethyl-



SI 723, RSI 805, mainlib, Entry# 92317, CAS# NA, 5,9,9-Trimethyl-spiro[3.5]non-5-en-1-one

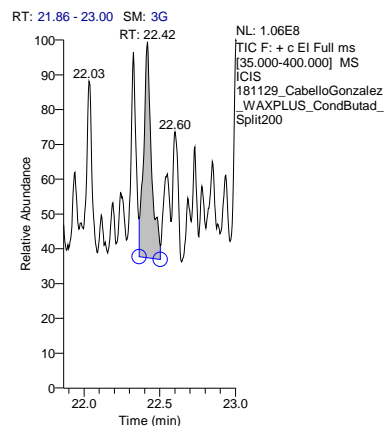
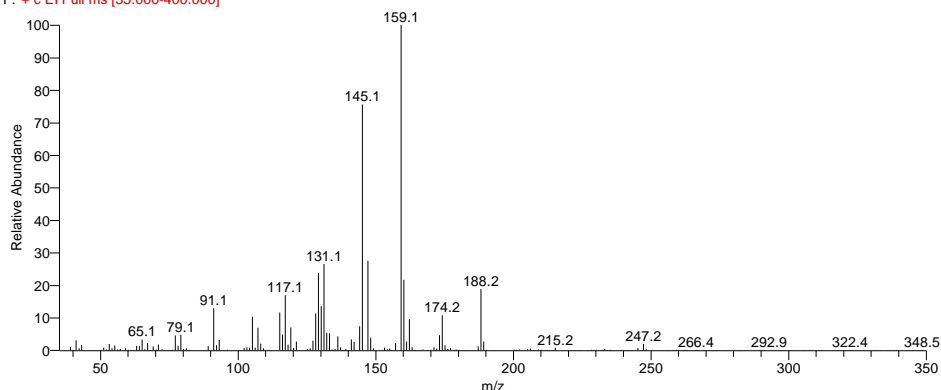


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
22.33	725	9.57	3,4-Dimethylbenzyl alcohol
22.33	723	8.83	5,9,9-Trimethyl-spiro[3.5]non-5-en-1-one

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5287 RT: 22.42 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5285-5286 5288-5288 NL: 9.96E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]

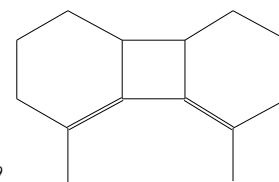
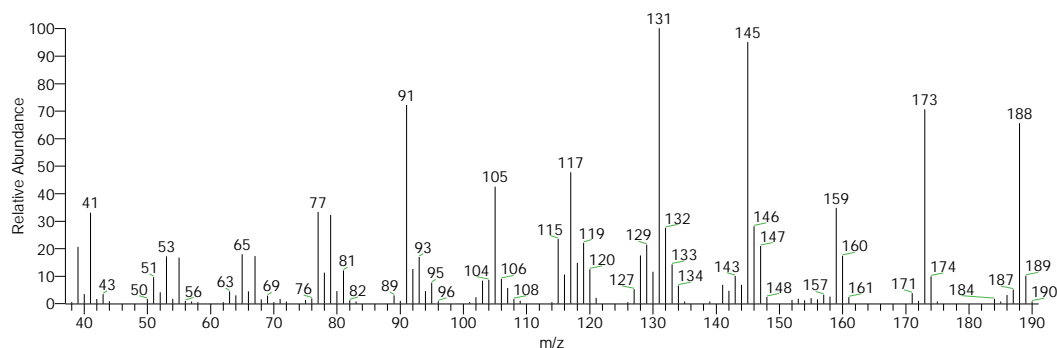


## Resultado de la Búsqueda

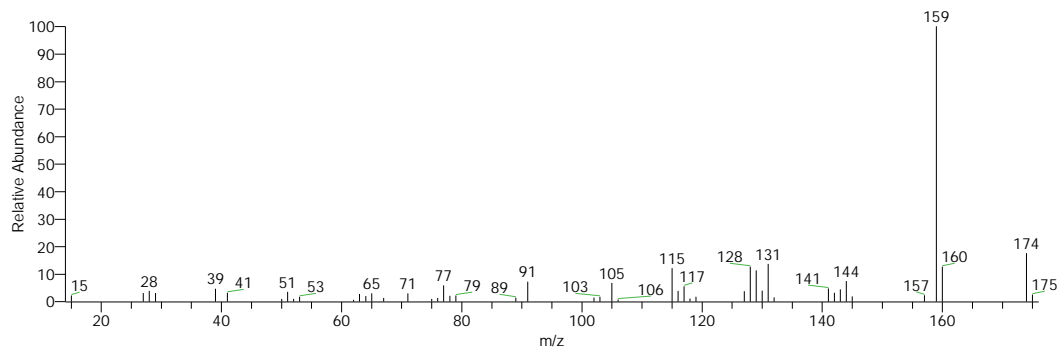
Hit Spectrum

Compound Structure

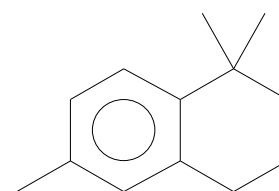
SI 691, RSI 715, mainlib, Entry# 103325, CAS# 106988-87-8, Biphenylene, 1,2,3,6,7,8,8a,8b-octahydro-4,5-dimethyl-



SI 663, RSI 788, mainlib, Entry# 131878, CAS# 475-03-6, Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-



à-Ionene

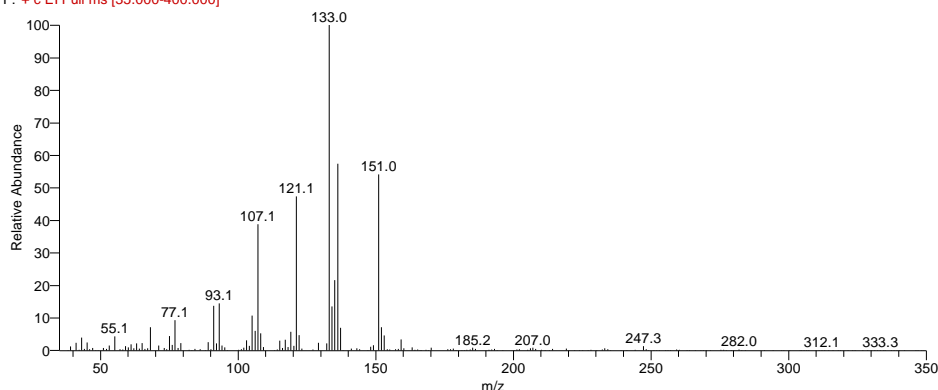


## Tabla de resultados

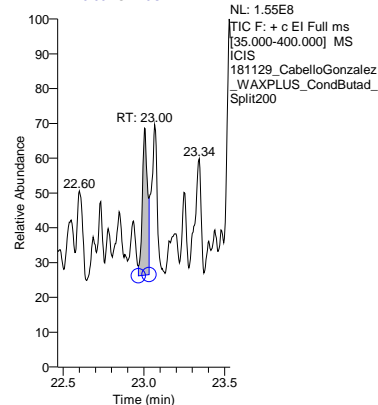
RT	SI	Probability	Compound Name
22.42	691	22.81	Biphenylene, 1,2,3,6,7,8,8a,8b-octahydro-4,5-dimethyl-
22.42	663	6.58	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5425 RT: 23.00 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5423-5424 5426-5426 NL: 1.01E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 22.47 - 23.53 SM: 3G



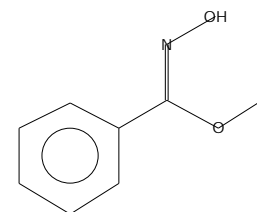
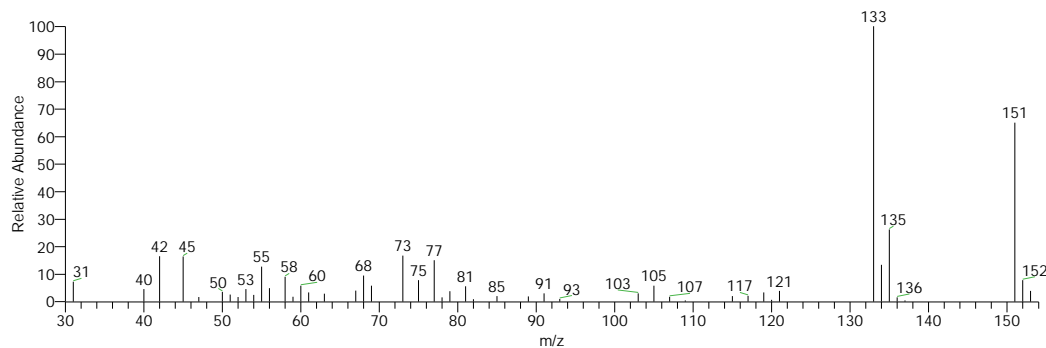
## Resultado de la Búsqueda

Hit Spectrum

Compound Structure

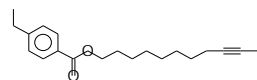
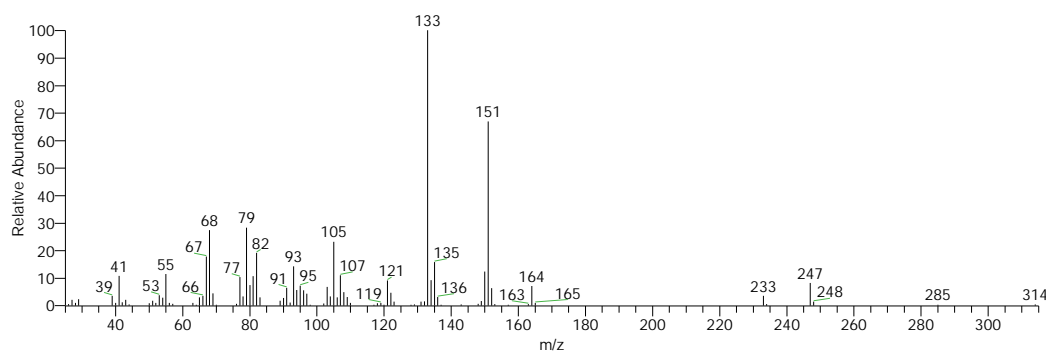
SI 631, RSI 696, mainlib, Entry# 105030, CAS# NA, Oxime-, methoxy-phenyl\_

Oxime-, methoxy-phenyl\_



SI 620, RSI 646, mainlib, Entry# 105023, CAS# NA, 4-Ethylbenzoic acid, dodec-9-ynyl ester

9-Dodecynyl 4-ethylbenzoate #

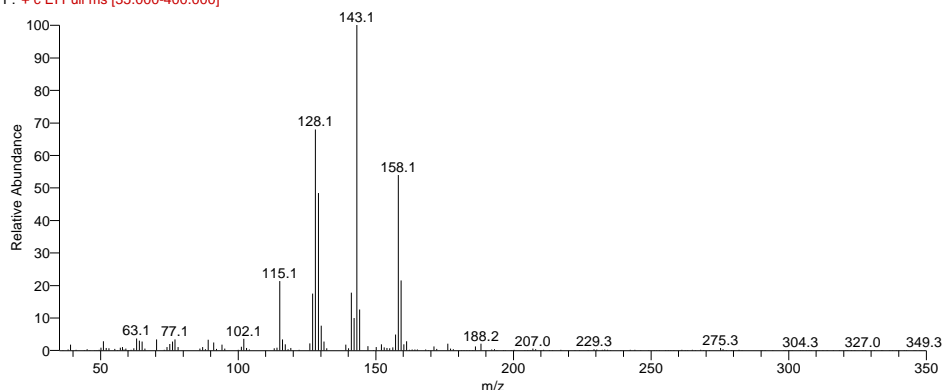


## Tabla de resultados

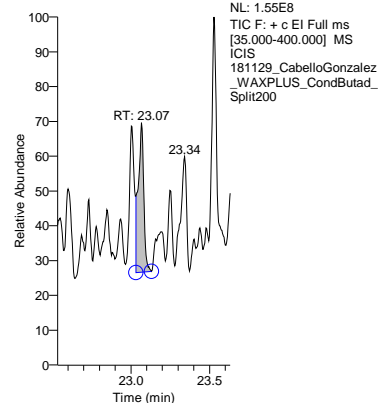
RT	SI	Probability	Compound Name
23.00	631	13.80	Oxime-, methoxy-phenyl_
23.00	620	9.46	4-Ethylbenzoic acid, dodec-9-ynyl ester

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5440 RT: 23.07 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5438-5439 5441-5441 NL: 1.25E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 22.53 - 23.63 SM: 3G



## Resultado de la Búsqueda

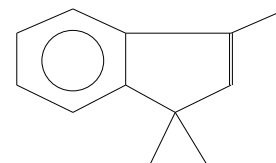
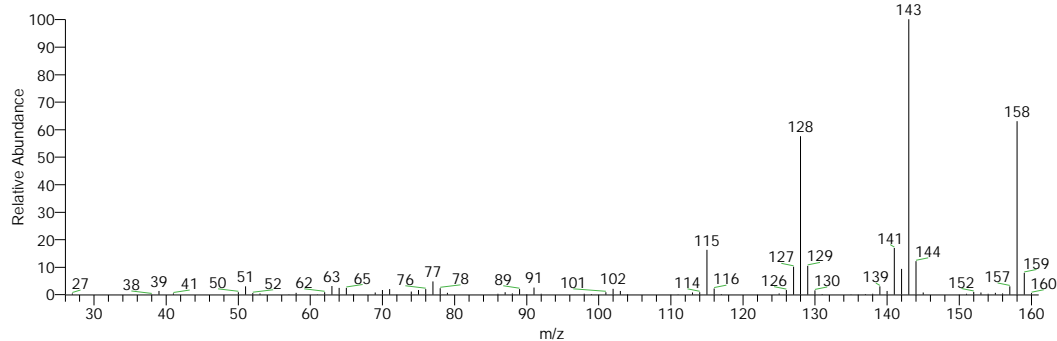
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 839, RSI 868, mainlib, Entry# 116483, CAS# 2177-45-9, 1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-

1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-

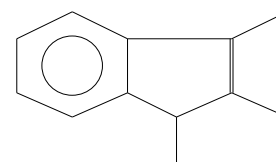
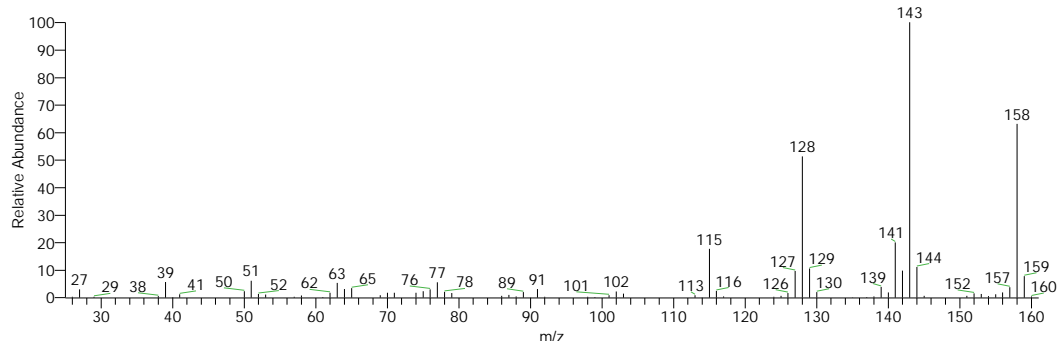
1,1,3-Trimethyl-1H-indene #



SI 823, RSI 857, replib, Entry# 21054, CAS# 4773-83-5, 1,2,3-Trimethylindene

1,2,3-Trimethylindene

1H-Indene, 1,2,3-trimethyl-

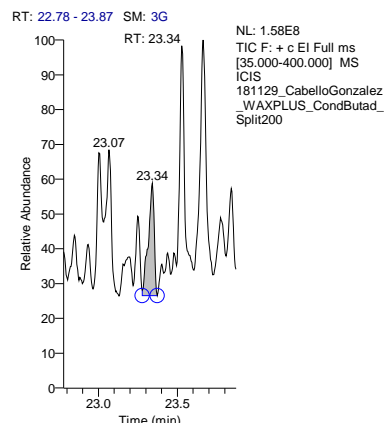
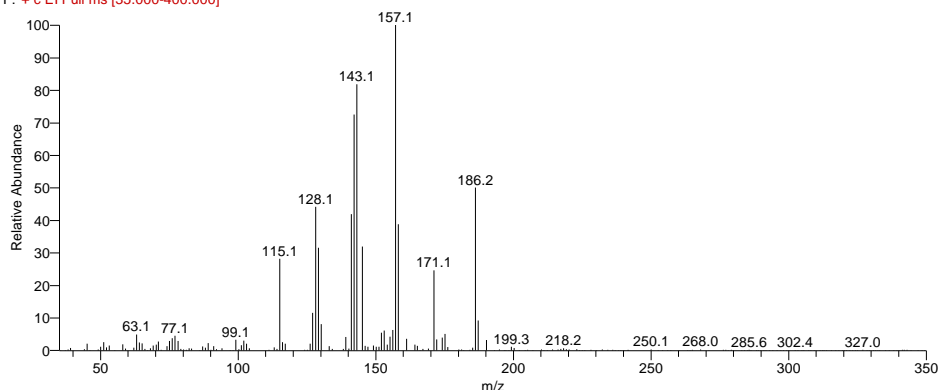


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
23.07	839	40.88	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-
23.07	823	23.54	1,2,3-Trimethylindene

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5505 RT: 23.34 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5503-5504 5506-5506 NL: 5.73E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

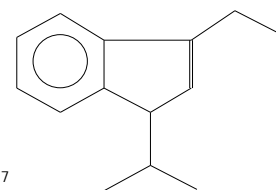
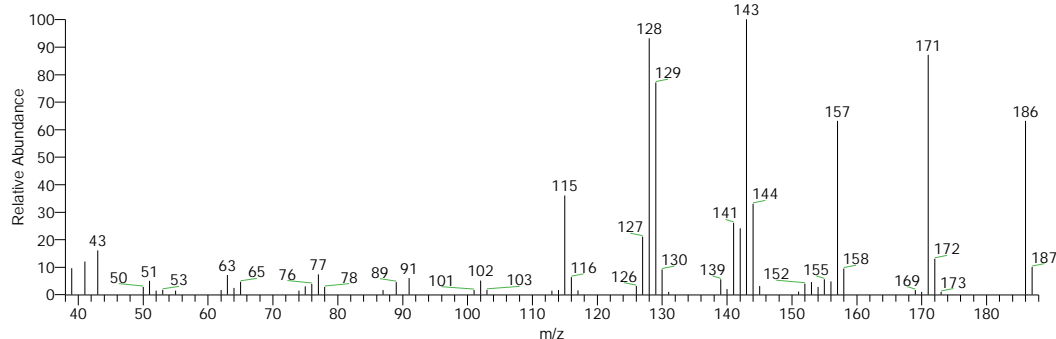
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 761, RSI 797, mainlib, Entry# 116330, CAS# 111400-85-2, 1H-Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-

1H-Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-

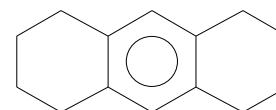
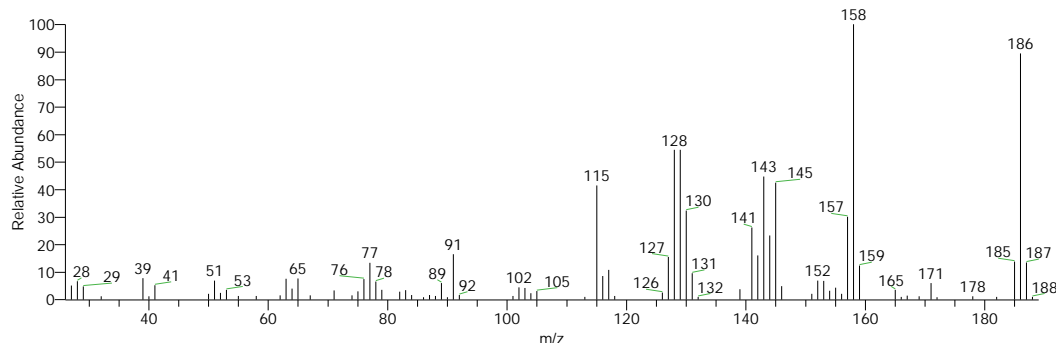
(1H)Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-



SI 727, RSI 756, replib, Entry# 22799, CAS# 1079-71-6, Anthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-

Anthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-

s-Octahydroanthracene

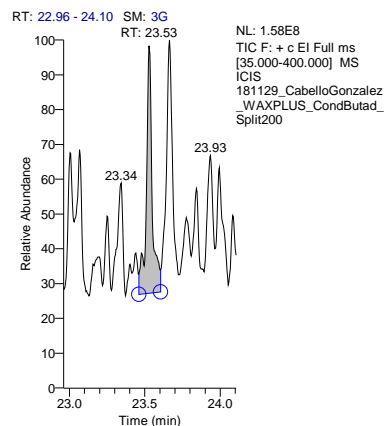
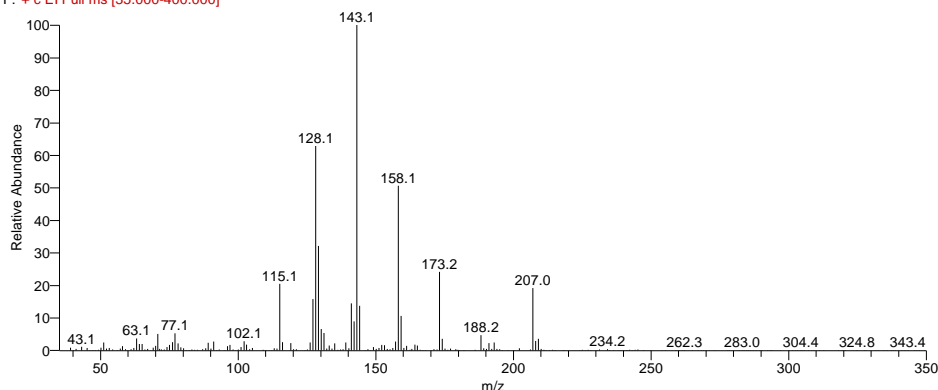


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
23.34	761	49.56	1H-Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-
23.34	727	12.70	Anthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5549 RT: 23.53 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5547-5548 5550-5550 NL: 1.92E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

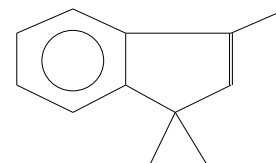
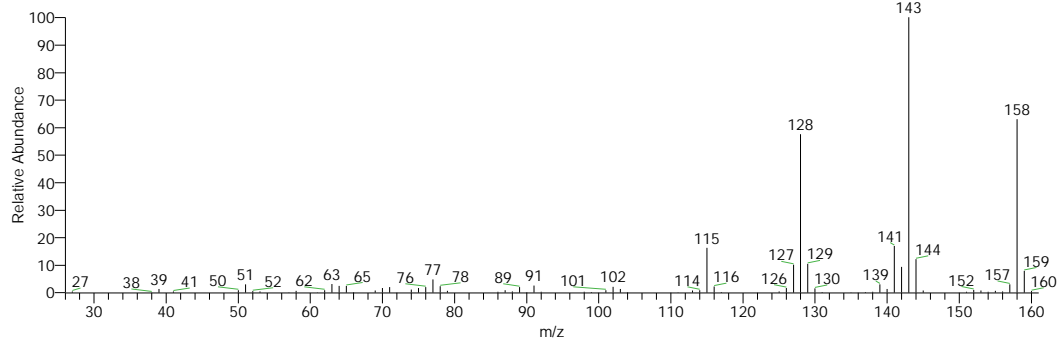
### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 768, RSI 886, mainlib, Entry# 116483, CAS# 2177-45-9, 1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-

1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-

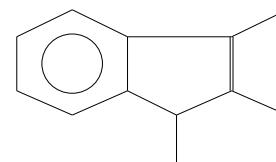
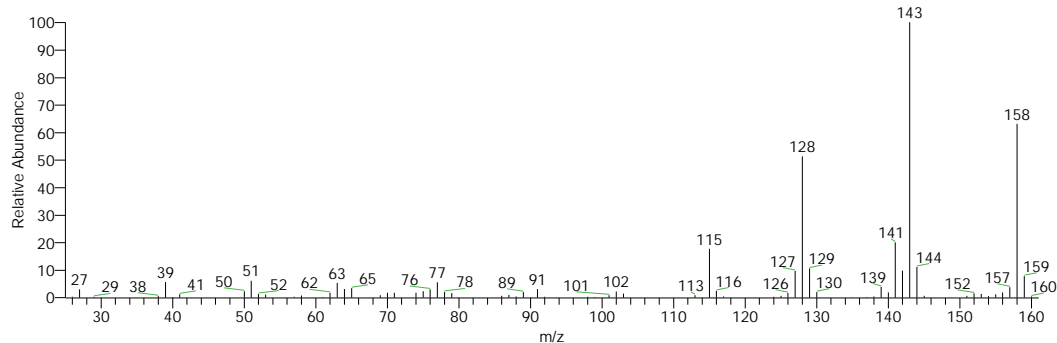
1,1,3-Trimethyl-1H-indene #



SI 759, RSI 884, replib, Entry# 21054, CAS# 4773-83-5, 1,2,3-Trimethylindene

1,2,3-Trimethylindene

1H-Indene, 1,2,3-trimethyl-

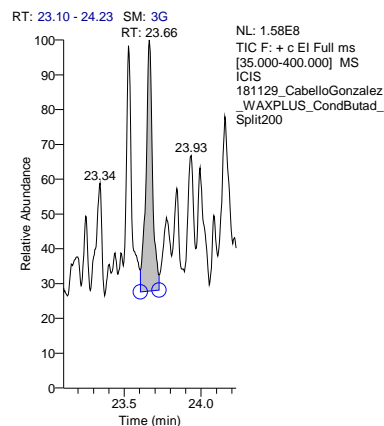
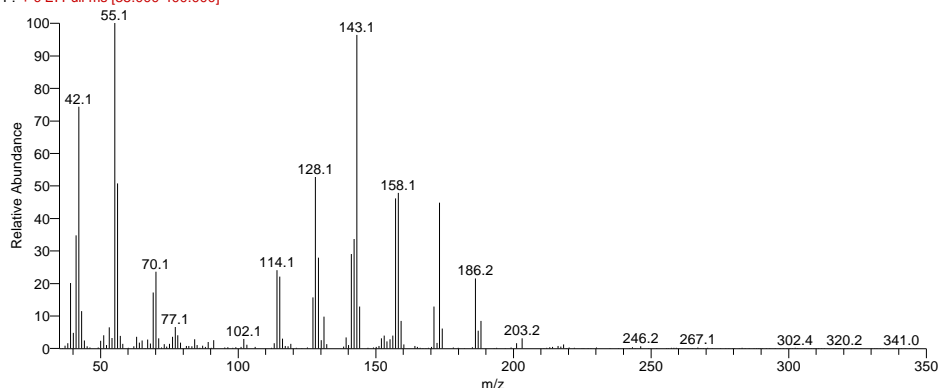


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
23.53	768	37.90	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-
23.53	759	27.51	1,2,3-Trimethylindene

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5581 RT: 23.66 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5579-5580 5582-5582 NL: 1.03E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



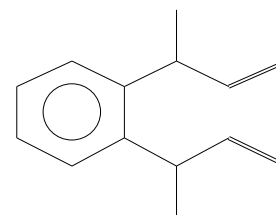
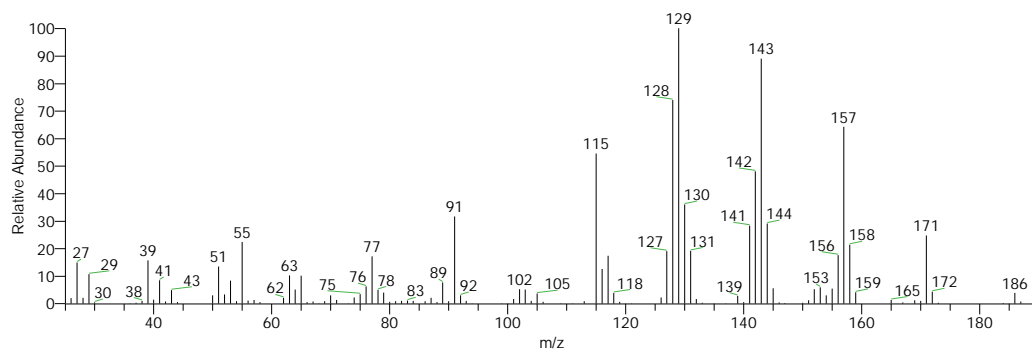
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

### Compound Structure

SI 670, RSI 700, mainlib, Entry# 101338, CAS# NA, Benzene, 1,2-bis(1-buten-3-yl)-

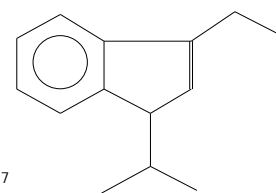
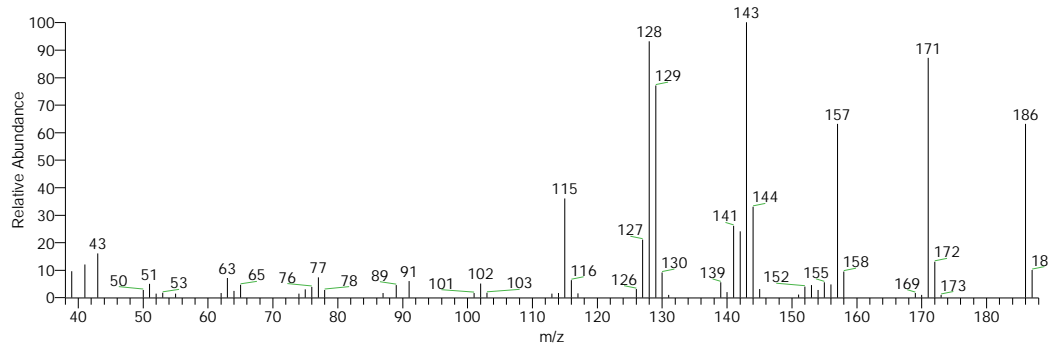
Benzene, 1,2-bis(1-buten-3-yl)-



SI 662, RSI 736, mainlib, Entry# 116330, CAS# 111400-85-2, 1H-Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-

1H-Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-

(1H)Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-

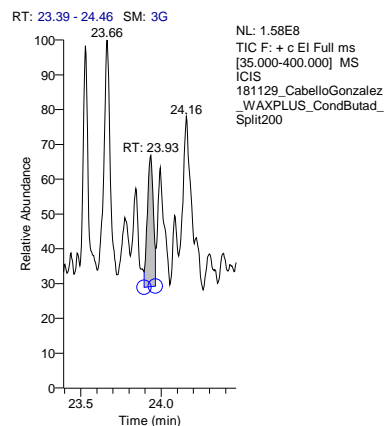
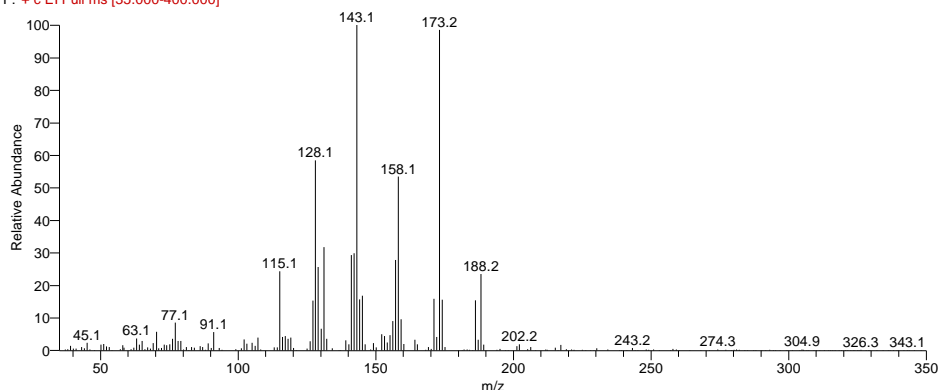


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
23.66	670	18.57	Benzene, 1,2-bis(1-buten-3-yl)-
23.66	662	13.85	1H-Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5645 RT: 23.93 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5643-5644 5646-5646 NL: 6.12E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]

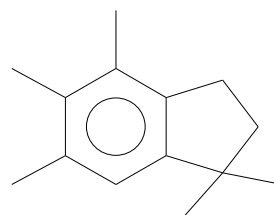
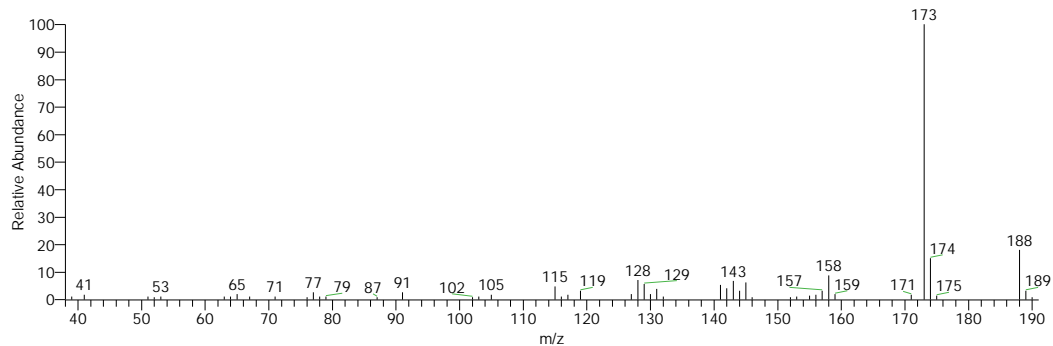


## Resultado de la Búsqueda

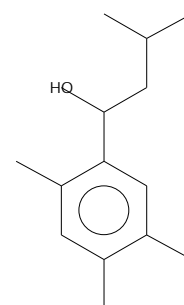
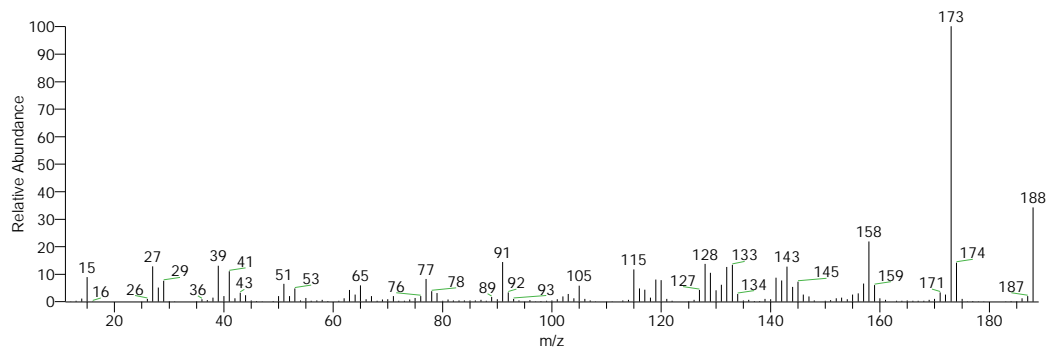
Hit Spectrum

Compound Structure

SI 732, RSI 794, mainlib, Entry# 143479, CAS# NA, 1,1,4,5,6-pentamethyl-2,3-dihydro-1H-indene



SI 728, RSI 741, mainlib, Entry# 143475, CAS# 10425-87-3, Benzyl alcohol, à-isobutyl-2,4,5-trimethyl-



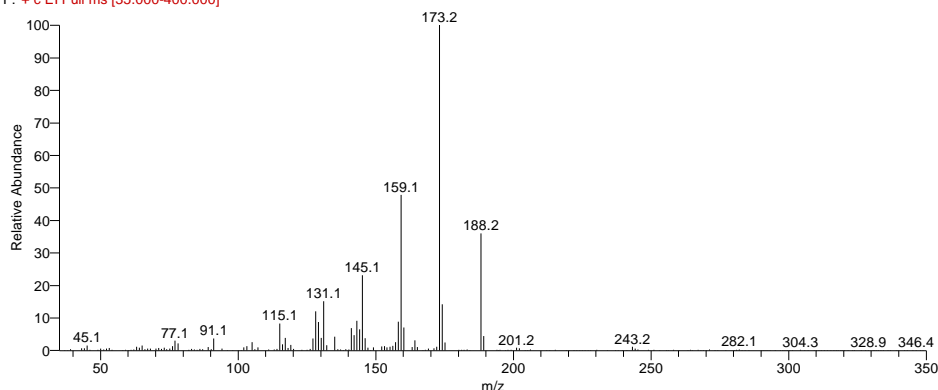
## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
23.93	732	18.48	1,1,4,5,6-pentamethyl-2,3-dihydro-1H-indene
23.93	728	15.61	Benzyl alcohol, à-isobutyl-2,4,5-trimethyl-

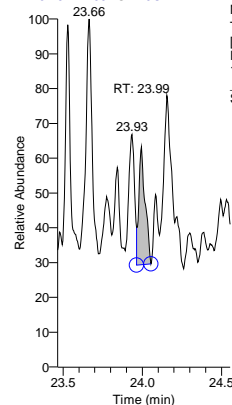


## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5659 RT: 23.99 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5657-5658 5660-5660 NL: 1.14E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 23.46 - 24.55 SM: 3G



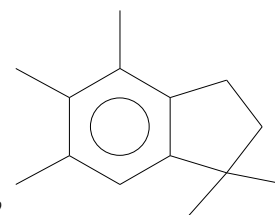
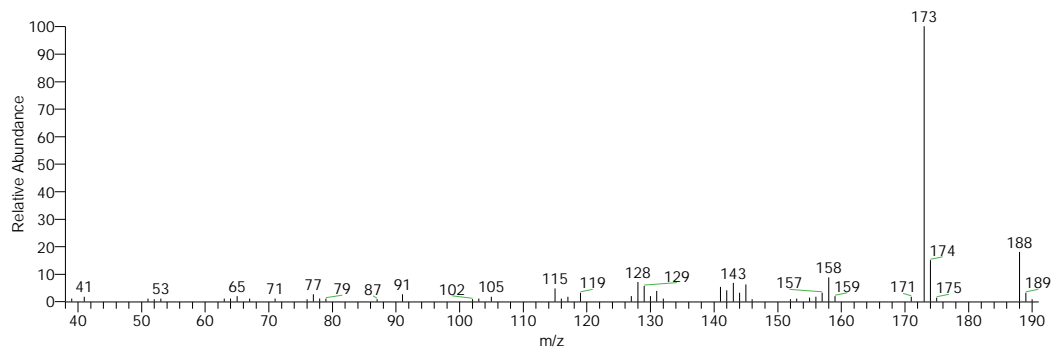
NL: 1.58E8  
 TIC F: + c EI Full ms  
 [35.000-400.000] MS  
 ICIS  
 181129\_CabelloGonzalez  
 \_WAXPLUS\_CondButad\_  
 Split200

## Resultado de la Búsqueda

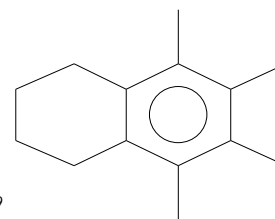
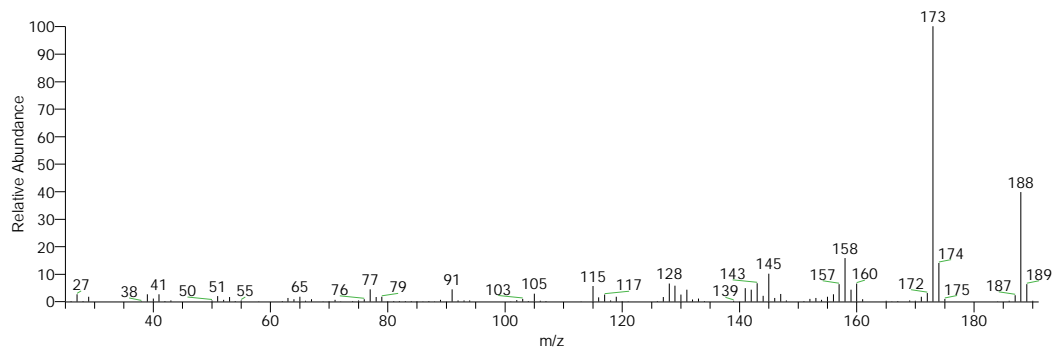
Hit Spectrum

Compound Structure

SI 809, RSI 860, mainlib, Entry# 143479, CAS# NA, 1,1,4,5,6-pentamethyl-2,3-dihydro-1H-indene



SI 796, RSI 820, mainlib, Entry# 143476, CAS# 19063-11-7, Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5,6,7,8-tetramethyl-

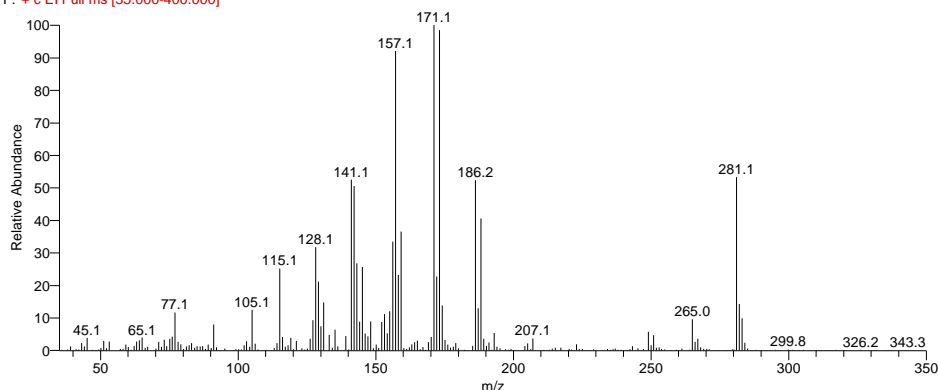


## Tabla de resultados

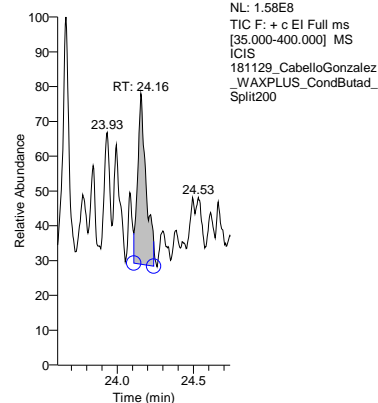
RT	SI	Probability	Compound Name
23.99	809	30.60	1,1,4,5,6-pentamethyl-2,3-dihydro-1H-indene
23.99	796	19.77	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5,6,7,8-tetramethyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5697 RT: 24.16 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5695-5696 5698-5698 NL: 5.12E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



RT: 23.61 - 24.74 SM: 3G

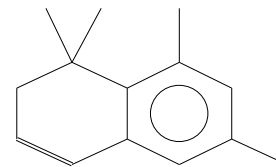
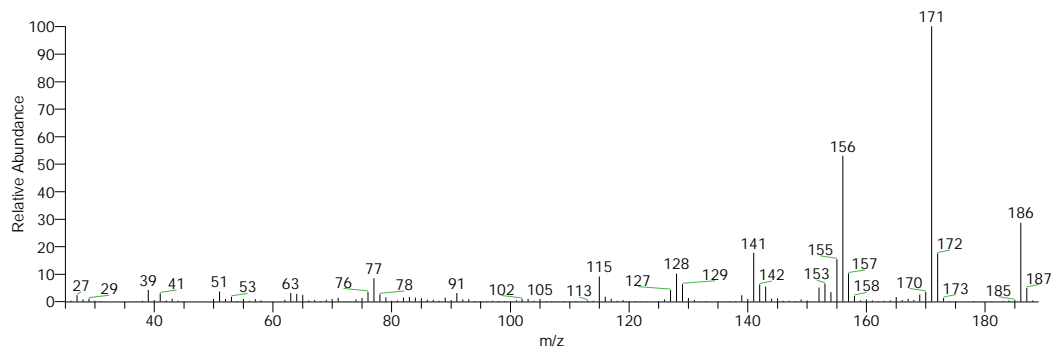


## Resultado de la Búsqueda

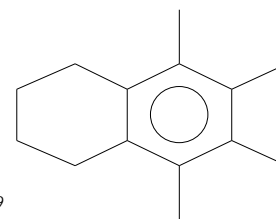
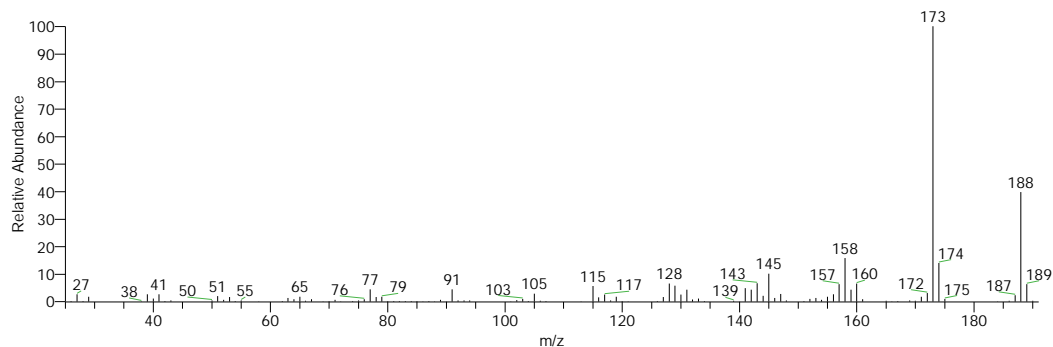
Hit Spectrum

Compound Structure

SI 604, RSI 678, mainlib, Entry# 141393, CAS# NA, 1,1,6,8-Tetramethyl-1,2-dihydro-naphthalene



SI 593, RSI 674, mainlib, Entry# 143476, CAS# 19063-11-7, Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5,6,7,8-tetramethyl-

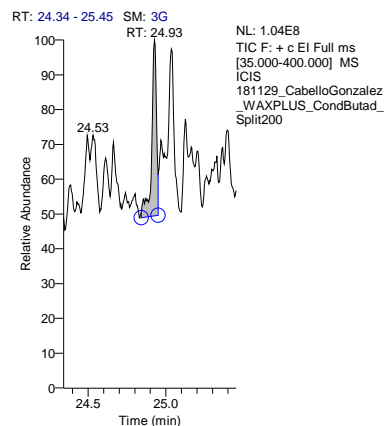
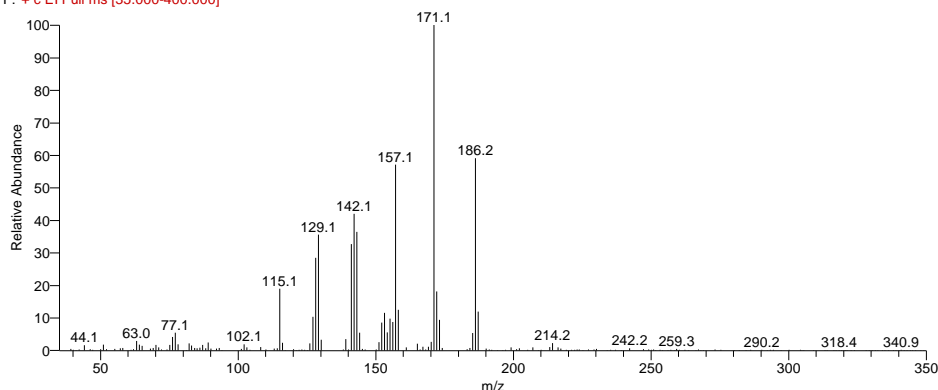


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
24.16	604	16.07	1,1,6,8-Tetramethyl-1,2-dihydro-naphthalene
24.16	593	11.02	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5,6,7,8-tetramethyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #5879 RT: 24.93 AV: 1 AV: 3 SB: 3 5877-5878 5880-5880 NL: 7.20E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

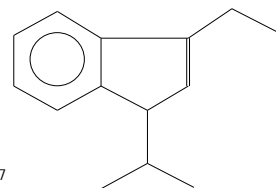
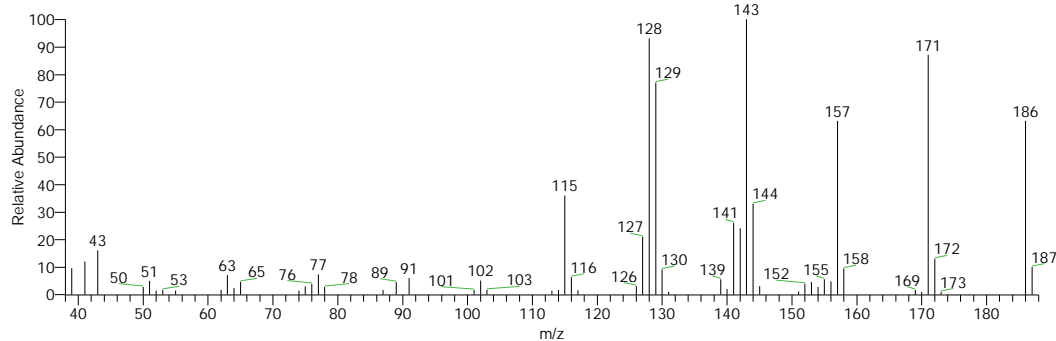
### Hit Spectrum

### Compound Structure

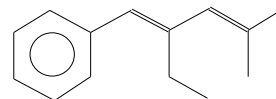
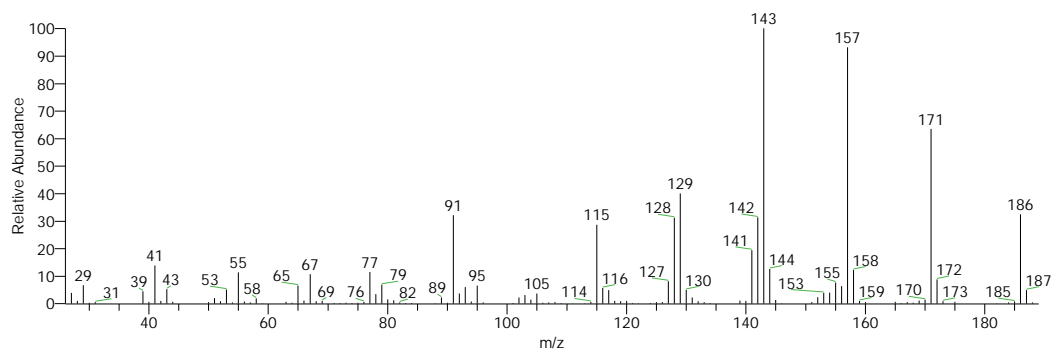
SI 795, RSI 831, mainlib, Entry# 116330, CAS# 111400-85-2, 1H-Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-

1H-Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-

(1H)Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-



SI 740, RSI 759, mainlib, Entry# 116474, CAS# 74663-67-5, Benzene, (2-ethyl-4-methyl-1,3-pentadienyl)-, (E)-

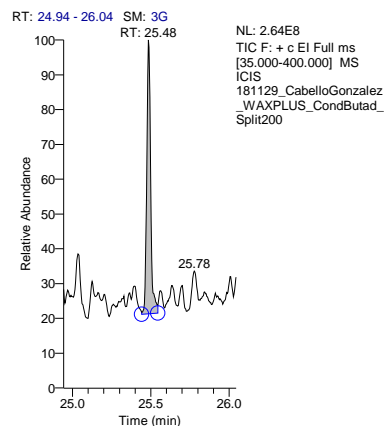
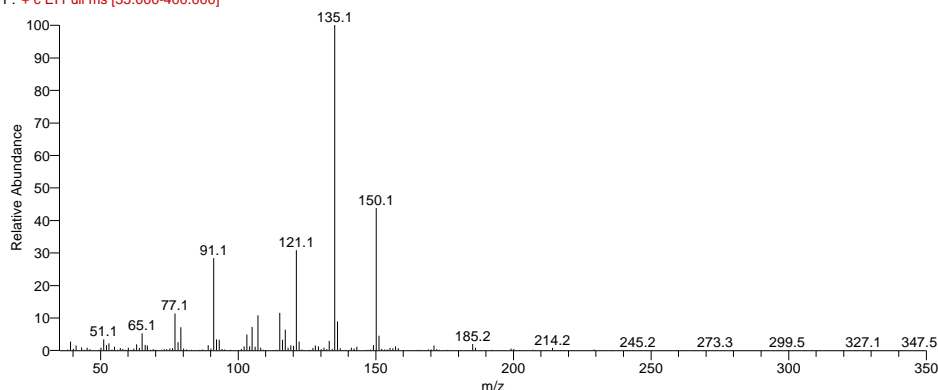


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
24.93	795	45.69	1H-Indene, 3-ethyl-1-(1-methylethyl)-
24.93	740	8.86	Benzene, (2-ethyl-4-methyl-1,3-pentadienyl)-, (E)-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #6011 RT: 25.48 AV: 1 AV: 3 SB: 3 6009-6010 6012-6012 NL: 5.28E7  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



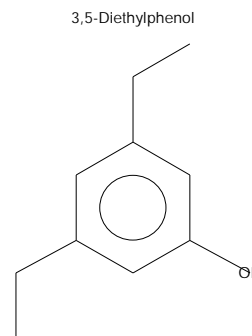
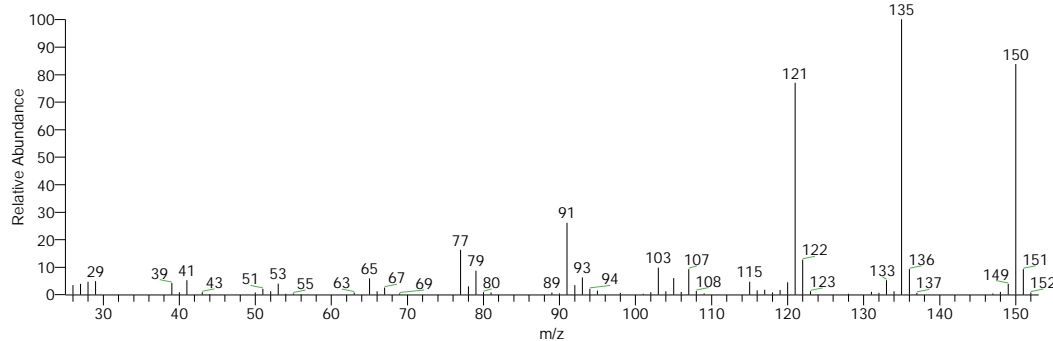
## Resultado de la Búsqueda

### Hit Spectrum

### Compound Structure

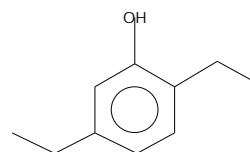
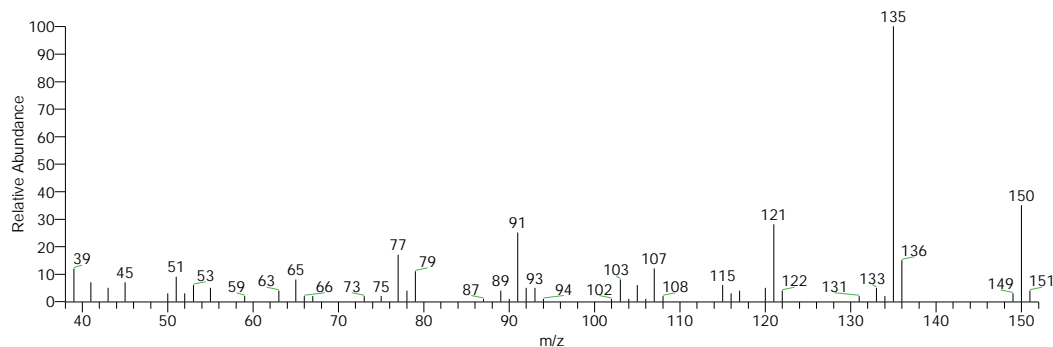
SI 851, RSI 886, mainlib, Entry# 107798, CAS# 1197-34-8, Phenol, 3,5-diethyl-

Phenol, 3,5-diethyl-



SI 838, RSI 890, mainlib, Entry# 107799, CAS# 876-20-0, 2,5-Diethylphenol

2,5-Diethylphenol

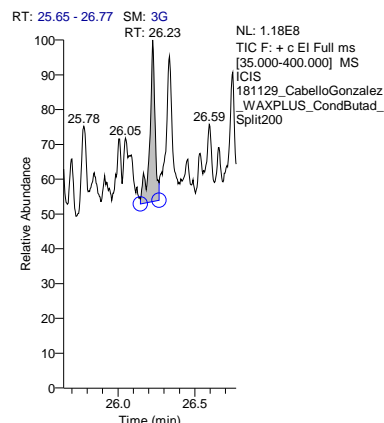
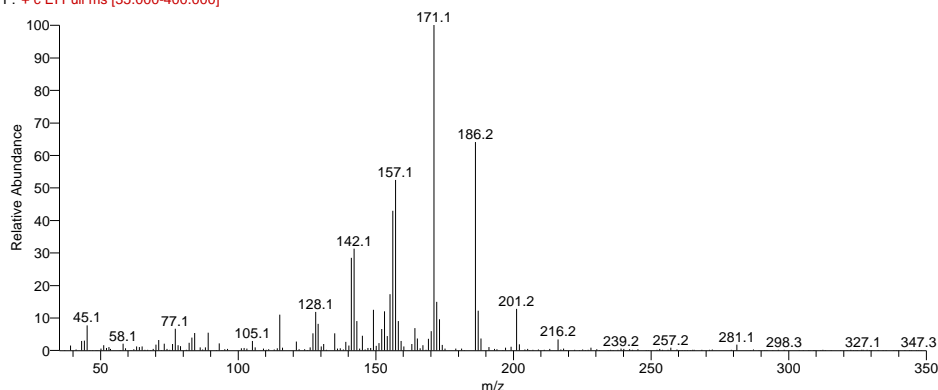


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
25.48	851	18.38	Phenol, 3,5-diethyl-
25.48	838	11.87	2,5-Diethylphenol

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #6186 RT: 26.23 AV: 1 AV: 3 SB: 3 6184-6185 6187-6187 NL: 6.94E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]

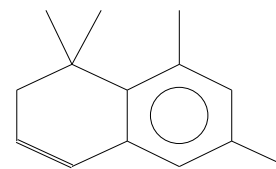
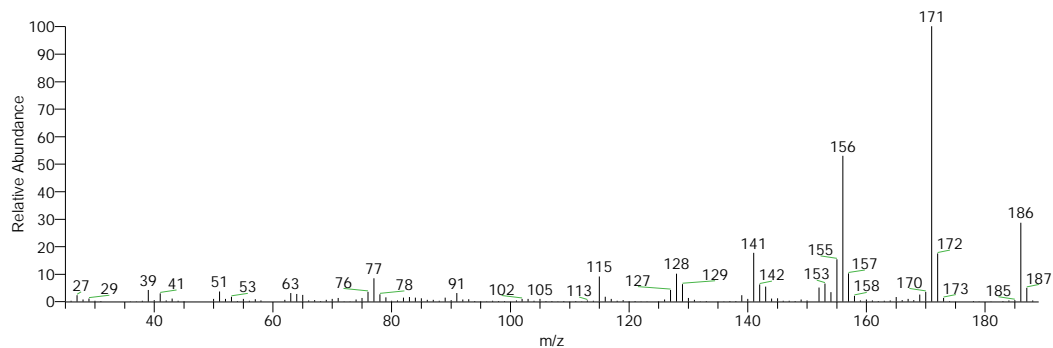


## Resultado de la Búsqueda

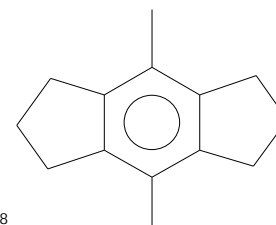
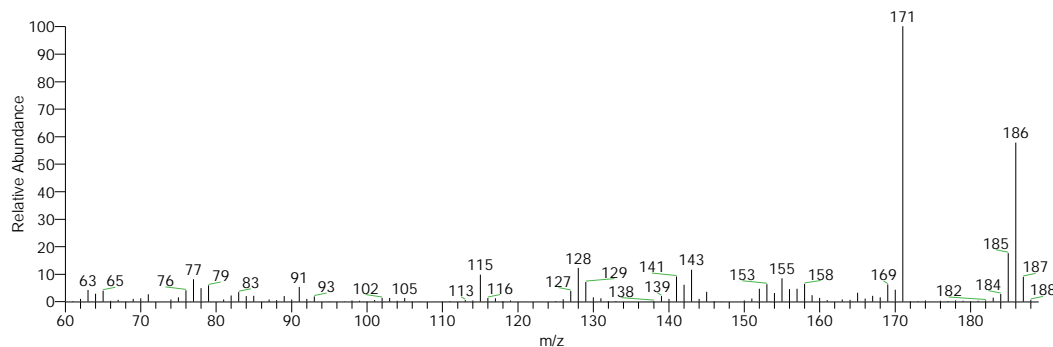
Hit Spectrum

Compound Structure

SI 745, RSI 782, mainlib, Entry# 141393, CAS# NA, 1,1,6,8-Tetramethyl-1,2-dihydro-naphthalene



SI 679, RSI 725, mainlib, Entry# 141609, CAS# 55836-31-2, s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-

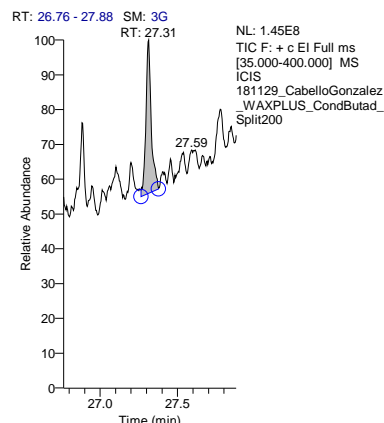
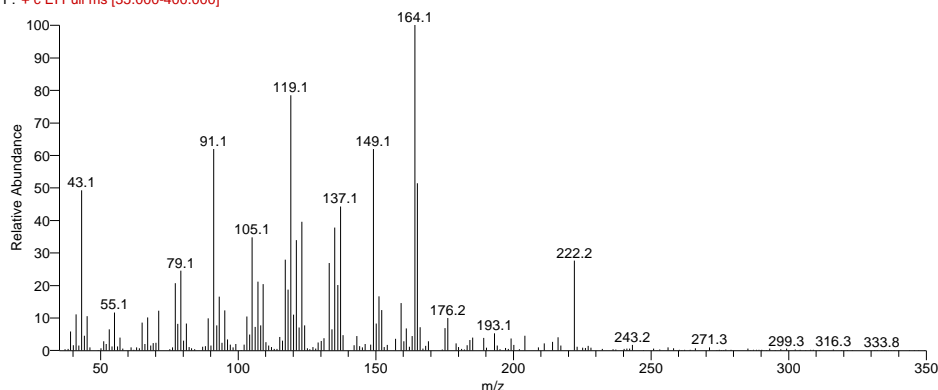


## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
26.23	745	69.82	1,1,6,8-Tetramethyl-1,2-dihydro-naphthalene
26.23	679	11.02	s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-

## Espectro Buscado

181129\_cabellogonzalez\_waxplus\_condbutad\_split200 #6443 RT: 27.31 AV: 1 AV: 3 SB: 3 6441-6442 6444-6444 NL: 4.20E6  
 F: + c EI Full ms [35.000-400.000]



## Resultado de la Búsqueda

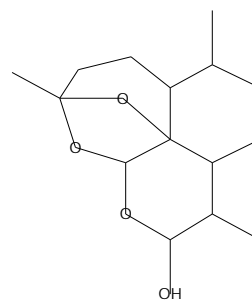
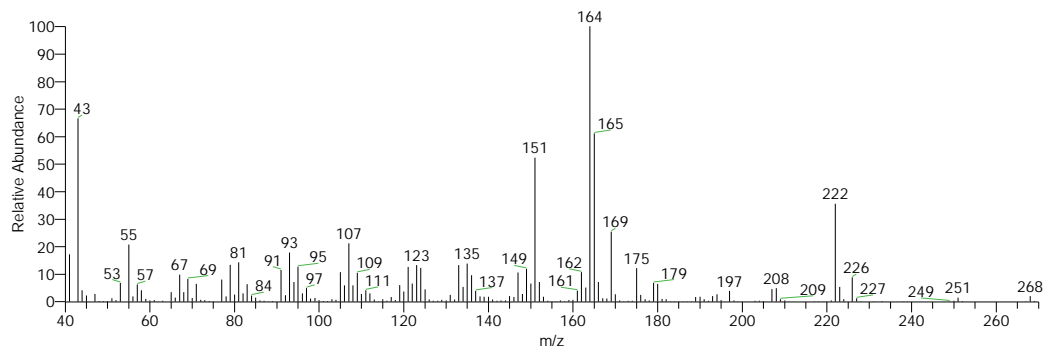
### Hit Spectrum

### Compound Structure

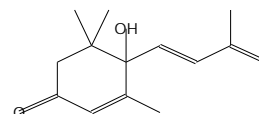
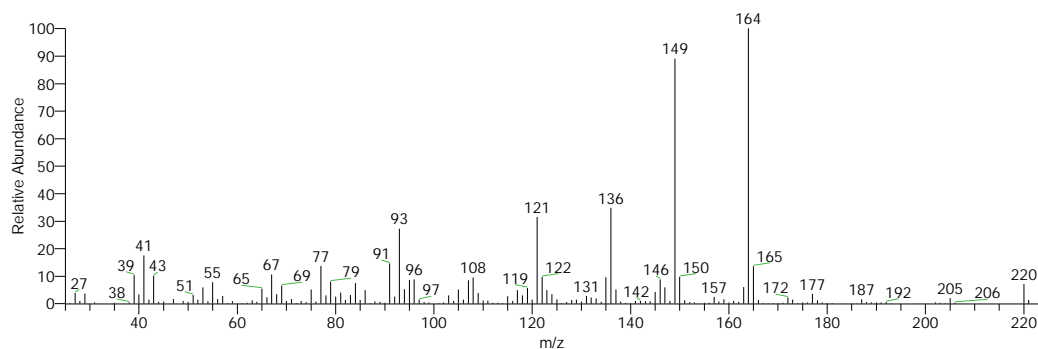
SI 646, RSI 660, replib, Entry# 23397, CAS# 72807-92-2, Dihydroartemisinin, 3-desoxy-

Dihydroartemisinin, 3-desoxy-

Deoxydihydroqinghaosu



SI 643, RSI 664, mainlib, Entry# 135670, CAS# 131883-26-6, 2-Cyclohexen-1-one, 4-hydroxy-3,5,5-trimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-, [S-(E)]-



## Tabla de resultados

RT	SI	Probability	Compound Name
27.31	646	7.79	Dihydroartemisinin, 3-desoxy-
27.31	643	6.88	2-Cyclohexen-1-one, 4-hydroxy-3,5,5-trimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-, [S-(E)]-