



# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**



## **FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA**

**OBTENCIÓN DE BIOGASOLINA A PARTIR DEL BIOETANOL  
PRODUCIDO DE LA CÁSCARA Y DEL FRUTO DEL MADURO A  
TRAVÉS DE LA FERMENTACIÓN Y TRANSFORMACIÓN EN UN  
REACTOR DE LECHO EMPACADO**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE  
MAGÍSTER EN EFICIENCIA ENERGÉTICA**

**LUIS ALEJANDRO HERNÁNDEZ TOALA**

**[luis.hernandez01@epn.edu.ec](mailto:luis.hernandez01@epn.edu.ec)**

**DIRECTOR:**

**Ing. SEBASTIÁN ANÍBAL TACO VÁSQUEZ, Ph.D.**

**[sebastian.taco@epn.edu.ec](mailto:sebastian.taco@epn.edu.ec)**

**Quito, Agosto, 2018**

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por **Luis Alejandro Hernández Toala** bajo mi supervisión.

---

**Ing. Sebastián Aníbal Taco Vásquez, Ph.D.**

**DIRECTOR DE PROYECTO**

## DECLARACIÓN

Yo, **Luis Alejandro Hernández Toala** declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo los derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

**Luis Alejandro Hernández Toala**

## DEDICATORIA

A mi esposa Evelyn, que día a día ha estado a mi lado brindándome palabras de aliento y todo su apoyo para que logre culminar este proyecto.

Para mi hijo Christopher Samuel, por ser mi luz y darme fuerzas de seguir adelante con su sonrisa y carisma, demostrarle que todo lo que se proponga se lo puede lograr con esfuerzo, dedicación, disciplina y con ganas de aprender nuevas cosas día a día.

A mis padres que con su ejemplo me han enseñado a seguir adelante, perseverar y nunca darse por vencido en las metas que nos tracemos, y a toda mi familia que directa o indirectamente me han sabido brindar su apoyo.

A todos ustedes mi más grande amor y agradecimiento.

Luis

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco primeramente a Dios, por brindarme salud y fuerza para seguir adelante día a día

A mi familia y amigos por su apoyo incondicional para culminar este trabajo final

A mi Tutor Ing. Sebastián Taco, PhD, que con sus enseñanzas, guías y paciencia se logró culminar con éxito este proyecto.

Luis

# ÍNDICE

CERTIFICACIÓN.....	i
DECLARACIÓN.....	ii
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
Objetivo general.....	1
Objetivos específicos.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
1. MARCO TEÓRICO.....	4
1.1. Biomasa Lignocelulósica.....	4
1.2. Estructura de la biomasa lignocelulósica.....	8
1.2.1. Celulosa.....	9
1.2.2. Hemicelulosa.....	11
1.2.3. Lignina.....	11
1.3. Plátano.....	12
1.3.1. Definición.....	12
1.3.2. El plátano en el Ecuador.....	12
1.3.3. Contenido Interno de un plátano en corte transversal.....	16
1.3.4. Composición físico-química del fruto del plátano (Maduro).....	17
1.3.5. Composición físico-química de la cáscara del plátano (Maduro).....	18
1.4. Tratamiento de biomasa lignocelulósica (cáscara de maduro) a bioetanol.....	19
1.4.1. Tratamiento físico.....	19

1.4.2.	Tratamientos químicos .....	21
1.4.3.	Tratamientos biológicos. ....	22
1.4.4.	Hidrólisis .....	22
1.5.	Fermentación .....	25
1.5.1.	Levaduras .....	26
1.6.	Destilación.....	31
1.6.1.	Destilación simple.....	31
1.6.2.	Diagrama de punto de ebullición.....	32
1.7.	Zeolita HZSM-5, características físicas y químicas .....	33
1.7.1.	Características Físicas .....	35
1.7.2.	Característica química.....	39
1.8.	Oligomerización de alcoholes a hidrocarburos .....	41
2.	METODOLOGÍA.....	46
2.1.	Proceso de obtención del bioetanol de la cáscara y del fruto del maduro .....	46
2.1.1.	Etapa de tratamiento. ....	46
2.1.2.	Fermentación.....	49
2.1.3.	Tamizado. ....	54
2.1.4.	Proceso de Destilación.....	55
2.1.5.	Diagrama de bloque del proceso de transformación de la materia lignocelulósica (cáscara de maduro) y fruto del maduro a bioetanol.....	58
2.2.	Transformación del bioetanol obtenido de la cáscara y del fruto del maduro a biogasolina .....	59
2.2.1.	Reactor de lecho empacado .....	59
2.3.	Definir Variables de la reacción de alcoholes a hidrocarburos (T, WHSV). ....	62
2.3.1.	Diagrama de bloque proceso de obtención de combustible a través del etanol obtenido a través del fruto del maduro. ....	65
2.4.	Octanometría .....	65
2.4.1.	Octanaje de combustibles (Octanometría) .....	65
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	68

3.1. Pruebas Experimentales.....	68
3.1.1. Etapa de obtención de bioetanol de la cáscara y del fruto del maduro. ....	68
3.1.2. Etapa de obtención de biogasolina a partir del etanol obtenido de la cáscara y del fruto del maduro. ....	76
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	82
4.1. Conclusiones.....	82
4.2. Recomendaciones.....	85
5. Bibliografía.....	86
6. Anexos.....	89
6.1. Anexo 1. Análisis de Octanaje.....	89
6.2. Anexo 2. Reductores helicoidales (ejes coaxiales) FLENDER. Moto .....	90
6.3. Anexo 3. Muestras de etanol obtenidas a diferente grado alcohólico.....	91
6.4. Anexo 4. Fisher Scientific 13-876-2 Variable-Flow Peristaltic Pump. ....	92
6.5. Anexo 5. Zeolita HZSM-5 datasheet. ....	93
6.6. Anexo 6. NTE INEN 935. Productos derivados de petróleo. Gasolina. Requisitos - Norma Técnica Ecuatoriana (INEC) .....	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la biomasa lignocelulósica. ....	5
Figura 2. Esquema general de los componentes químicos de la biomasa lignocelulósica. ....	5
Figura 3. Estructura de la cadena de celulosa. ....	9
Figura 4. Tipos de organización de las fibras de celulosa. ....	10
Figura 5. Estructura de la hemicelulosa.....	11
Figura 6. Estructura de la lignina. ....	12
Figura 7. Mapa que indica la capacidad de producción de plátano del Ecuador. ....	14
Figura 8. Participación en la superficie plantada total 2015.....	14
Figura 9. Provincia de Manabí, es la principal productora de plátano en el Ecuador. ....	15
Figura 10. Provincia de Morona Santiago, representa el segundo productor de plátano en el Ecuador.....	15
Figura 11. Contenido Interno de un plátano en corte transversal .....	16
Figura 12. Reacciones que ocurren durante la hidrólisis ácidas en biomasa lignocelulósica. ....	23
Figura 13. Esquema general del proceso de producción de etanol vía enzimática. ....	24
Figura 14. Ruta metabólica de la fermentación alcohólica.....	26
Figura 15. Ruta catabólica del piruvato obtenido mediante glicólisis (Fermentación).....	27
Figura 16. Transformación del piruvato en etanol y dióxido de carbono. ....	27
Figura 17. Vista microscópica de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> en medio YPG. ....	29
Figura 18. Montaje de destilación simple.....	32
Figura 19. Diagrama típico de puntos de ebullición a presión constante. ....	33
Figura 20. Estructura de ZSM-5. (a) Estructura de $\text{NH}_4^+\text{ZSM-5}$ . (b) Estructura de $\text{NH}_4^+\text{ZSM-5}$ . (c) Deshidratación de HZSM-5 a través de ácido de Lewis. ....	34
Figura 21. Estructura de los canales de una zeolita HZSM-5. ....	35
Figura 22. Esquema de la selectividad según los estados de transición.....	37

Figura 23. Esquema de tráfico molecular de las zeolitas. En el esquema a) Los poros son iguales dimensionalmente en las dos direcciones del espacio En el esquema b) Existen dos familias de poros diferentes donde se produce el tráfico molecular. ....	38
Figura 24. Ruta de reacción para la conversión de metanol a hidrocarburos a T=317°C (LHSV es la velocidad espacial líquida hora (HSW) y es igual al límite del campo sobre volumen catalizado.).....	43
Figura 25. Distribución de productos de carbono para diferentes alcoholes sobre HZSM-5 a WHSV = 0.37 h <sup>-1</sup> , T = 400 °C, P = 1 atm (absoluta). * = Olefinas; ** = Aromáticos. ....	45
Figura 26. Cáscara (biomasa lignocelulósica) y fruto del maduro para obtener bioetanol. ....	46
Figura 27. Molino de carne eléctrico. ....	47
Figura 28. Molienda de la cáscara de maduro a través del molino eléctrico. ....	47
Figura 29. Molienda del fruto del maduro a través del molino eléctrico.....	47
Figura 30. (a) Producto final cáscara del maduro obtenido después del proceso de molienda; (b) Producto final fruto del maduro obtenido después del proceso de molienda .....	48
Figura 31. Levadura Fresca LEVAPAN® (levadura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ), se utiliza para la fermentación de masas. En la industria licorera, es ideal para la fabricación de alcoholes.....	49
Figura 32. Pesado de las muestras tanto de la cáscara como el fruto del maduro.....	50
Figura 33. Activación de la levadura activa seca ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ) durante el transcurso de 15 min a una temperatura de 30°C.....	51
Figura 34. Mezcla de la levadura con la muestra del fruto del maduro. ....	51
Figura 35. Proceso de fermentación del fruto del maduro: (a) mezcla del fruto con la levadura; (b) y (c) sellado interno de las muestras ; (d) sellado total de las mezclas con su respectivo Airlock . ....	52
Figura 36. Proceso de fermentación de la cáscara del maduro: (a) colocación de la levadura activada en la cáscara del maduro; (b) mezcla de la levadura con la cáscara del maduro, (c) colocación de la mezcla cáscara/levadura dentro del botellón de 6 litros; (d) sellado total de las mezclas con su respectivo Airlock.....	53
Figura 37. Resultado final de la fermentación después de transcurrido un tiempo determinado. (a) Muestra de la cáscara de maduro fermentado; (b) Muestra del fruto del maduro fermentado. ....	53
Figura 38. Proceso de tamizado del fruto del maduro: (a) colocación de la muestra fermentada dentro de la centrifugadora; (b) obtención del líquido fermentado para proceder con la destilación.....	54

Figura 39. Proceso de tamizado de la cáscara del maduro: (a) colocación de la muestra fermentada dentro de la centrifugadora; (b) obtención del líquido fermentado para proceder con la destilación.....	55
Figura 40. Equipo de destilación casera que se empleó para la obtención de etanol. ....	55
Figura 41. Componentes del equipo de destilación, (a) olla de presión Umco; Sensor de temperatura; Condensador; (d) Bomba de agua. ....	56
Figura 42. Obtención del bioetanol después del proceso de destilación: (a) obtención de bioetanol de la cáscara del maduro con 10° alcohólicos; (b) obtención de etanol de la muestra del fruto del maduro con 48 ° alcohólicos. ....	57
Figura 43. Diagrama esquemático del reactor a nivel laboratorio.....	60
Figura 44. Equipo del reactor de lecho empacado.....	62
Figura 45. Esquema del interior del lecho empacado del reactor. ....	64
Figura 46. Curva de obtención del bioetanol en el lapso de 15 días de fermentación de la cáscara del maduro. ....	71
Figura 47. Curva de obtención del bioetanol en el lapso de 9 días de fermentación del fruto del maduro. ....	75

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fuentes, categorías y tipos de biomasa lignocelulósica. ....	6
Tabla 2. Estructura química de algunos materiales de biomasa lignocelulósica seleccionados. ....	8
Tabla 3. Cultivos permanentes de mayor producción de las provincias de Sucumbíos, Orellana, Napo y Pastaza con respecto a la producción anual del plátano en el Ecuador. ....	16
Tabla 4. Composición química del plátano (maduro). ....	17
Tabla 5. Composición física del plátano (maduro) ....	18
Tabla 6. Composición de la cáscara del plátano (Maduro) ....	18
Tabla 7. Requisitos esenciales y deseados de las levaduras. ....	28
Tabla 8. Características físicas de la estructura microporosa de la zeolita HZSM-5 .....	36
Tabla 9. Detalle Cristalográficos para la estructura de la zeolita HZSM-5. ....	37
Tabla 10. Distribución de productos de algunos alcoholes a $WHSV = 0.37 \text{ h}^{-1}$ , $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ : .....	44
Tabla 11. Condición de T y WHSV para la reacción de etanol sobre HZSM-5 (Diseño experimental para la obtención de gasolina). ....	63
Tabla 12. Principales Propiedades físico-químicas de los alcoholes y gasolinas .....	67
Tabla 13. Número de muestras con el peso de la cáscara de maduro a ser fermentado y el líquido obtenido después del proceso de fermentación a ser destilado. ....	68
Tabla 14. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 1 de la cáscara de maduro a los 3 días de fermentación.....	69
Tabla 15. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 2 de la cáscara de maduro a los 6 días de fermentación.....	69
Tabla 16. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 3 de la cáscara de maduro a los 9 días de fermentación.....	70
Tabla 17. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 4 de la cáscara de maduro a los 12 días de fermentación.....	70
Tabla 18. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 5 de la cáscara de maduro a los 15 días de fermentación.....	71
Tabla 19. Número de muestras con el peso del fruto de maduro a ser fermentado y el líquido obtenido después del proceso de fermentación a ser destilado. ....	73

Tabla 20. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 1 del fruto del maduro a los 3 días de fermentación .....	73
Tabla 21. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 2 del fruto del maduro a los 6 días de fermentación .....	74
Tabla 22. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 3 del fruto del maduro a los 9 días de fermentación .....	74
Tabla 23. Grado alcohólico de las muestras de etanol con su respectiva densidad. ....	76
Tabla 24. Diseño experimental para la obtención de gasolina con el etanol obtenido de la cáscara del maduro con grado alcohólico de 15. ....	76
Tabla 25. Diseño experimental para la obtención de gasolina con el etanol obtenido del fruto del maduro con grado alcohólico de 35.....	77
Tabla 26. Diseño experimental para la obtención de gasolina con el etanol obtenido del fruto del maduro con grado alcohólico de 50.....	77
Tabla 27. Análisis realizados a las muestras de gasolina. ....	78
Tabla 28. Resultados obtenidos con la muestra de etanol del fruto de maduro con grado alcohólico de 50.....	79
Tabla 29. Balance de masa del experimento del fruto del maduro correspondiente a las condiciones de $T=340^{\circ}\text{C}$ y $\text{WHSV} = 0.98\text{h}^{-1}$ .....	80

## RESUMEN

Este proyecto, describe los procesos que se implementaron para las pruebas experimentales en la obtención del etanol a partir de la cáscara y del fruto del maduro, pasando por las etapas de tratamiento, fermentación y destilación, luego se procedió a medir los diferentes grados alcohólicos que se obtuvieron de las muestras de etanol para posteriormente seleccionar las muestras de mayor grado alcohólico para que ingresen al reactor de lecho empacado para determinar que cantidad de etanol se logra oligomerizar para la obtención de gasolina, se logró determinar condiciones óptimas tanto de la temperatura ( $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) como la velocidad espacial ( $WVHS = 0.98\text{ h}^{-1}$ ), para la transformación, y oligomerización de etanol a gasolina de alto octanaje en el reactor de lecho catalítico fijo usando la zeolita HZSM-5 como catalizador, en todas las pruebas realizadas las muestras obtenidas de etanol tanto de la cáscara como del fruto se deshidrató a eteno, solo la muestra de etanol del fruto del maduro con 50 grados alcohólicos, con una velocidad espacial de  $0.98\text{ h}^{-1}$ , el eteno se oligomerizó a gasolina, el rendimiento obtenido fue aproximadamente del 14%. La caracterización de la gasolina obtenido se realizó mediante análisis normados INEN (935:2016) para gasolina comercial, en la cual se pudo determinar el número de octano, el mismo que fue de 96,5, lográndose obtener una gasolina de mayor octanaje que la de una gasolina Súper comercializada en el Ecuador.

**Palabras Claves:** Bioetanol, biocombustible, reactor de lecho empacado, zeolita, energía renovable, gasolina.

## ABSTRACT

This project, describing the processes which were implemented for the experimental tests obtaining of ethanol from the peel and fruit of the plantain, going through the stages of treatment, fermentation and distillation, then proceeded to measure the different alcohol levels that were obtained from the ethanol samples to later select the samples of higher alcoholic strength to enter the packed bed reactor to determine what amount of ethanol is achieved oligomerize to obtain gasoline, it was possible to determine optimum conditions for temperature ( $T=340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and space velocity ( $WVHS=0.98\text{ h}^{-1}$ ), for the transformation, and oligomerization of ethanol to high-octane gasoline in the bed reactor fixed catalytic using zeolite HZSM-5 as a catalyst, in all these tests performed, the samples obtained from ethanol both from the husk as of the fruit was dehydrated to ethanol, only the ethanol sample of the mature fruit with 50 alcoholic degrees, with a space velocity of  $0.98\text{ h}^{-1}$ , the ethanol was oligomerized to gasoline, the yield obtained was approximately 14%. The characterization of the gasoline obtained was carried out by INEN (935: 2016) standard analysis for commercial gasoline, which it was possible to determine the octane number, which was 96.5, achieving a gasoline with a higher octane than the gasoline of a Super marketed gasoline in Ecuador.

**Key words:** Bioethanol, biofuel, packed bed reactor, zeolite, renewable energy, fuel.

## **Objetivo general**

- Obtener biogasolina a partir del bioetanol producido de la cáscara y del fruto del maduro a través de la fermentación y transformación en un reactor de lecho empacado.

## **Objetivos específicos**

- Especificar un procedimiento para la transformación de la biomasa obtenida de la cáscara del maduro a bioetanol.
- Identificar las temperaturas y velocidades espaciales-WHSV óptimas para transformar el bioetanol a hidrocarburos de alto octanaje, en un reactor a nivel laboratorio usando la zeolita HZSM-5 como catalizador.
- Determinar el octanaje de los hidrocarburos obtenidos a diferentes condiciones de operación de reacción.

## INTRODUCCIÓN

El Ecuador es un país de naturaleza agrícola, la biomasa es uno de los recursos renovables más abundantes que existe en el país. Por lo cual se genera importantes cantidades de desechos orgánicos que constituyen biomasa residual que puede ser aprovechable con fines energéticos como son los combustibles. La materia prima que se ha transformado con éxito comercialmente a combustibles ha sido plantas de almidón (como por ejemplo: grano de maíz) y azúcares (caña de azúcar) para la producción de etanol. Esta materia prima usada es de mayor costo y está en competencia con la industria alimenticia. Por otra parte, la materia prima lignocelulósica (especies forrajeras, desechos agrícolas, etc.) es más difícil de procesar y obtener combustible, pero es más barata y abundante. (Corporación para la investigación energética en Ecuador CIE); los desechos agrícolas entran en esta categoría. La transformación de biomasa lignocelulósica a combustibles está en una fase de investigación en el mundo; sin embargo, no se ha llevado comercialmente con éxito todavía.

Hidrocarburos pueden ser producidos a partir de biomasa lignocelulósica mediante varias plataformas: enzimática con formación de azúcares, termoquímica y plataforma carboxílica. Este proyecto investiga la producción de biogasolina a partir de alcoholes producidos por el proceso enzimático. El proceso enzimático, fermenta la biomasa a etanol usando levadura como enzimas. Este bioetanol se transforma a biogasolina mediante una reacción catalítica usando un reactor de lecho empacado en hidrocarburos que es el último paso de la transformación de la biomasa a los hidrocarburos. (Sebastian Aníbal Taco Vasquez, 2013, p.66).

Aunque hay una gran cantidad de literatura sobre la producción de hidrocarburos a partir de alcoholes, muy pocos muestran un análisis del octanaje. Por el contrario, este estudio proporciona información del octanaje de la fase líquida de los productos a partir de bioetanol producida desde la biomasa.

Además el plátano es uno de los cultivos más comunes en los países que poseen climas tropicales, de todo el fruto lo único que se consume es la pulpa por lo que se genera grandes cantidades de desechos que terminan en los basureros municipales de los respectivos países (Gabriela Blasco López, 2014).

El Ecuador es considerado como el primer exportador y cuarto productor de plátano del mundo ya que se produce aproximadamente 8'278.260,65 toneladas de musáceas

cultivadas en 20 provincias del territorio continental. Un 3,50% se destina al consumo humano interno; otro 3,50% al consumo animal y el 3% para la industria. (Moreira Carrión, 2013)

La producción de Musáceas, son prácticamente exportadas, se vende aproximadamente un 8% de la producción total, sometidas a un estricto control de calidad, al no cumplir con los tiempos estipulados, no se permite que sean aprovechado en exportaciones futuras, quedándose en el campo. (Moreira Carrión, 2013)

El rechazo en las exportaciones no supera el 2% del total anual, estos excedentes se pueden aprovechar para el consumo humano, animal así también para la industria, hay un 10% de la producción, que generalmente son acumulados a la intemperie, causando problemas por su inadecuado manejo, ya que genera residuos y gases, perjudicando al ecosistema ( Monsalve, Medina y Ruiz, 2006).

Es por eso que se podría utilizar esta sobreproducción para la producción de etanol, no solo ayudaría a solucionar un problema ambiental sino que también los productores tendrían una fuente de ingresos adicional.

Las musáceas por su composición bromatológica tanto en estado verde como en maduro, pueden ser utilizadas para la obtención del alcohol etílico, por la cantidad de azúcares y almidones que posee. (Moreira Carrión, 2013)

La demanda nacional de gasolinas y el potencial de Ecuador para obtener biocombustibles a partir de la biomasa lignocelulósica (residuos de la cáscara de maduro) y del fruto del maduro, hacen propicia la implementación de tecnologías para obtención de hidrocarburos a partir de estas dos estructuras. Por lo cual, este proyecto estudiará la obtención de las mejores condiciones para transformar bioetanol en una gasolina comercial.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1. Biomasa Lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es el principal y más abundante componente de la biomasa producida por la fotosíntesis. La pared celular de las plantas está formada por lignocelulosa, la composición y porcentaje de los polímeros varían entre las especies de plantas, incluso entre la edad y la etapa de crecimiento. (Abril González, 2016)

Los materiales lignocelulósicos son la biomasa renovable más abundante con una producción anual de  $1 \times 10^{10}$  MT (Quintana Marín, 2012). La biomasa lignocelulósica es una estructura compuesta principalmente de esterres extraíbles, proteínas, carbohidratos, celulosa, hemicelulosa, lignina y material mineral. No forman parte de este grupo la biomasa constituida principalmente por almidón, proteínas y azúcares, como es el caso de los granos, cereales, mieles y otros.

La biomasa de origen lignocelulósica, es el material orgánico más abundante del planeta. Se encuentra en residuos agrícolas, industriales, forestales, pastos de crecimiento rápido, material vegetal del mar y cosechas.

Las primeras aplicaciones de la biomasa lignocelulósica, fueron como combustible, la construcción y alimento animal principalmente. Hoy en día sus aplicaciones son más extensas y son parte fundamental de muchas industrias como la de celulosa y papel, fuente de obtención de productos químicos, composites, materiales de construcción, combustibles líquidos y gaseosos y muchas más. La energía almacenada en sus componentes hace de la lignocelulosa un compuesto con un enorme potencial biotecnológico.

La ventaja que tiene la biomasa lignocelulósica es que es un material biodegradable y renovable, bajo este enfoque su utilización como combustible representa una forma sostenible y amigable con el medio ambiente.

A continuación, en la figura 1, se presenta la estructura general de la biomasa lignocelulósica

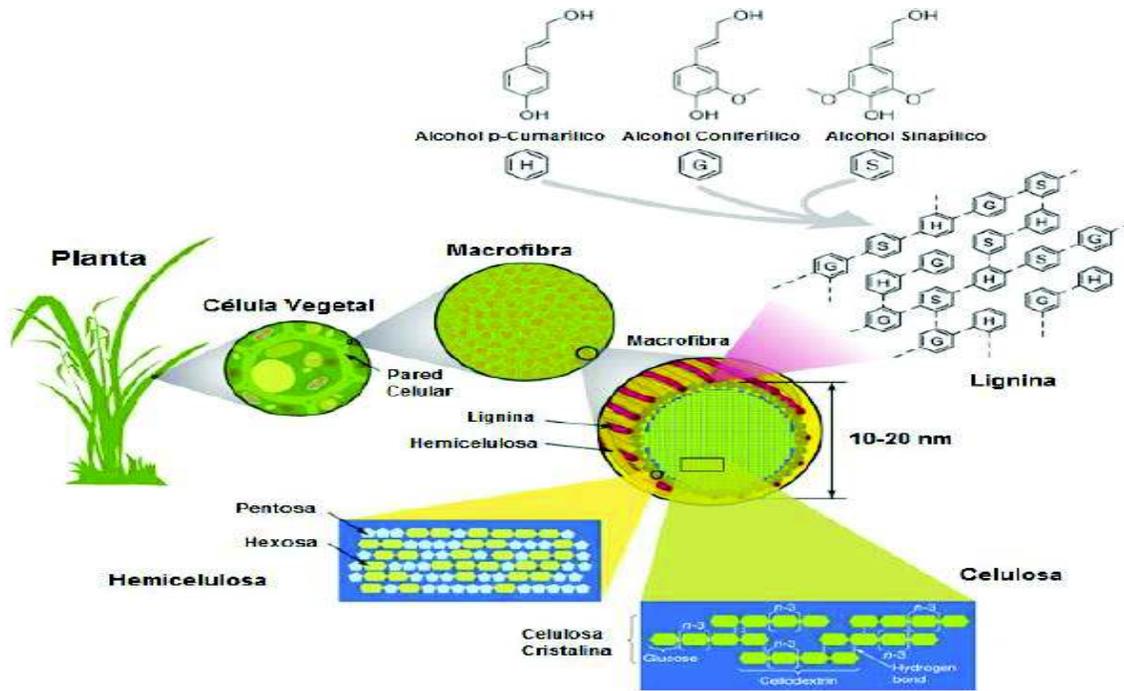


Figura 1. Estructura de la biomasa lignocelulósica.

Fuente: (Morales de la Rosa, 2015)

Las plantas están conformadas por diversas capas que se distinguen según su estructura y composición química, como se indica en la figura 2. Básicamente la celulosa forma el esqueleto de la planta, este se encuentra rodeado de otra sustancia que funciona como matriz (hemicelulosa), materiales incrustantes (lignina) y algunos componentes inorgánicos, que se transforman en cenizas después de la combustión del material.



Figura 2. Esquema general de los componentes químicos de la biomasa lignocelulósica.

Fuente: (Abril González, 2016)

En la tabla 1, se muestran las fuentes, categorías y tipos de biomasa lignocelulósica:

Tabla 1. Fuentes, categorías y tipos de biomasa lignocelulósica.

Fuentes	Categoría	Tipo de biomasa lignocelulósica
Industrias forestales	Residuos forestales	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tacones</li> <li>• Copas</li> <li>• Ramas</li> <li>• Follaje</li> <li>• Cortezas</li> </ul>
Industria de Celulosa , Papel y Tableros	Pulpas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulpas químicas</li> <li>• Pulpas mecánicas, quimimecánicas y semiquímicas</li> <li>• Pulpa para disolver y absorbente</li> </ul>
	Tableros	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tablero de fibra</li> <li>• Tableros de partículas</li> <li>• Tableros prensados</li> <li>• Tableros <b>MDF</b></li> </ul>
	Cartones y moldeados	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Caja corrugadas</li> <li>• Cartulinas</li> <li>• Cartones multicapa</li> <li>• Cartones y cartulinas estucadas</li> <li>• <b>Moldeados de celulosa</b></li> </ul>
	Papel de imprenta y escribir	
	Papeles y cartones industriales	
	Licores residuales del pulpeo y fabricación del papel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Licores negros y efluentes de blanqueo</li> <li>• Fibras de rechazo</li> <li>• Residuales de papel</li> </ul>

<p>Derivados de las producciones agrícolas y de alimentos</p>	<p>Cultivos no maderables y fibras naturales</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Algodón</li> <li>• Bambú</li> <li>• Henequén</li> <li>• Kenaf</li> <li>• Lino</li> <li>• Crotonaria</li> <li>• Abacá</li> <li>• Esparto</li> <li>• Cáñamo</li> <li>• Miscantus</li> <li>• Caña energética</li> </ul>
	<p>Residuos agrícolas de cosechas</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Paja y bagazo de caña de azúcar</li> <li>• Pulpa de café</li> <li>• Residuos de producciones frutales</li> <li>• Pajas de cosechas de cereales</li> <li>• Residuos de producción de vinos, aceites y otros productos.</li> </ul>

Fuente: (Abril & Navarro, 2012)

## 1.2. Estructura de la biomasa lignocelulósica

Como se ha explicado, la biomasa es todo material biológico derivado de los organismos vivos. En general la biomasa es relacionada con las plantas para la producción de energía, pero el significado de biomasa se puede igualmente aplicar tanto a los materiales de origen animal como de origen vegetal.

La estructura de la biomasa lignocelulósica, está constituida principalmente por:

- Celulosa
- Hemicelulosa
- Lignina

La celulosa, hemicelulosa y lignina, constituyen en general más del 75% del material vegetal, y están constituidos por polímeros orgánicos de alto peso molecular. (Abril & Navarro, 2012)

Tabla 2. Estructura química de algunos materiales de biomasa lignocelulósica seleccionados.

<b>Componente %</b>	<b>Coníferas</b>	<b>Maderas duras</b>	<b>Bagazo de caña</b>	<b>Paja de trigo</b>	<b>Paja de arroz</b>	<b>Algodón</b>
Celulosa	40 - 45	40 - 50	43 - 47	38 - 42	34 - 36	95 -99
Hemicelulosa	20 - 27	23 - 33	28 - 32	28 - 32	24 - 30	-
Lignina	25 - 30	18 - 23	20 - 22	19 - 23	22 - 23	-
Extractivos	4,0	1,5 - 2,0	2,5 - 3,0	3,0 - 5,0	2,0 - 3,0	1 - 5
Cenizas	2 - 4	1,5 - 3,5	1,5 - 2,5	4 - 6	17 - 19	-

Fuente: (Abril & Navarro, 2012)

### 1.2.1. Celulosa

La celulosa fue identificada por primera vez por el químico francés Ansel Payen en 1838 que aisló la celulosa de varias plantas y determinó su fórmula molecular ( $C_6H_{10}O_5$ ), mediante análisis elemental (Morales de la Rosa, 2015).

Desde el punto de vista actual, la celulosa es el polímero orgánico más abundante en el mundo. Se estima que representa alrededor de  $1,5 \cdot 10^{12}$  toneladas de la producción total anual de biomasa y se considera una fuente casi inagotable de materia prima para la demanda creciente de productos sostenibles con el medio ambiente (Morales de la Rosa, 2015)

La celulosa es un polímero de cadena lineal, formado por la unión de unidades anhidroglucosa, en cadenas de glucano. Las anhidroglucosas están unidas por enlaces  $\beta$ -(1,4)-glucosídicos, que se encuentra en las paredes de las células vegetales y otra clase de células y bacterias. La celulosa es un polímero recto que forma cristales naturales a través de interacciones Van Der Waals y puentes de hidrógeno entre las caras planas de múltiples cadenas de celulosa. Esta estructura macromolecular le da a la celulosa rigidez y resistencia a la hidrólisis. (Abril González, 2016)

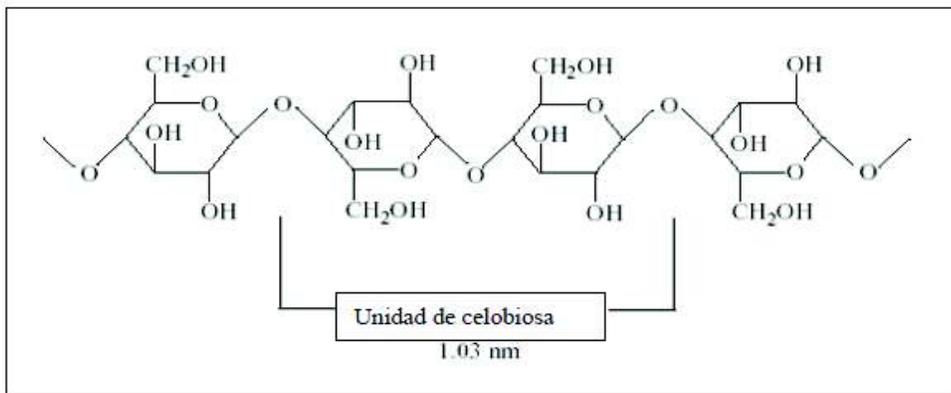


Figura 3. Estructura de la cadena de celulosa.

Fuente: (Abril González, 2016)

La estructura tridimensional formada por las moléculas de glucosa es conocida como protofibrilla, al asociarse con otras protofibrillas, forma la fibrilla de celulosa, luego estas se asocian entre ellas y forman las fibras de celulosa que se entrelazan mediante interacciones con la hemicelulosa y lignina.

En las fibras de celulosa existen regiones cristalinas, producto de la organización de los componentes moleculares de las microfibrillas ya que se encuentran muy compactas mediante puentes de hidrógeno y también existen regiones desordenadas conocidas como amorfas, las cuales son estructuras secundarias en menor proporción dentro del arreglo molecular de la celulosa, las mismas que dan forma a microporos superficiales, grandes hoyos y capilares, lo que genera una región menos compacta de la cristalina brindándoles así la capacidad de absorber moléculas de agua que brindan gran flexibilidad y cierta solubilidad. (Abril González, 2016)

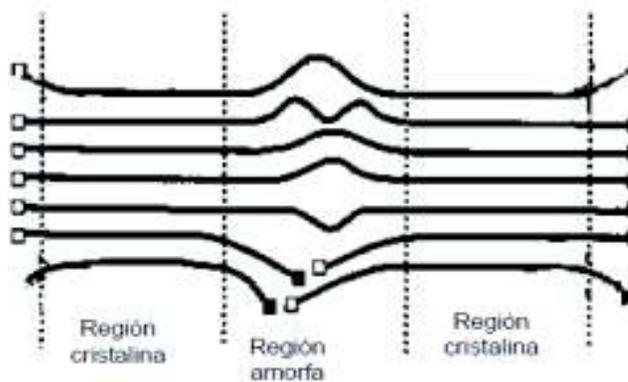


Figura 4. Tipos de organización de las fibras de celulosa.

Fuente: (Abril González, 2016)

En conclusión, se puede decir que la celulosa está muy bien protegida para el ataque por agentes químicos y biológicos. Las moléculas se encuentran solo dentro de las microfibrillas y rodeadas de una matriz de otros materiales reactivos; dos terceras partes de la celulosa están en forma cristalina y la mayoría se encuentra en la pared celular que no está expuesta a los agentes externos. Esto supone la existencia de sucesivas barreras protectoras que dificultan el acceso de agentes químicos y enzimas a las cadenas de celulosa (Manzanares P, 1994).

### 1.2.2. Hemicelulosa

Polímero altamente ramificado está compuesto principalmente de xilosa y arabinosa, con pequeñas cantidades de galactosa y glucosa presentes en las paredes de las células vegetales. Esta actúa como fracción cementante en las paredes de las células de las plantas que mantienen las microfibras cristalinas de celulosa en su lugar y es hidrolizada relativamente fácil en comparación con la celulosa, debido a su estructura amorfa altamente ramificada, es decir este polímero sirve como unión entre la celulosa y la lignina dando al complejo una estructura rígida.

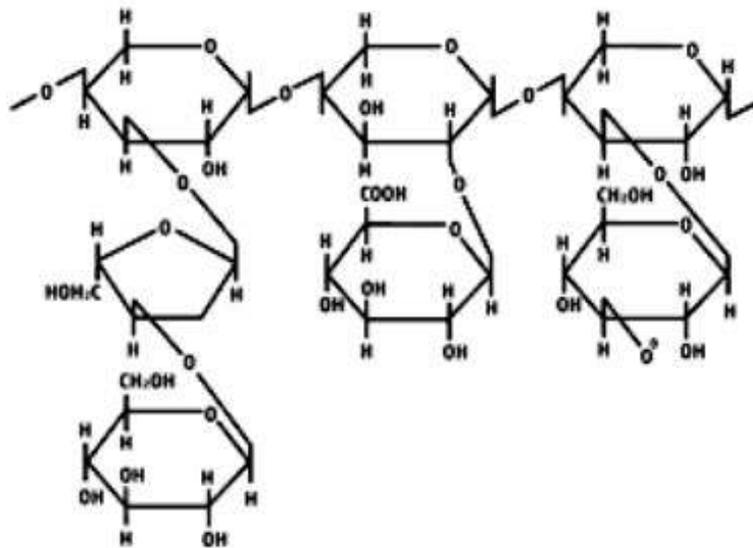


Figura 5. Estructura de la hemicelulosa.

Fuente: (Calero Silva, 2011)

### 1.2.3. Lignina

La lignina es un heteropolímero amorfo, conformado por tres diferentes tipos de unidades fenilprolicas, unidas mediante enlaces fuertes como puentes de hidrógeno. La lignina brinda un soporte estructural, rigidez, impermeabilidad y resistencia frente al ataque oxidativo y microbiológico. Es altamente resistente a la degradación química.

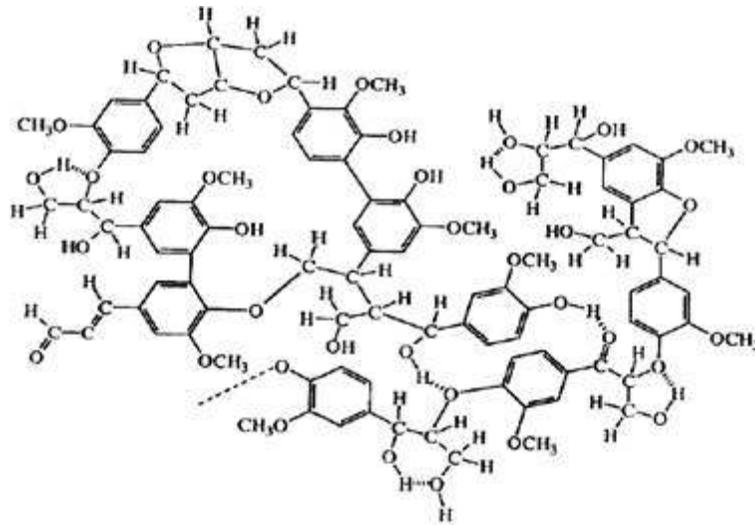


Figura 6. Estructura de la lignina.

Fuente: (Calero Silva, 2011)

## 1.3. Plátano

### 1.3.1. Definición

El plátano es una fruta nutritiva, que posee nutrientes energéticos como hidratos de carbono y los nutrimentos reguladores que se encuentran presentes en vitaminas, minerales, como el potasio, magnesio y fósforo, siendo un alimento recomendable para toda la población. (Farinango Amaya, 2014)

### 1.3.2. El plátano en el Ecuador

El plátano es uno de los cultivos más comunes en los países que poseen climas tropicales, de todo el fruto lo único que se consume es la pulpa por lo que se genera grandes cantidades de desechos que terminan en los basureros municipales de los respectivos países (Gabriela Blasco López, 2014).

El plátano es producido en más de 130 países alrededor del mundo en la India se produce más del 25% del plátano comercial pero el Ecuador es uno de los principales exportadores con un tercio del mercado global (Luz Marina Hernández, 2009).

El Ecuador es considerado como el primer exportador y cuarto productor de plátano del mundo ya que se produce aproximadamente 8'278.260,65 toneladas de musáceas cultivadas en 20 provincias del territorio continental. Un 3,50% se destina al consumo humano interno; otro 3,50% al consumo animal y el 3% para la industria. (Moreira Carrión, 2013)

La producción de Musáceas, son prácticamente exportadas, se vende aproximadamente un 8% de la producción total, sometidas a un estricto control de calidad, al no cumplir con los tiempos estipulados, no se permite que sean aprovechado en exportaciones futuras, quedándose en el campo. (Moreira Carrión, 2013)

El rechazo en las exportaciones no supera el 2% del total anual, estos excedentes se pueden aprovechar para el consumo humano , animal así también para la industria, hay un 10% de la producción, que generalmente son acumulados a la intemperie, causando problemas por su inadecuado manejo, ya que genera residuos y gases, perjudicando al ecosistema ( Monsalve, Medina y Ruiz, 2006).

Es por eso que se podría utilizar esta sobreproducción para la producción de etanol, no solo ayudaría a solucionar un problema ambiental sino que también los productores tendrían una fuente de ingresos adicional.

Las musáceas por su composición bromatológica tanto en estado verde como en maduro, pueden ser utilizadas para la obtención del alcohol etílico, por la cantidad de azúcares y almidones que posee. (Moreira Carrión, 2013)

En la siguiente figura se indica la capacidad de producción de plátano ecuatoriano por regiones:

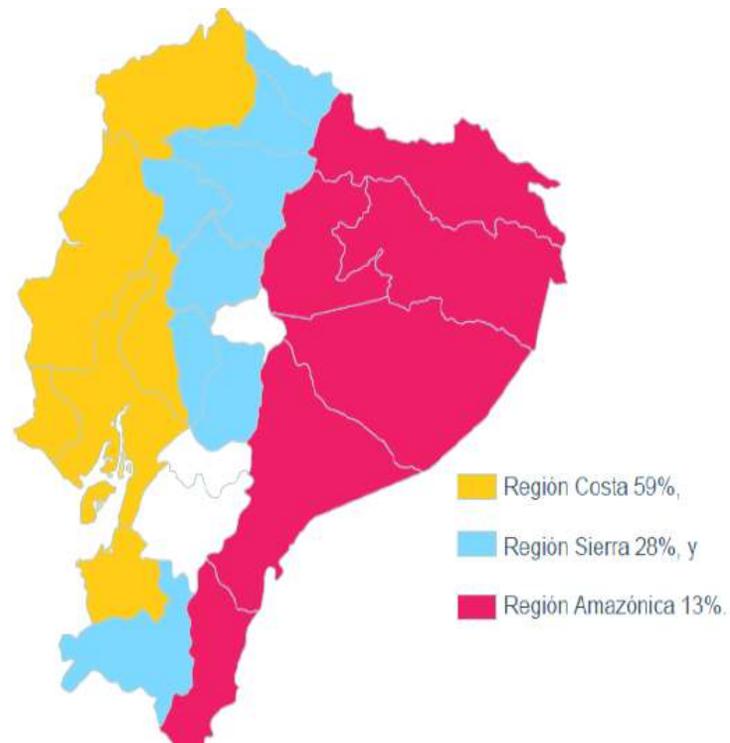


Figura 7. Mapa que indica la capacidad de producción de plátano del Ecuador.

Fuente: (PROECUADOR PLATANO 2015)

En el Ecuador el plátano representa el 7,8 % de participación de la superficie plantada total, como se indica en la siguiente figura:

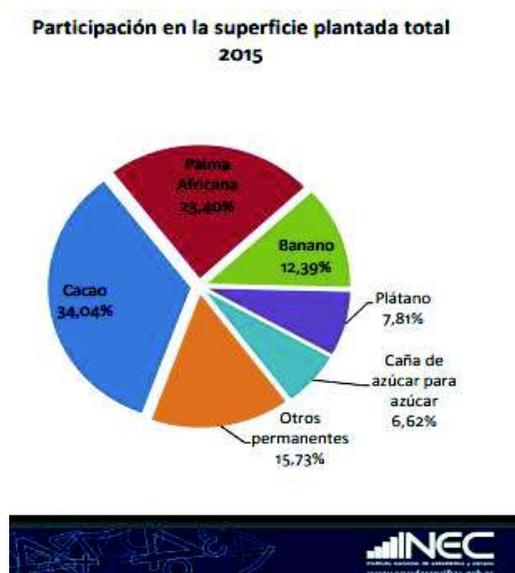


Figura 8. Participación en la superficie plantada total 2015.

Fuente: (ESPAC 2015, 2015)

La provincia de mayor producción de plátano en el Ecuador es Manabí, la producción anual de plátano en esta provincia representa el 48,50% respecto a la producción nacional de este cultivo; mientras que, la producción anual de maíz duro seco representa el 17,87 %. (ESPAC 2015, 2015)



Figura 9. Provincia de Manabí, es la principal productora de plátano en el Ecuador.

Fuente: (ESPAC 2015, 2015)

La provincia de Morona Santiago, es la segunda mayor productora de plátano en el Ecuador, su producción anual representa el 2.07% respecto a la producción nacional de este cultivo. (ESPAC 2015, 2015)

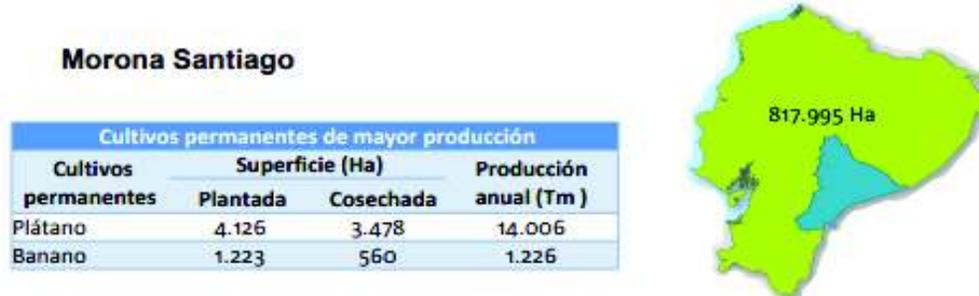


Figura 10. Provincia de Morona Santiago, representa el segundo productor de plátano en el Ecuador.

Fuente: ( ESPAC 2015, 2015)

Seguida en menor cantidad por las provincias de: Sucumbíos, Orellana, Napo, Pastaza, que tienen al plátano como un cultivo permanente de mayor producción anual, como se indica en la Tabla 3:

Tabla 3. Cultivos permanentes de mayor producción de las provincias de Sucumbios, Orellana, Napo y Pastaza con respecto a la producción anual del plátano en el Ecuador.

Sucumbios		Orellana																																									
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Cultivos permanentes de mayor producción</th> </tr> <tr> <th>Cultivos permanentes</th> <th colspan="2">Superficie (Ha)</th> <th>Producción anual (Tm)</th> </tr> <tr> <td></td> <th>Plantado</th> <th>Cosechada</th> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Papa africana</td> <td>31.648</td> <td>22.188</td> <td>175.202</td> </tr> <tr> <td>Milano</td> <td>2.970</td> <td>1.782</td> <td>9.288</td> </tr> </tbody> </table>		Cultivos permanentes de mayor producción				Cultivos permanentes	Superficie (Ha)		Producción anual (Tm)		Plantado	Cosechada		Papa africana	31.648	22.188	175.202	Milano	2.970	1.782	9.288	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Cultivos permanentes de mayor producción</th> </tr> <tr> <th>Cultivos permanentes</th> <th colspan="2">Superficie (Ha)</th> <th>Producción anual (Tm)</th> </tr> <tr> <td></td> <th>Plantado</th> <th>Cosechada</th> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Papa africana</td> <td>11.471</td> <td>9.989</td> <td>117.933</td> </tr> <tr> <td>Plátano</td> <td>1.026</td> <td>1.089</td> <td>25.990</td> </tr> </tbody> </table>		Cultivos permanentes de mayor producción				Cultivos permanentes	Superficie (Ha)		Producción anual (Tm)		Plantado	Cosechada		Papa africana	11.471	9.989	117.933	Plátano	1.026	1.089	25.990
Cultivos permanentes de mayor producción																																											
Cultivos permanentes	Superficie (Ha)		Producción anual (Tm)																																								
	Plantado	Cosechada																																									
Papa africana	31.648	22.188	175.202																																								
Milano	2.970	1.782	9.288																																								
Cultivos permanentes de mayor producción																																											
Cultivos permanentes	Superficie (Ha)		Producción anual (Tm)																																								
	Plantado	Cosechada																																									
Papa africana	11.471	9.989	117.933																																								
Plátano	1.026	1.089	25.990																																								
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Cultivos permanentes de mayor producción</th> </tr> <tr> <th>Cultivos permanentes</th> <th colspan="2">Superficie (Ha)</th> <th>Producción anual (Tm)</th> </tr> <tr> <td></td> <th>Plantado</th> <th>Cosechada</th> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Plátano</td> <td>1.058</td> <td>1.065</td> <td>21.034</td> </tr> <tr> <td>Cacao</td> <td>1.814</td> <td>1.076</td> <td>1.753</td> </tr> </tbody> </table>		Cultivos permanentes de mayor producción				Cultivos permanentes	Superficie (Ha)		Producción anual (Tm)		Plantado	Cosechada		Plátano	1.058	1.065	21.034	Cacao	1.814	1.076	1.753	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Cultivos permanentes de mayor producción</th> </tr> <tr> <th>Cultivos permanentes</th> <th colspan="2">Superficie (Ha)</th> <th>Producción anual (Tm)</th> </tr> <tr> <td></td> <th>Plantado</th> <th>Cosechada</th> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Plátano</td> <td>578</td> <td>394</td> <td>4.058</td> </tr> <tr> <td>Cacao</td> <td>417</td> <td>216</td> <td>28</td> </tr> </tbody> </table>		Cultivos permanentes de mayor producción				Cultivos permanentes	Superficie (Ha)		Producción anual (Tm)		Plantado	Cosechada		Plátano	578	394	4.058	Cacao	417	216	28
Cultivos permanentes de mayor producción																																											
Cultivos permanentes	Superficie (Ha)		Producción anual (Tm)																																								
	Plantado	Cosechada																																									
Plátano	1.058	1.065	21.034																																								
Cacao	1.814	1.076	1.753																																								
Cultivos permanentes de mayor producción																																											
Cultivos permanentes	Superficie (Ha)		Producción anual (Tm)																																								
	Plantado	Cosechada																																									
Plátano	578	394	4.058																																								
Cacao	417	216	28																																								

Fuente: (ESPAC 2015, 2015)

### 1.3.3. Contenido Interno de un plátano en corte transversal

Es una fruta tropical que la convierte en un alimento indispensable en cualquier dieta y está compuesto de las siguientes partes:

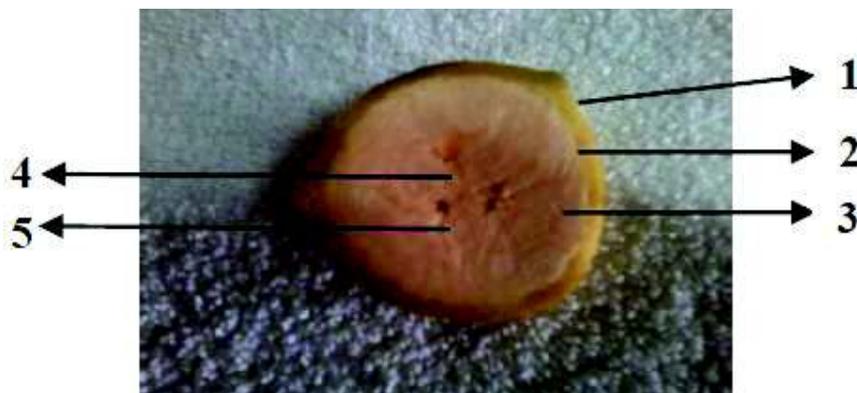


Figura 11. Contenido Interno de un plátano en corte transversal

Fuente: (Farinango Amaya, 2014)

1. Concha o cáscara (pericarpio)
2. Pedúnculo

3. Tejido fotosintético
4. Tubos de látex
5. (Parte central) centro con semillas

(Farinango Amaya, 2014)

#### 1.3.4. Composición físico-química del fruto del plátano (Maduro)

En la Tabla 4, se indican la composición química del plátano:

Tabla 4. Composición química del plátano (maduro).

Componentes	Plátano verde (%)	Plátano maduro (%)
Humedad	66,00	69,00
Almidón	23,31	3,40
Celulosa	4,20	1,33
Sacarosa	9,36	66,00
Glucosa	2,05	20,00
Dextrinas	1,10	1,01
Gomas	0,30	5,70
Proteína	1,20	2,00
Fibra cruda	0,50	0,50
Grasa	0,30	0,20
Fructuosa		14,00
Cenizas	0,80	0,80
Taninos	0,03	

Fuente: (Farinango Amaya, 2014)

Los bananos verdes contienen del 20 – 22% de la materia seca, principalmente en forma de almidón. Cuando estas maduran el almidón se convierte en azúcares simples como: sacarosa, fructuosa y glucosa. Los azúcares presentes en la pulpa de banano maduro, son fácilmente asimilables. Los principales son sacarosa (66%), glucosa (20%) y fructuosa (14%) (Moreira Carrión, 2013)

En la Tabla 5, se indican la composición física del fruto del plátano (maduro):

Tabla 5. Composición física del plátano (maduro).

Tipo	Variedad	Peso	Longitud	Diámetro	Cáscara
Plátano	Musa	(g)	(cm)	(cm)	(%)
	AAB	215±57,9	21,3±2,9	4,1±0,4	36,4±1,8

Fuente: (Farinango Amaya, 2014)

### 1.3.5. Composición físico-química de la cáscara del plátano (Maduro)

En la Tabla 6, se indica la composición físico - química de la cáscara de maduro:

Tabla 6. Composición de la cáscara del plátano (Maduro).

Nutriente	Porcentaje	Producto utilizable
Glucosa	3.2%	
Sacarosa	7.8%	
Fructuosa	2.7%	
Lignina	60%	
Celulosa	25%	B-D glucosa
Hemicelulosa	15%	xilosa, arabinosa, galactosa, manosa, glucosa ácido glucurónico)
Pectina		

Fuente: (Moreira Carrión, 2013)

La cáscara de banano maduro contiene aproximadamente 2,7% de fructosa, 3,2% de glucosa y 7,8% de sacarosa en base seca (Zuñiga, 1993) . La fibra cruda en la cáscara de

banano maduro contiene 60% de lignina, 25% de celulosa y 15% de hemicelulosa. (Sibaja, 1994)

#### **1.4. Tratamiento de biomasa lignocelulósica (cáscara de maduro) a bioetanol.**

Los objetivos del proceso de tratamiento son principalmente reducir la cristalinidad de la celulosa y aumentar la porosidad de los materiales lignocelulósicos, además de tratar de eliminar la lignina y la hemicelulosa

Para realizar la conversión de materias lignocelulósicas se requiere de 4 etapas principales: reducción de tamaño de la biomasa, tratamientos, hidrólisis y conversión a productos finales como los biocombustibles.

Los tratamientos se pueden dividir en 3 categorías: físicos, químicos y biológicos. A continuación se pasara a explicar los diferentes tipos de tratamientos para la conversión de biomasa a combustible y productos químicos.

##### **1.4.1. Tratamiento físico.**

Dentro de esta categoría se puede citar la fragmentación mecánica, pirólisis, explosión de vapor, explosión con amoníaco y explosión con CO<sub>2</sub>

###### **1.4.1.1. Fragmentación mecánica**

El tratamiento mecánico consiste en reducir el tamaño de la biomasa lignocelulósica. Los métodos que se puede emplear para reducir la biomasa lignocelulósica son: la molienda, la irradiación y la extrusión en donde calientan, mezclan y cortan el material provocando cambios físicos y químicos en el material lignocelulósicos. Todos ellos mejoran el resultado obtenido en la hidrólisis no solo por la reducción de tamaño de partículas sino también porque mejora las características de transferencia de masa.

Este tratamiento reduce el grado de cristalización de la celulosa, aumenta la superficie y la densidad aparente. El principal inconveniente de este tratamiento es su elevado consumo energético, lo que depende del tamaño final de la partícula y del tipo de material.

#### **1.4.1.2. Pirólisis**

Este tratamiento consiste en eliminar el aire y tener temperaturas superiores a los 300° C. En la etapa de calentamiento de la biomasa se forman gases, líquidos y residuos calcinados dependiendo el sistema de pirólisis que se emplee. La Hemicelulosa se descompone entre 250 y 400°C, la celulosa en temperaturas más altas entre 310-430°C y la lignina se descompone entre 300-350°C. (Morales de la Rosa, 2015)

#### **1.4.1.3. Explosión de vapor**

El material lignocelulósico se somete a temperaturas de 190-230°C, mediante la inyección directa de vapor saturado entre 1 y 10 minutos. Posteriormente se produce una rápida despresurización que provoca fuerza de cizalladura. Se produce alteraciones físicas, como la rotura de las fibras, y químicas como la rotura de los enlaces. Durante el tratamiento se destruye parcialmente los enlaces lignina-carbohidrato y se hace que la celulosa sea más accesible a la hidrólisis enzimática. La hemicelulosa se degrada parcialmente, dependiendo de las condiciones de tratamiento, y la lignina queda prácticamente inalterada. Este tratamiento es más útil en maderas duras con un menor contenido en lignina. (Rodríguez Valiente, 2016) .

Es decir, este método somete a la biomasa lignocelulósica a altas temperaturas y presiones y posteriormente realiza una descompresión rápida, provocando que los tejidos celulares exploten y separe a sus componentes, lo que facilita la posterior hidrólisis. La principal desventaja de este tratamiento es la formación de inhibidores de la fermentación (Abril & Navarro, 2012)

#### **1.4.1.4. Explosión de fibra de amoniaco**

En este tratamiento la biomasa lignocelulósica se somete al ataque de amoniaco líquido a altas temperaturas y presión y posteriormente se realiza una descompresión rápida, semejante a la explosión con vapor, provocando una rápida sacarificación del material lignocelulósico. Este proceso no genera inhibidores de la fermentación, ni requiere partículas de pequeño tamaño para el proceso, además de poder reciclar y reutilizar el amoniaco por su volatilidad .El amoniaco rompe la cristalinidad de la celulosa (Abril & Navarro, 2012)

#### **1.4.1.5. Explosión con CO<sub>2</sub>**

Es un tratamiento similar al de explosión con vapor y explosión de fibra de amoniaco. Se utiliza esta metodología con CO<sub>2</sub> supercrítico porque requiere de menor temperatura y un gasto menor que con la explosión de amoniaco. Esta temperatura más baja impide que se produzca la descomposición de monosacáridos. (Morales de la Rosa, 2015)

#### **1.4.2. Tratamientos químicos**

Dentro de esta categoría se pueden citar la ozonólisis, hidrólisis ácida e hidrólisis alcalina.

##### **1.4.2.1. Tratamiento con ozono (ozonólisis)**

Este proceso se enfoca principalmente a la degradación de la lignina ya que la hemicelulosa es poco atacada y la celulosa apenas se ve afectada (Rodríguez Valiente, 2016). Este tratamiento tiene la ventaja de realizarse a temperatura y presión atmosférica y no genera inhibidores (Abril & Navarro, 2012). El inconveniente principal de la ozonólisis es que se requiere una gran cantidad de ozono y hace que el proceso sea caro (Morales de la Rosa, 2015).

##### **1.4.2.2. Hidrólisis ácida**

La hidrólisis ácida tiene como objetivo mejorar la obtención de azúcares fermentables. De este proceso se obtiene una fracción líquida, rica en azúcares fermentables y una fracción sólida compuesta principalmente de celulosa y lignina. El tratamiento ácido es eficiente en la disolución de la hemicelulosa pero no es efectivo para la eliminación de la lignina.

Para la hidrólisis ácida, se empleen ácidos sulfúrico y clorhídrico concentrados, con la desventaja de ser tóxico y corrosivos. Además deben recuperarse para hacer el proceso económicamente viable (Abril & Navarro, 2012).

Para realizar la hidrólisis ácida se emplea altas temperaturas (>160 °C) procesos continuos y bajos contenidos sólidos (5-10%) y bajas temperaturas (<160 °C), de forma discontinua y altos contenidos de sólidos (10-40%) (Abril & Navarro, 2012).

##### **1.4.2.3. Hidrólisis alcalina**

El tratamiento alcalino es capaz de separar tanto la hemicelulosa como la lignina, sin tener grandes efectos sobre los demás componentes (Morales de la Rosa, 2015).

El tratamiento con hidróxido de sodio (NaOH) diluido produce un hinchamiento de la biomasa, lo que conduce a un aumento del área superficial interna, un descenso de la cristalinidad, una separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos y una rotura de la estructura de la lignina (Rodríguez Valiente, 2016), este tratamiento depende de la cantidad de lignina que contenga la biomasa lignocelulósica, ya que a mayor lignina (>26%), la efectividad disminuye.

### **1.4.3. Tratamientos biológicos.**

Este tratamiento emplea diferentes tipos de hongos y bacterias para reducir la cristalinidad de la biomasa lignocelulósica y facilitar los procesos de conversión a productos finales para biocombustibles.

Este tratamiento consiste en someter el material lignocelulósico a la acción de determinados microorganismos. El objetivo es conseguir la degradación de la lignina y hemicelulosa, haciéndolas más accesibles al ataque enzimático. Las ventajas del tratamiento biológico son las bajas necesidades energéticas y las suaves condiciones ambientales en las que se produce el proceso. (Rodríguez Valiente, 2016).

Los microorganismos más utilizados son los hongos, que según su mecanismo de degradación de la biomasa puede identificar como, hongos de producción blanca, parda o blanda. Los dos últimos tienen comprobada acción en la celulosa; sin embargo solo los hongos de producción blanca tiene capacidad de degradar la lignina (Morales de la Rosa, 2015).

### **1.4.4. Hidrólisis**

La hidrólisis casi siempre se aplica a la biomasa lignocelulósica como un complemento para los tratamientos anteriormente mencionados. Para facilitar el rompimiento de los carbohidratos complejos en azúcares simples, con el propósito de facilitar la accesibilidad de los microorganismos en la fase de fermentación. Existen varios métodos unos más y otros menos estudiados, aquí se tratara de describir brevemente la hidrólisis ácida y enzimática, dos de los métodos más empleados para el tratamiento de la biomasa lignocelulósica.

### 1.4.4.1. Hidrólisis ácida

Proceso químico que emplea catalizadores ácidos para transformar las cadenas de polisacáridos que contiene la biomasa (hemicelulosa y celulosa) en sus monómeros elementales. (Rodríguez Valiente, 2016). Este tipo de hidrólisis utiliza diferentes tipos de ácidos: sulfuroso, clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico y fórmico, siendo los más empleados los ácidos clorhídrico y sulfúrico. La hidrólisis ácida se puede dividir en dos grupos: los que emplean ácido concentrados y trabajan a bajas temperaturas (170-190 °C) y que requieren un mayor tiempo de operación y los que utilizan ácidos diluidos a temperaturas más altas (190-240°C) y tiempo de reacción entre 6-12 segundos. (Rodríguez Valiente, 2016)

En la figura 12, se muestra las diferentes reacciones que se producen durante la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica y que da lugar a compuestos inhibidores de la fermentación como el ácido acético, furfural, ácido fórmico o ácido levulínico.

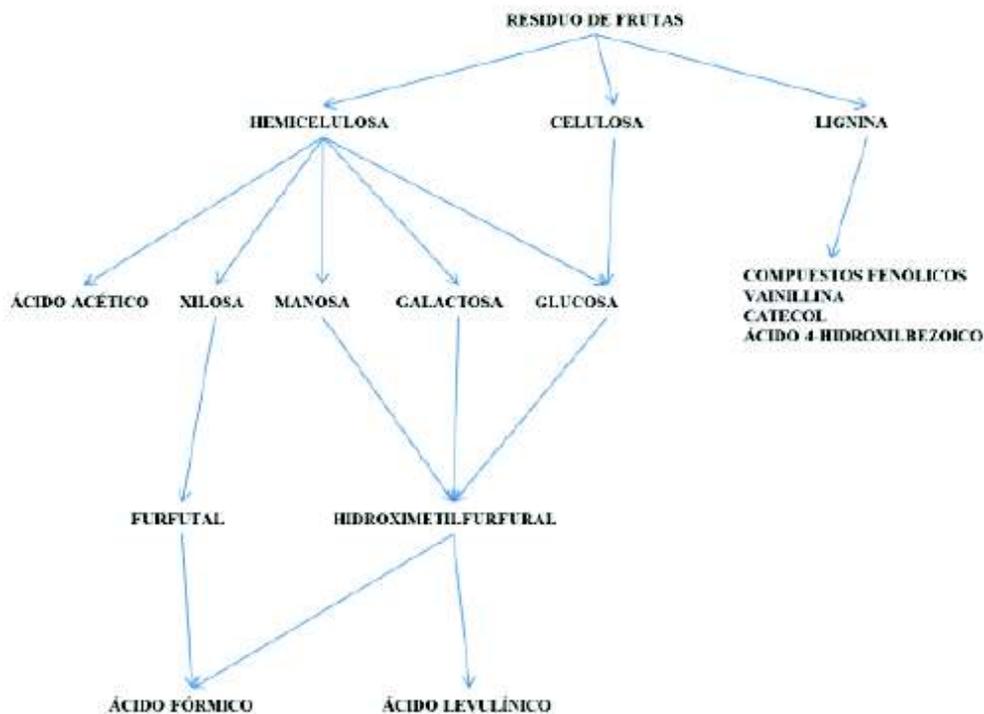


Figura 12. Reacciones que ocurren durante la hidrólisis ácidas en biomasa lignocelulósica.

Fuente: (Rodríguez Valiente, 2016)

La principal ventaja es este tipo de hidrólisis es el bajo tiempo de reacción, y el principal inconveniente es la formación de subproductos que resulta en una degradación excesiva de los azúcares y que inhiben los procesos de fermentación.

#### 1.4.4.2. Hidrólisis Enzimática

En la hidrólisis enzimática, se emplean enzimas las cuales son sustancias altamente específicas que degradan determinados enlaces de moléculas concretas. Se utilizan las celulasas para la degradación de la celulosa y amiloglucosidasas y amilasas, de forma conjunta, para la degradación del almidón. La hidrólisis se lleva a cabo en condiciones suaves (PH 4.5, 50°C y agitación suave) (Rodríguez Valiente, 2016).

En esta hidrólisis no se producen compuestos inhibidores de la fermentación, se necesitan bajos consumos de enzimas y los hidrolizados que se obtienen presentan baja toxicidad.

Los inconvenientes que presenta este proceso son los largos tiempos de reacción, donde se necesita varios días además que los precios de las enzimas son elevados.

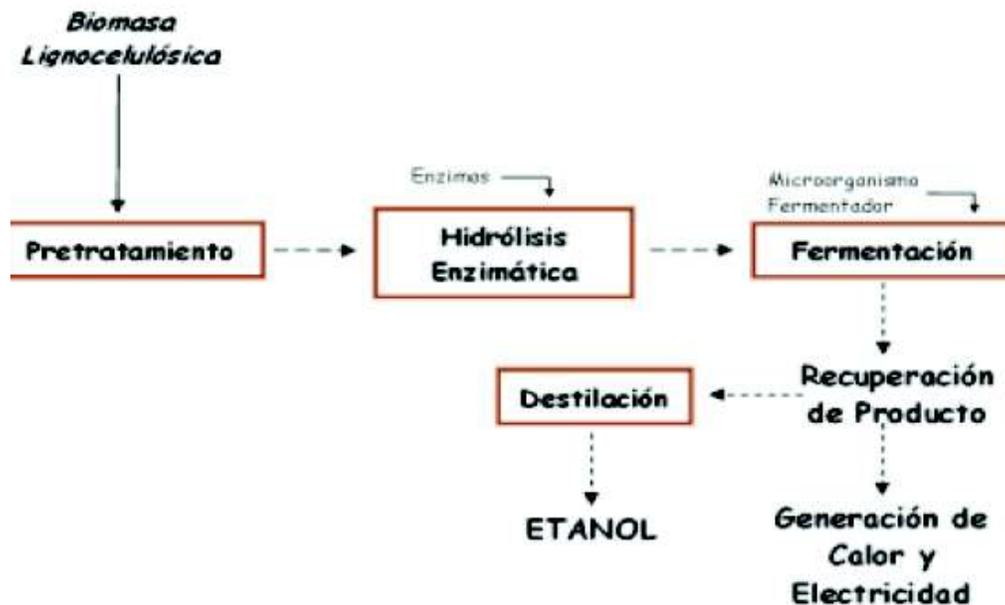


Figura 13. Esquema general del proceso de producción de etanol vía enzimática.

Fuente: (Rodríguez Valiente, 2016)

## 1.5. Fermentación

La fermentación alcohólica es un proceso biológico de fermentación que ocurre en ausencia de aire, originado por la actividad de algunos microorganismos que procesan los hidratos de carbono, para obtener ciertos productos finales (alcohol en forma de etanol, dióxido de carbono en forma de gas) por la acción de levaduras y algunas bacterias para realizar dicha función y obtener energía en forma de ATP.

La fermentación se la realiza a través de la degradación aeróbica o anaeróbica de un substrato orgánico a diversos productos, siendo la degradación anaeróbica quizás la más antigua empleada por la humanidad, ya que ha sido utilizada para la elaboración de cerveza, vinos y en general bebidas alcohólicas y hoy en día quieren dar un valor agregado a la producción de etanol para ser empleado como biocombustible.

Existen muchas clases de fermentaciones, dependiendo de: el tipo de organismo que las produce, del substrato, o incluso de las condiciones impuestas, tales como pH o el abastecimiento de oxígeno (Garzón Castaó & Hernández Londoó, 2009).

Una de las más importantes y mejor conocida es la fermentación alcohólica, la cual permite degradar a azúcares en alcohol y dióxido de carbono a través de la siguiente reacción química:



Los microorganismos responsables de dicha reacción son las levaduras y en específico, *Saccharomyces cerevisiae* es la especie de levadura utilizada con mayor frecuencia. Estas levaduras fermentan solamente hexosas y no pueden degradar las pentosas. Claro está que existen diversos estudios en donde han logrado crear biocombustibles utilizando otros tipos de levaduras y algunas bacterias como *Zymomonas mobilis*.

El éxito de una buena fermentación depende de la eficacia del tratamiento preliminar: concentración de azúcares, pH, y temperaturas óptimas (Garzón Castaó & Hernández Londoó, 2009).

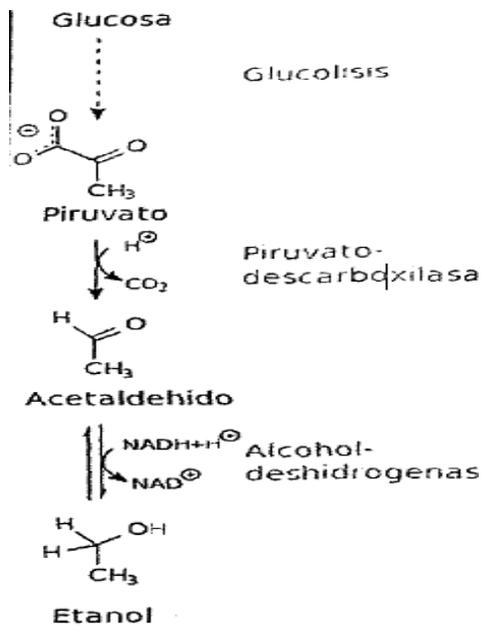


Figura 14. Ruta metabólica de la fermentación alcohólica.

Fuente: (Arellano Perales, 2015)

### 1.5.1. Levaduras

Las levaduras pueden ser definidas como hongos unicelulares que se reproducen por gemación o fisión. Las levaduras están implicadas en fenómenos de competición por nutrientes, de antagonismo o de simbiosis en los suelos, las aguas, los animales y los vegetales. Su presencia depende en primer lugar de la disponibilidad de carbono orgánico, temperatura, pH, y de la presencia de agua. (Garzón Castaó & Hernández Londoó, 2009)

Comúnmente los microorganismos más empleados para obtener etanol son las levaduras, además de existir varios tipos de bacterias y hongos que dan resultados considerables. La fermentación alcohólica se realiza en ausencia de oxígeno.

En el caso de las levaduras, cuando éstas toman azúcar del medio, se inicia toda una serie de reacciones intermedias, conocidas como la ruta glicolíticas o ruta Embden-Meyerhof. A través de este proceso bioquímico, las levaduras rompen los azúcares de energía, intermedios útiles para el crecimiento de las células, y una gran cantidad de productos finales (etanol, dióxido de carbono y calor), los cuales son excretados por las mismas (Garzón Castaó & Hernández Londoó, 2009).

Las levaduras requieren que la glucosa sea catabolizada mediante glucólisis, para obtener el piruvato el cual posteriormente se convierte anaeróbicamente en etanol y dióxido de

carbono. La glicolisis es una ruta catabólica en donde la glucosa se convierte a dos moléculas de piruvato, las mismas que pueden tomar rutas diferentes.

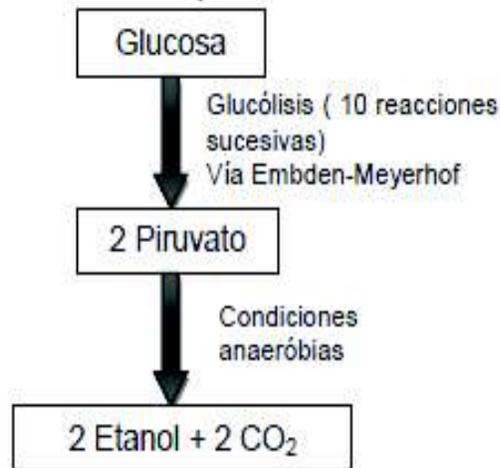


Figura 15. Ruta catabólica del piruvato obtenido mediante glicólisis (Fermentación).

Fuente: (Garzón Castaó & Hernández Londoó, 2009)

Posteriormente el piruvato se descarboxila debido a la presencia de la enzima piruvato descarboxilasa que tiene todos los organismo que metabolizan alcohol, para formar acetaldehído el cual se reduce a etanol.

La transformación del piruvato a etanol se muestra en la siguiente figura 16.

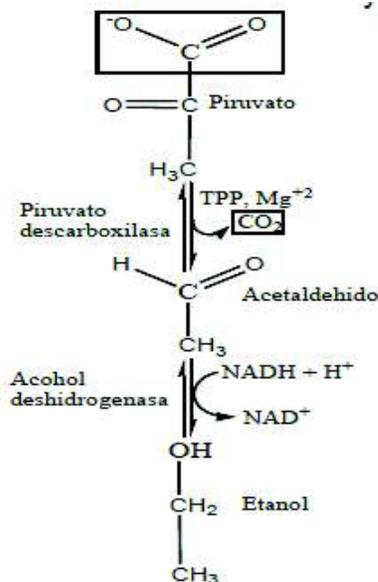


Figura 16. Transformación del piruvato en etanol y dióxido de carbono.

Fuente: (Garzón Castaó & Hernández Londoó, 2009)

En las levaduras, la producción de etanol se realiza especialmente sobre sustratos que contengan altos contenidos de azúcar y de almidón. Las principales características que deben de tener una cepa para producir alcohol son:

- Capacidad de fermentar rápidamente el medio y producir etanol con un rendimiento próximo al rendimiento teórico
- Pocos exigentes en factores de crecimiento, para evitar la adición de vitaminas a los medios industriales
- Tener una buena tolerancia al etanol
- Buena producción de esteres y glicerol

En la Tabla 7, se indican los requisitos esenciales y deseados que deben de tener las levaduras para utilizarse en la fermentación de biomasa lignocelulósica.

Tabla 7. Requisitos esenciales y deseados de las levaduras.

<b>Requisitos Esenciales</b>	<b>Requisitos deseados</b>
Amplio rango de sustratos	Actuar sobre diferentes azúcares
Alto rendimiento y productividad en etanol	Hidrolizar celulosa y hemicelulosas
Mínima formación de subproductos	Estatus GRAS
Alta tolerancia al etanol	Reciclable
Alta tolerancia a inhibidores	Mínimo suplemento de nutrientes
Resistente al medio (pH, fuerza iónica, temp., Conc. de etanol)	Resistencia a bajos pH y altas temperaturas

Fuente: (Abril & Navarro, 2012)

### 1.5.1.1. *Saccharomyces cerevisiae*.

*Saccharomyces cerevisiae* es una levadura usada por excelencia para la obtención de etanol, ya que es un microorganismo fácil de manipular y de recuperar, no es exigente en cuanto a su cultivo, no es de alto costo, tolera grandes cantidades de etanol, en la fermentación produce bajos niveles de subproductos, capaz de utilizar altas concentraciones de azúcares, presenta alta viabilidad celular para el reciclado y características de floculación y sedimentación para el procesamiento posterior (Garzón Castaó & Hernández Londoó, 2009).

*Saccharomyces cerevisiae* tiene un color crema o blanco, su temperatura óptima de activación (crecimiento) es de 25 a 30 °C.



Figura 17. Vista microscópica de *Saccharomyces cerevisiae* en medio YPG.

Fuente: (Fajardo Castillo & Sarmiento Forero, 2017)

Sus dimensiones son: 2.5-10 micras de ancho y 4.5-21 micras de largo. Microscópicamente se observan redondas y ovoides, elipsoides a veces cilíndricas y filamentosas. Fermenta glucosa, galactosa, sacarosa y maltosa y no fermenta la lactosa. Asimila galactosa, sacarosa, maltosa y rafinosa. La aireación óptima es de 0.6-0.9vvm (Fajardo Castillo & Sarmiento Forero, 2017)

El nombre de *Saccharomyces cerevisiae* significa azúcar de hongos. Es conocida como la levadura de la cerveza, es empleada como fuente de enzimas, para sustituir los sabores naturales del extracto de carne, para fermentar masas de pan, interviene en la fabricación del vino, como fuente de proteínas, vacunas, ácidos grasos y aceites.

#### **1.5.1.1.1.Requerimientos nutricionales**

*Saccharomyces cerevisiae* requiere ciertos nutrientes y condiciones ambientales para su apropiado crecimiento y reproducción. Algunos elementos son básicamente necesarios como por ejemplo carbono, hidrogeno, oxígeno, nitrógeno y fósforo (Garzón Castaó & Hernández Londoó, 2009) .

El carbono sirve como fuente de energía y como material constitutivo de la masa celular. El nitrógeno se encuentra en la célula formando parte esencial de las proteínas, aminoácidos y ácidos nucleicos; el fósforo se encuentra en los ácidos nucleicos en la lecitina y en diversos compuestos fosforilados que participan activamente en los procesos de degradación oxidativa y de intercambio energético (ATP, ADP, AMP, NADP). Para que las fuentes de nitrógeno, fósforo y carbono presentes en el sustrato sean aprovechados por la levadura se requiere que se encuentren en forma asimilable (Fajardo Castillo & Sarmiento Forero, 2017)

#### **1.5.1.1.2.Requerimientos fisicoquímicos.**

El crecimiento de *Saccharomyces cerevisiae* se ve favorecido por un pH aproximado de 4.0 a 5.0 y no se desarrollan bien en medio alcalino a menos que se hayan adaptado al mismo. A pesar de la tolerancia bastante amplia de esta para las variaciones de pH a partir de los sustratos habitualmente usados en los medios de cultivo forman productos en especial ácidos que influyen en el crecimiento celular, producción enzimática y utilización de glucosa. Así por ejemplo, algunas investigaciones han observado que con un pH inicial del medio a valores entre 4.0 y 4.5 se obtiene mejor crecimiento (Fajardo Castillo & Sarmiento Forero, 2017)

#### **1.5.1.1.3.Aplicaciones industriales.**

Las principales aplicaciones industriales de las levaduras son las siguientes (Garzón Castaó & Hernández Londoó, 2009):

1. Levadura de panadería.
2. Levadura de cervecería.
3. Levaduras para elaborar vinos y alcoholes.
4. Levaduras para la elaboración de quesos.

5. Levadura-Alimento
6. Producción de proteínas Heterólogas.

## **1.6. Destilación.**

Destilación, proceso que consiste en calentar un líquido hasta que sus componentes más volátiles pasan a la fase de vapor y, a continuación, enfriar el vapor para recuperar dichos componentes en forma líquida por medio de la condensación (Cholota Palate & Mora Ruiz, 2010)

El objetivo principal de la destilación es la separación de las sustancias que tienen diferentes presiones de vapor a una temperatura dada, la palabra destilación se refiere a la separación física de una mezcla en una o más fracciones que tienen puntos de ebullición diferentes, es decir separar los materiales volátiles de los no volátiles.

### **1.6.1. Destilación simple**

Es el método que se usa para la separación de líquidos con punto de ebullición inferior a los 150°C a presión atmosférica, de impurezas no volátiles o de otros líquidos miscibles que presenten un punto de ebullición al menos 25°C superior al primero de ellos (Ambuludi Gualan, 2014)

Es la operación de separar, a través de calor los diferentes componentes líquidos de una mezcla, aprovechando los diferentes puntos de ebullición de cada una de las sustancias a separar.

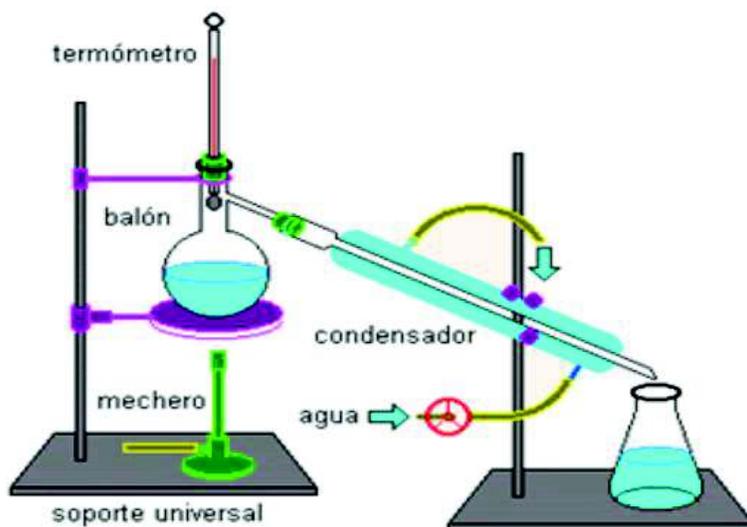


Figura 18. Montaje de destilación simple.

Fuente: <https://prezi.com/cqzrkachy5pt/destilacion-simple-y-fraccionada/>

En general la destilación simple consiste en calentar un líquido hasta un estado gaseoso y luego permitir que este se condense a medida que fluye en tubo secundario, para realizar la destilación a través de un alambique. El Equipo de destilación básico consta de un recipiente donde se almacena la mezcla a la que se aplica calor, un condensador donde se enfrían los vapores generados, pasándolos de nuevo a estado líquido y un recipiente donde se almacena el líquido concentrado.

### 1.6.2. Diagrama de punto de ebullición.

Es un diagrama que relaciona el punto de ebullición y la composición de equilibrio, a presión constante, para todas las mezclas de un líquido A (de punto de ebullición  $T_A$ ) y un líquido B (de un punto de ebullición  $T_B$ ) siendo el líquido A el volátil. En tal diagrama se ha representado las temperaturas en ordenadas y las composiciones en abscisas.

## DESTILACION

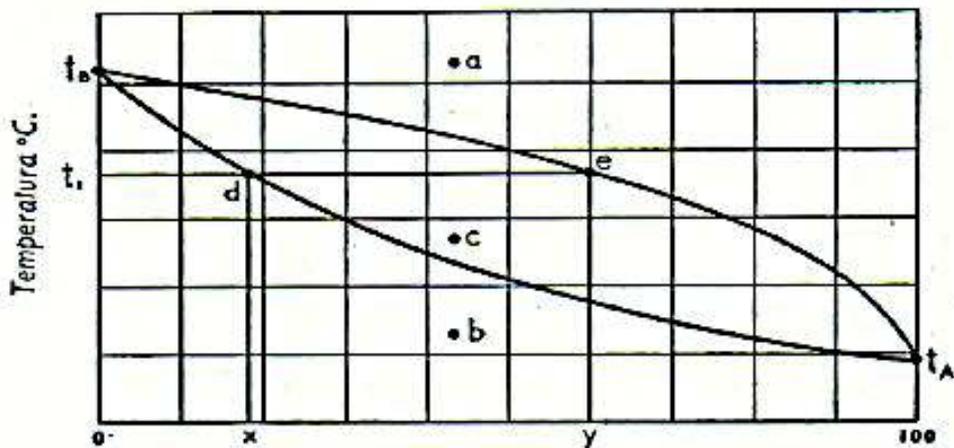


Figura 19. Diagrama típico de puntos de ebullición a presión constante.

Fuente: (Espinal Perla, Jimenez Morales, Peraza Arteaga, & Tinetti Castro, 2009)

El diagrama está formado por dos curvas, cuyos extremos coinciden. Cualquier punto de la curva superior (por ejemplo el e) corresponde a un vapor que tiene por composición la marcada por su abscisa y, y que por condensación a la temperatura correspondiente a su ordenada T<sub>1</sub> produce un líquido de composición x. cualquier punto de la curva inferior (tal como el d) que tiene la composición indicada por su abscisa x, corresponde a un líquido que comenzará a hervir produciendo un vapor de composición y; todo ello a la temperatura T<sub>1</sub>.Cualquier par de punto (como los e y d) que están situados sobre la misma horizontal, representa composiciones de líquido y vapor que se encuentran en equilibrio a la temperatura indicada por la horizontal que pasa por los dos (Espinal Perla, Jimenez Morales, Peraza Arteaga, & Tinetti Castro, 2009).

### 1.7. Zeolita HZSM-5, características físicas y químicas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con importantes aplicaciones en catálisis heterogénea, y en procesos de separación y purificación. Estas son ampliamente usadas en la refinación de petróleo y procesos petroquímicos, así como en química fina y procesos ambientales (Uzcátegui Marval, 2010)

El término Zeolita, se una para designar a una familia de minerales naturales que presentan como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversibles de agua. Constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO<sub>4</sub>, donde T representa a un metal en coordinación tetraédrica, como, Si, Al, B, Ga, Ge,

Fe, P, Co, Cr, etc., y que están unidos entre sí por átomos de oxígeno comunes (Santa Arango, 2009).

ZSM-5 está compuesto de óxido de Aluminio  $AlO_4$  y sílice  $SiO_4$ . Son tetraedros interconectados a través de átomos de oxígeno compartidos. El ion de aluminio (carga 3+) y un ion de silicio (carga 4+) se interconecta con átomos de oxígeno y requieren la adición de un protón. Este protón adicional proporciona a la zeolita un alto nivel de acidez, que es responsable de su actividad. En la siguiente figura se muestra el ZSM-5 de amonio, que es el catalizador ZSM-5 comercial. Por encima de  $300^\circ C$ ,  $NH_4 + ZSM-5$  pierde amoníaco y forma  $H + ZSM-5$ .

(Taco Vasquez S. , 2009)

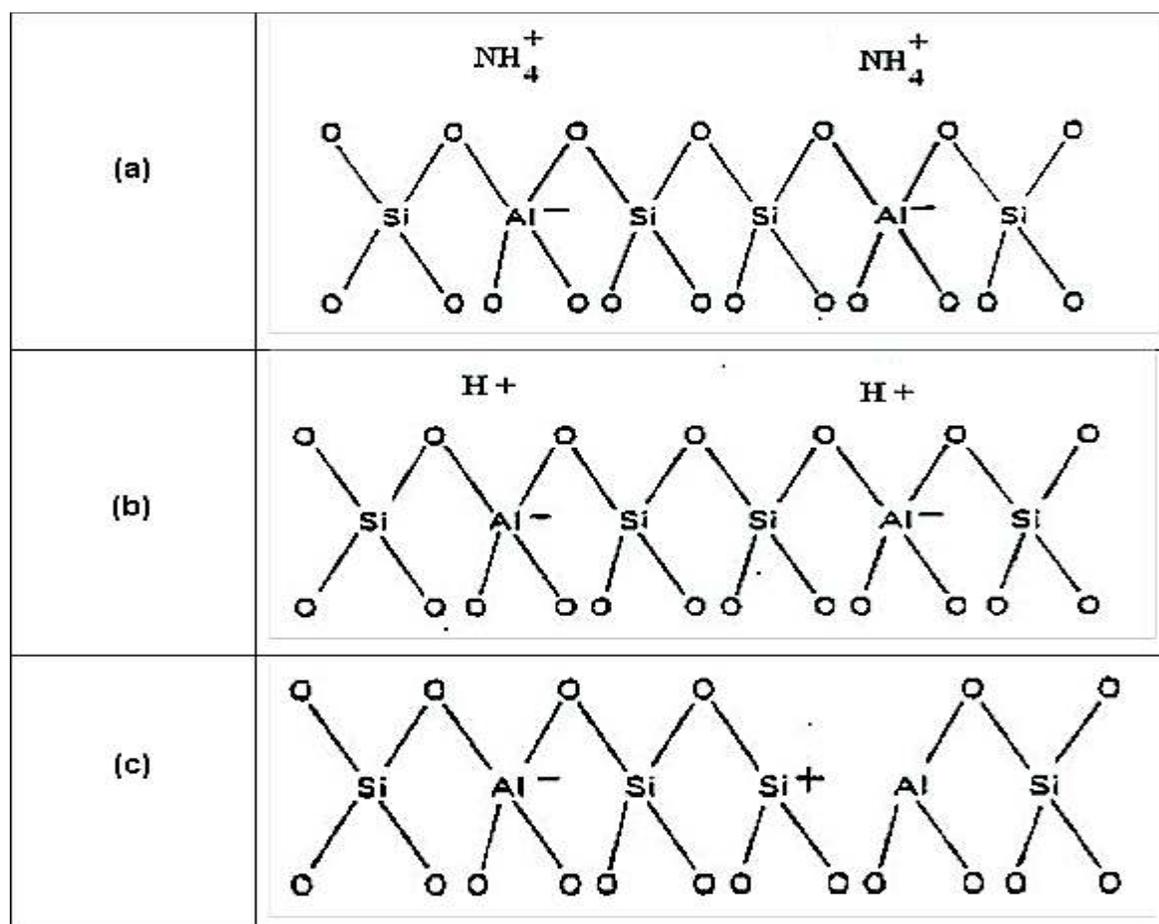


Figura 20. Estructura de ZSM-5. (a) Estructura de  $NH_4^+ZSM-5$ . (b) Estructura de  $NH_4^+ZSM-5$ . (c) Deshidratación de HZSM-5 a través de ácido de Lewis.

Fuente: (Taco Vasquez S. , 2009)

### 1.7.1. Características Físicas

Según su estructura la zeolita HZSM-5, su celda unidad es de simetría ortorrómbica, con los parámetros  $a=20.07 \text{ \AA}$ ,  $b= 19.92 \text{ \AA}$  y  $c= 13.42 \text{ \AA}$ . El grupo espacial es el Pnma. La estructura contiene dos sistemas de poros en forma de canales que se interseccionan perpendicularmente. Un sistema de canales de recorrido sinusoidal y sección casi-esférica va paralelo al plano, mientras el otro sistema es perpendicular al mismo (sigue el plano) tiene un recorrido lineal y una sección elíptica. Los diámetros de los canales son de aproximadamente  $5 \text{ \AA}$ . Las intersecciones de los canales tienen una dimensión crítica (es decir la más pequeña) de unos  $9 \text{ \AA}$ . (Mañes i Amigó, 2004)

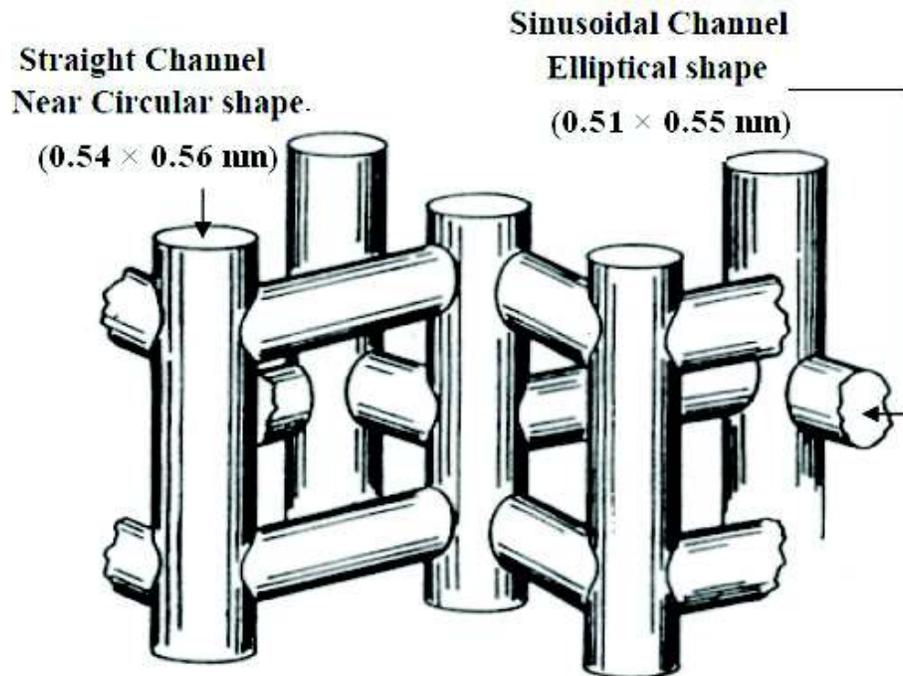


Figura 21. Estructura de los canales de una zeolita HZSM-5.

Fuente: (Taco Vasquez S. , 2009)

La estructura de la zeolita define en gran medida sus propiedades y aplicaciones, ya que determina sus propiedades de intercambio iónico, su capacidad de adsorción, su selectividad de forma y sus propiedades catalíticas como son:

- La capacidad de adsorción, se produce por el tamaño de la abertura del poro y el volumen disponible.

- Del tamaño y de la forma de sus canales y cavidades de la zeolita HZSM-5, se produce el efecto de tamizado molecular que la estructura ejerce sobre las diferentes moléculas de reactivos y productos en los procesos catalíticos.

Una comprensión de las características físicas de la zeolita HZSM-5, permite tener una mejor entendimiento de los procesos que involucran, lo cual lleva obligatoriamente implícito el conocimiento de las estructuras microporosas.

Tabla 8. Características físicas de la estructura microporosa de la zeolita HZSM-5.

Adsorbentes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Remoción de azufre del gas natural</li> <li>• Adsorción de CO<sub>2</sub> y agua</li> <li>• Separación de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub></li> <li>• Adsorción NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub></li> <li>• Separación de hidrocarburos lineales de ramificados</li> <li>• Separación de olefinas</li> </ul>
Intercambiadores iónico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Cr, Ca, Mg y otros metales pesados)</li> <li>• Eliminación de iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de aguas</li> <li>• Almacenamiento de desechos radioactivos</li> </ul>
Catalizadores y soportes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Craqueo catalítico</li> <li>• Hidrocraqueo</li> <li>• Hidroisomerización</li> <li>• Transformación de metanol en gasolina</li> <li>• Isomerización de aromáticos C<sub>8</sub></li> <li>• Deshidrogenación</li> <li>• Hidrogenación</li> <li>• Oligomerización</li> </ul>

Fuente: (Santa Arango, 2009)

En la Tabla 9, se presenta algunos detalles cristalográficos de la zeolita HZSM-5, debida a la abertura de su poro de anillos de 10 átomos T, las propiedades de selectividad de forma y adsorción hace que tenga grandes aplicaciones en catálisis y otros procesos.

Tabla 9. Detalle Cristalográficos para la estructura de la zeolita HZSM-5.

Composición de la celda unitaria HZSM-5	$\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \sim 16\text{H}_2\text{O}$ donde $n < 27$
Sistema cristalino	ortorrómbico
Parámetros de celda	$a=20$ $b=19.9$ , $c=13.4$ , Å
Grupo espacial	Pnma
Forma y diámetro de los canales	Ovalado, $5.3 \times 5.6$ Å
Estructuras isotópicas	Silicalita ( $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_4(\text{TPA})_4$ ), Al-TS-1

Fuente: (Santa Arango, 2009)

Como se había descrito una de las propiedades más importantes de la zeolita HZSM-5 es su capacidad de actuar como tamices moleculares, debido a sus canales que tiene un tamaño del mismo orden que el de las moléculas; es conocida por su selectividad a estados de transición, es decir la ausencia de espacio dentro de los poros no permite que se formen estados de transición muy voluminosos lo que evita en la reacción parcialmente la selectividad a productos como los compuestos aromáticos, oftalenos, que son los antecesores del coque, principal desactivador de la reacción a hidrocarburos.

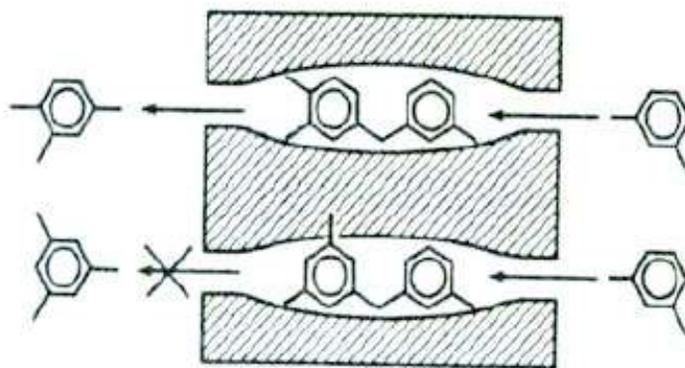


Figura 22. Esquema de la selectividad según los estados de transición.

Fuente: (Mañes i Amigó, 2004)

Otra característica física que tiene la zeolita HZSM-5 por su estructura, es el hecho que el tamaño de los poros sea del mismo orden que el de las moléculas, es la ralentización de la difusión de las moléculas más impedidas estéricamente. Este hecho aumenta la probabilidad de que estas moléculas puedan ser captadas por centros activos del catalizador y sean craqueadas o isomerizadas a otros productos menos impedidos estéricamente. Este es el caso de los xilenos en la zeolita HZSM-5. La reacción de metilación de tolueno o la reacción de metanol a hidrocarburos producen básicamente para-xileno y meta-xileno, el orto-xileno prácticamente no aparece, aunque su tamaño es compatible con los canales de la zeolita HZSM-5. (Mañes i Amigó, 2004)

Otra característica física que parece producirse en la zeolita HZSM-5 debido a su estructura de canales es el control de tráfico molecular, es decir al haber dos tipos de canales diferentes que se interseccionan, los reactivos parece que difunden por los dos tipos de canales, los lineales y los sinusoidales, hasta llegar a las intersecciones, que es probablemente donde se encuentran los centros ácidos y se produce la reacción, saliendo los productos, especialmente los más voluminosos, (iso-alifáticos, aromáticos, alquilnaftalenos) por los canales lineales, con la contradifusión de los reactivos que entran. (Mañes i Amigó, 2004)

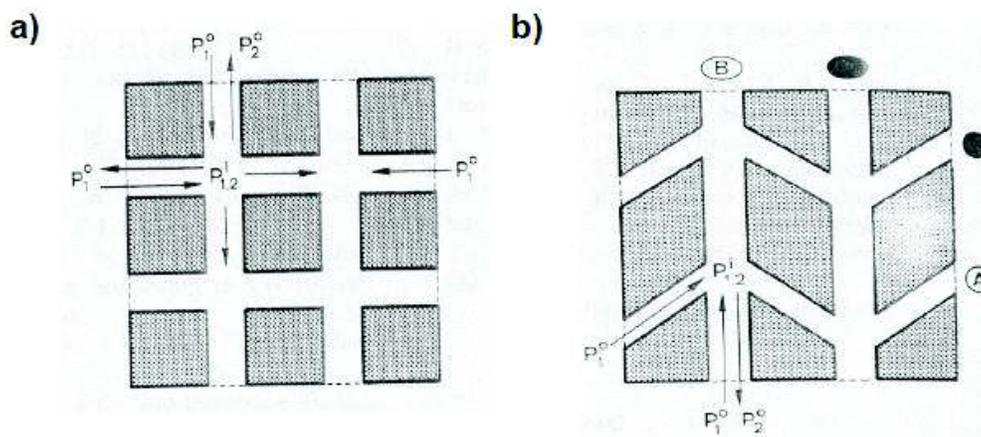


Figura 23. Esquema de tráfico molecular de las zeolitas. En el esquema a) Los poros son iguales dimensionalmente en las dos direcciones del espacio En el esquema b) Existen dos familias de poros diferentes donde se produce el tráfico molecular.

Fuente: (Mañes i Amigó, 2004)

### 1.7.2. Característica química

Por sus propiedades químicas las zeolitas en general ha permitido desarrollar diversas aplicaciones industriales, sus propiedades han resultado tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales, como es el caso de la zeolita HZSM-5.

Entre las propiedades más importantes se tiene la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

a) **Adsorción:** Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas a vacío o en corriente de gas (N<sub>2</sub>, He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada (300-800 m<sup>2</sup>/g), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

Las zeolitas sintéticas poseen características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes usuales (carbón activo, gel de sílice, alúmina...) entre las que destacan:

- Distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaños (Barrer, 1959).
- Adsorben preferentemente sustancias polares o apolares a bajos o altos valores de la relación silicio/aluminio, respectivamente.
- Mayor afinidad por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño, sino, a igualdad de éste, por diferencias de configuración.
- Mayor capacidad de adsorción que los otros adsorbentes, consiguiéndose mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables (elevadas temperaturas y bajas concentraciones de absorbible. (Gómez Martín, 2001)

b) **Intercambio iónico:** La capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes, su importancia radica en que pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos) y sus propiedades catalíticas.

La capacidad de intercambio va a depender de:

- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- Temperatura a la cual se realiza el intercambio.
- Concentración de las especies catiónicas en disolución.
- Especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).
- Características estructurales de cada zeolita en particular.

La posibilidad de las zeolitas de actuar como tamiz iónico ha encontrado sus aplicaciones en operaciones de separación de cationes por intercambio iónico, sustituyendo a los intercambiadores convencionales de tipo orgánico y resinas cambiadoras. Sin embargo, aunque tienen la ventaja de poseer mayor capacidad de intercambio, presentan el inconveniente de ser inestables en medios fuertemente ácidos o básicos. Por ello, se aplican principalmente en procesos tales como la desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, preparación de abonos de acción retardada, etc., aunque la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas se ha utilizado fundamentalmente en la preparación de catalizadores específicos, siendo numerosos los trabajos que tratan de relacionar la actividad catalítica con el grado de intercambio y el catión intercambiado (Gómez Martín, 2001).

c) **Actividad catalítica:** Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, hidrogenación, reformado selectivo, deshidratación, conversión de metanol a gasolina); reacciones inorgánicas de oxidación de H<sub>2</sub>S, oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; e introducción en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de elevado poder añadido.

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.

- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

Una ventaja que presentan las zeolitas, en su uso como catalizadores heterogéneos, es que al generar centros activos en los tamices moleculares además de la selectividad debida a la fuerza de los centros existe una selectividad de forma. Esta consiste en que el tamaño y la forma de los reactivos, los intermedios de reacción y los productos debe coincidir con la estructura de la zeolita. La actividad catalítica es la propiedad más sobresaliente de las zeolitas en la actualidad, sobre todo si se tiene en cuenta que estas representan más del 95% de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica. (Gómez Martín, 2001)

## **1.8. Oligomerización de alcoholes a hidrocarburos**

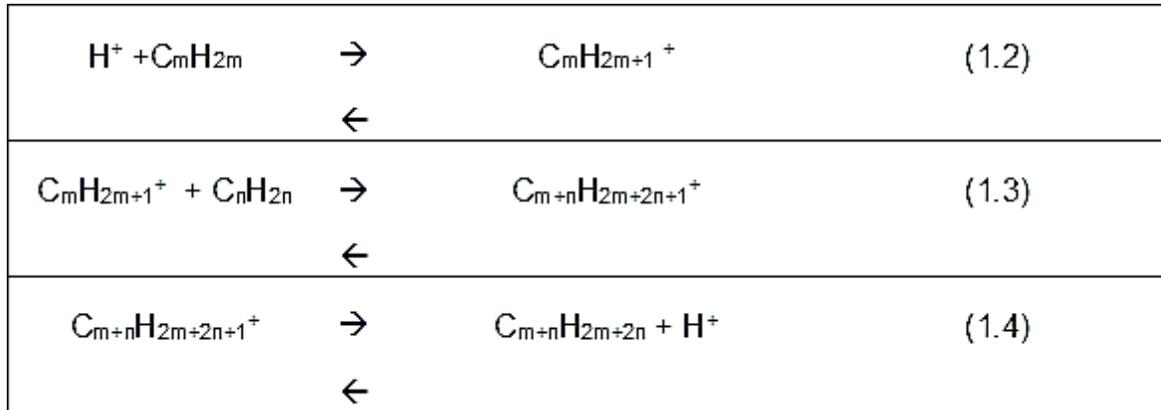
El uso de la zeolita HZSM-5 como catalizador en la oligomerización de olefinas es ampliamente estudiado. Las propiedades de la HZSM-5 se han modificado para mejorar su comportamiento, por ejemplo modificando su contenido de aluminio y el tamaño de partícula, cambiando el número de iones metálicos en el cristal, por intercambio iónico, cambiando la distribución de sitios ácidos de la zeolita por dealuminización o por la desactivación de los sitios ácidos de la superficie.

También es ampliamente conocido el uso de la HZSM-5 modificada por la sustitución de los cationes originales, Na o K, por Zn, Ni, Pt, Pd, Re, y Cr por medio de intercambio iónico. La conversión de olefinas de bajo peso molecular, especialmente eteno, propeno y buteno, usando HZSM-5 tiene un rendimiento alto a temperaturas y presiones moderadas. La distribución de los productos puede variar con las condiciones de operación, como temperatura, presión y velocidad espacial; pueden tener una conversión entre el 50-99%, y selectividades a los hidrocarburos en el rango del diésel menores al 60%. El uso de la HZSM-5 como catalizador para la oligomerización también está justificado por su baja formación de coque y su alta estabilidad térmica.

El proceso MOGD, (Mobil, Olefins to Gasolina and Distillate), propuesto por Mobil usa la zeolita ZSM-5 como catalizador, los productos obtenidos de la oligomerización de buteno son trímeros y tetrámeros, caracterizados por un bajo grado de ramificaciones, pero se

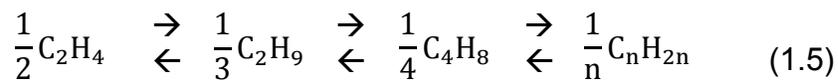
obtienen como productos mayoritarios, fracciones en el rango de la gasolina, y no del diésel.

Cuando se hacen reaccionar olefinas sobre el catalizador zeolítico HZSM-5, las olefinas sufren procesos de transferencia de hidruros, sufriendo una rápida protonación y consecuentemente se producen las siguientes reacciones de oligomerización (Mañes i Amigó, 2004)



Las anteriores reacciones se producen incluso a temperatura ambiente sobre la zeolita HZSM-5. En consecuencia, si la reacción se produce a menos de 300 °C, donde no hay *cracking*, los canales de la zeolita resultan rápidamente bloqueados por los oligómeros, produciéndose, entonces, la reacción sobre la superficie de la zeolita y consecuentemente la selectividad debido a forma y tamaño de los canales de la zeolita no se produce.

Cuando la temperatura es superior a 300°C se establece sobre la zeolita HZSM-5 un casi-equilibrio entre las olefinas (Mañes i Amigó, 2004)



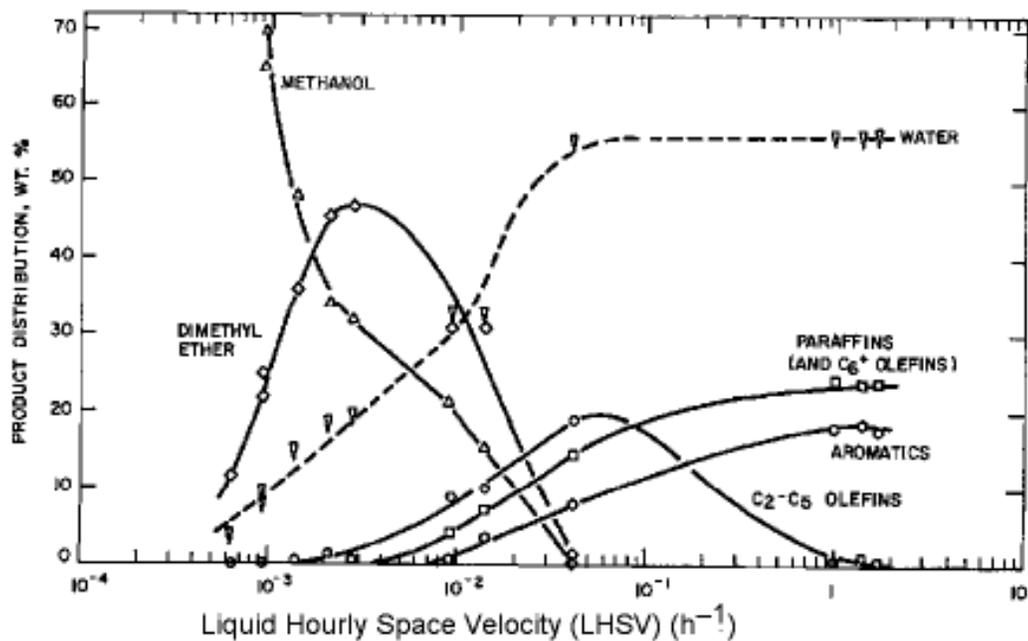
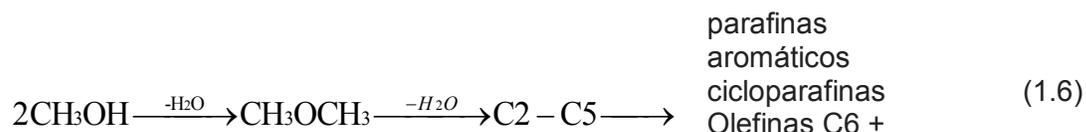


Figura 24. Ruta de reacción para la conversión de metanol a hidrocarburos a T=317°C (LHSV es la velocidad espacial líquida hora (HSW) y es igual al límite del campo sobre volumen catalizado.)

Fuente: (Taco Vasquez S. , 2009)

Por ejemplo para dar una idea del proceso de oligomerización se puede tener una idea del mecanismo de reacción del metanol. Según Chang y Silvestre (1977), la ruta de reacción del metanol sigue:



Es digno de mención que los productos intermedios son olefinas C2 a C5 producidas antes de las moléculas de reacción más grandes. Dado que HZSM-5 se probó para metanol, se han investigado otros alcoholes. En 1987, Fuhse y Friedhelm presentaron resultados de diferentes alcoholes (por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y hexanol) sobre HZSM-5. La relación de sílice y alúmina era de 65 mol de sílice / mol de alúmina, WHSV = 0,37 h-1, y T = 400 ° C.

Algunos de sus resultados se muestran en la Tabla 10.

Los resultados de la Tabla 10, muestran que para todos los alcoholes probados, se producen más productos gaseosos que líquidos. Además, en todos los casos excepto en el caso del etanol, el producto de reacción más abundante es el propano. En forma gráfica, la Figura 25 muestra los resultados de la Tabla 10. La distribución del producto es similar para todos los alcoholes, lo que puede resultar porque todos estos alcoholes experimentan un mecanismo de reacción similar. (Taco Vasquez S. , 2009)

Tabla 10. Distribución de productos de algunos alcoholes a  $WHSV = 0.37 \text{ h}^{-1}$ ,  $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ :

	<b>Ethanol (wt%)</b>	<b><i>n</i>-Propanol (wt%)</b>	<b>Isopropanol (wt%)</b>	<b><i>n</i>-Butanol (wt%)</b>	<b>Hexan-1-ol (wt%)</b>
C2	31.9	6.5	6.6	6.6	6.9
C3	8.4	12.7	12.5	11.9	10
*C3	15.4	17.8	17.8	16.5	14.9
C4	11.9	16.8	16.6	16.6	15.9
*C4	13.4	15.5	15.5	14.9	13.8
C5 +	12.2	13.9	14.6	12.9	13.9
**C6	0	1.5	1.6	1.8	1.9
**C7	4.4	7.6	7.4	9.4	8.9
**C8+	2.4	7.7	7.4	9.4	13.8
Gas	81	69.3	69	66.5	61.5
Liquid	19	30.7	31	33.5	38.5

\* = Olefinas; \*\* = Aromáticos

Fuente: (Taco Vasquez S. , 2009)

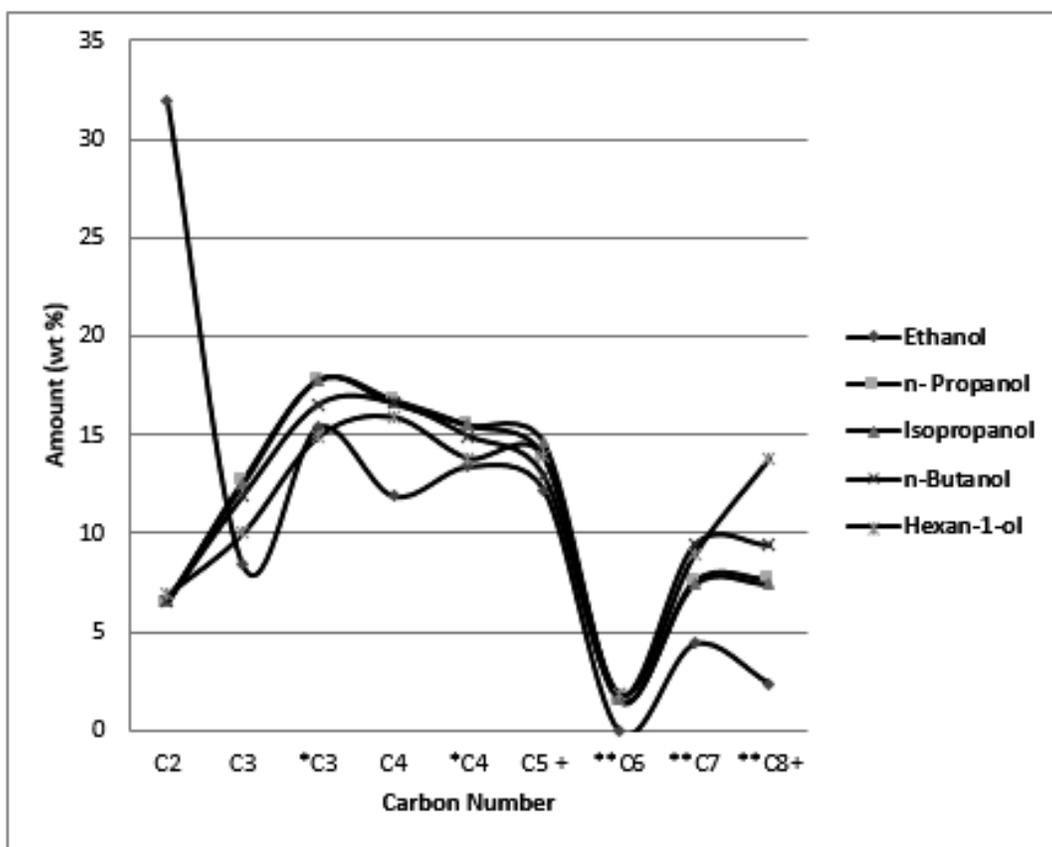


Figura 25. Distribución de productos de carbono para diferentes alcoholes sobre HZSM-5 a WHSV = 0.37 h<sup>-1</sup>, T = 400 °C, P = 1 atm (absoluta). \* = Olefinas; \*\* = Aromáticos.

Fuente: (Taco Vasquez S. , 2009)

## **2. METODOLOGÍA.**

### **2.1. Proceso de obtención del bioetanol de la cáscara y del fruto del maduro**

Para la obtención del bioetanol se empleó tanto la biomasa lignocelulósica como es la cáscara del maduro, como el fruto del maduro.



Figura 26. Cáscara (biomasa lignocelulósica) y fruto del maduro para obtener bioetanol.

Fuente (Luis Hernández, 2018)

Para proceder a obtener el bioetanol tanto de la cáscara como del fruto de maduro se emplearon las siguientes etapas: tratamiento, fermentación y destilación.

#### **2.1.1. Etapa de tratamiento.**

Para la etapa de tratamiento se escogió el tratamiento físico tanto para la cáscara como para el fruto.

Para realizar este tratamiento se empleó un molino eléctrico, el cual permitió triturar y fragmentar tanto a la cáscara como el fruto en partículas pequeñas.



Figura 27. Molino de carne eléctrico.

Fuente (Luis Hernández, 2018)

El molino que se empleó fue un molino de carne ya que dispone de unas gruesas cuchillas lo que permite triturar a la cáscara y al fruto del maduro en partículas con tamaños de 3mm. El molino de carne se le acoplo a través de mordaza lovejoy a un motorreductor, con lo cual se obtuvo bajas revoluciones para proceder a la molienda de la cáscara y del fruto.



Figura 28. Molienda de la cáscara de maduro a través del molino eléctrico.

Fuente : (Luis Hernández, 2018)



Figura 29. Molienda del fruto del maduro a través del molino eléctrico.

Fuente : (Luis Hernández, 2018)

Se realiza el tratamiento físico en especial es para reducir la materia lignocelulósica a fragmentos o partículas pequeñas, ya que con eso se trata de romper o debilitar la estructura de la lignina que contiene la cáscara del maduro, debido que la lignina actúa como una barrera protectora dificulta la etapa de fermentación. Al reducir la cáscara y el fruto del maduro, en especial la cáscara, se trata de eliminar la lignocelulosa, con lo cual, se mejorara la formación de azúcares fermentables, disminuir el grado de cristalización de

la celulosa, impedir y/o disminuir la degradación de carbohidratos, inhibir la formación de productos que inhiban la fermentación posterior.

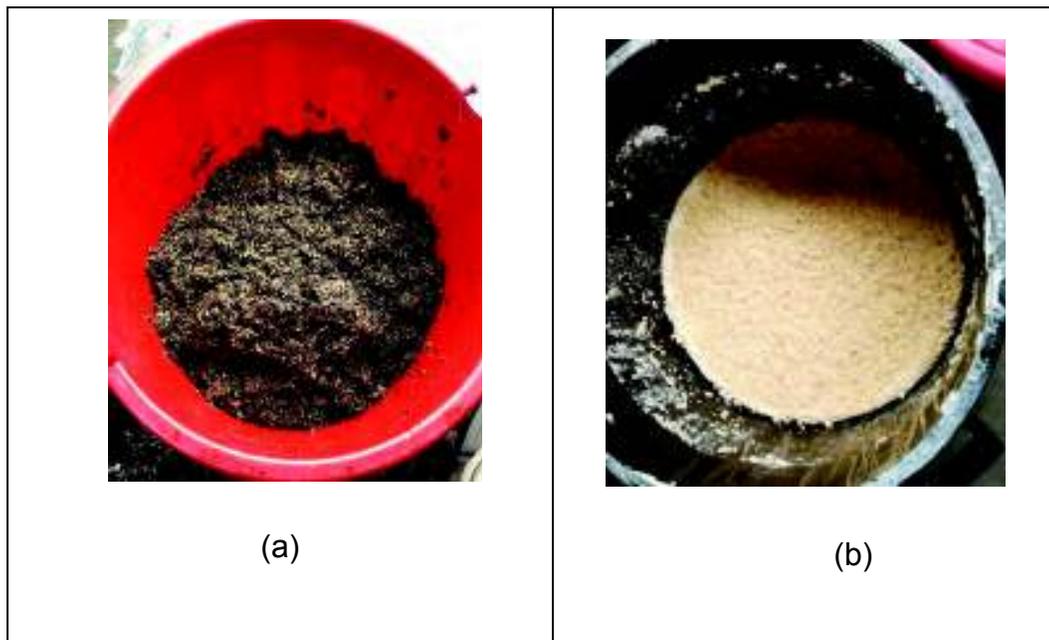


Figura 30. (a) Producto final cáscara del maduro obtenido después del proceso de molienda; (b) Producto final fruto del maduro obtenido después del proceso de molienda.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Una vez obtenido la cáscara y el fruto molido, se procede a la etapa de fermentación.

### 2.1.2. Fermentación

Una vez que la cáscara y el fruto esta molido, se procede a la fermentación individual de las mismas. Para el proceso de fermentación se va a emplear la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, la cual es usada por excelencia para la obtención de etanol.

En la figura 31 se muestra la levadura a ser empleada.



Figura 31. Levadura Fresca LEVAPAN® (levadura *Saccharomyces cerevisiae*), se utiliza para la fermentación de masas. En la industria licorera, es ideal para la fabricación de alcoholes.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Para proceder con la fermentación se realiza las siguientes etapas:

- 1. Se debe de realizar el pesado de las muestras a fermentarse, ya que ese es un dato importante para poder realizar los cálculos necesarios y así determinar qué cantidad de levadura se va a emplear.



Figura 32. Pesado de las muestras tanto de la cáscara como el fruto del maduro.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

- **2.** Una vez pesado las muestras y con los valores adquiridos se procede a calcular la cantidad de levadura necesaria para fermentar dicha muestra, para eso se emplea la siguiente relación:
  - 10 gramos de levadura por cada libra de cáscara o fruto de maduro.
  
- **3.** Una vez realizado el cálculo para saber qué cantidad de levadura se va a necesitar se procede con la activación de la levadura. En general para la activación de la levadura se la realiza de la siguiente manera:
  - Disolver los 175 g de levadura de activa seca , con 40g (3 cucharadas llenas de azúcar) en  $\frac{1}{4}$  de litro(250m<sup>3</sup>) a una temperatura de 30° -35°C (agua tibia)
  - Remover hasta hidratar totalmente
  - Dejar reposar 15 minutos y emplear en las muestras.

Este es el proceso general de activación de la levadura, claro está que con los pesos de las muestras tomadas se procede a realizar las relaciones necesarias para saber que cantidad de levadura se debe de activar para cada muestra.



Figura 33. Activación de la levadura activa seca (*Saccharomyces cerevisiae*) durante el transcurso de 15 min a una temperatura de 30°C.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

- **4.** Una vez realizada la activación de la levadura, se procede a mezclarla con las muestras a ser fermentadas.



Figura 34. Mezcla de la levadura con la muestra del fruto del maduro.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

- **5.** Una vez realizada la mezcla entre la levadura y las muestras tanto de la cáscara como del fruto se procede a sellarlas para que se produzca una fermentación anaeróbica. Para lo cual se procedió de la siguiente manera :

- Para la cáscara del fruto las muestras fueron colocadas en botellones de 6 galones cerradas con un orificio en medio de la tapa y colocado un Airlock lo cual permite que salgan los gases fermentados y que no ingrese aire a las muestras y así se dejó fermentar entre 2 a 15 días.
- Para el fruto del maduro se colocaron 4 muestras en canecas de plástico, de igual manera se procedió a sellar lo mejor posible para que se produzca una fermentación anaeróbica y en el medio de la tapa se colocó Airlock caseros, el fruto del maduro se fermento de 2-8 días.

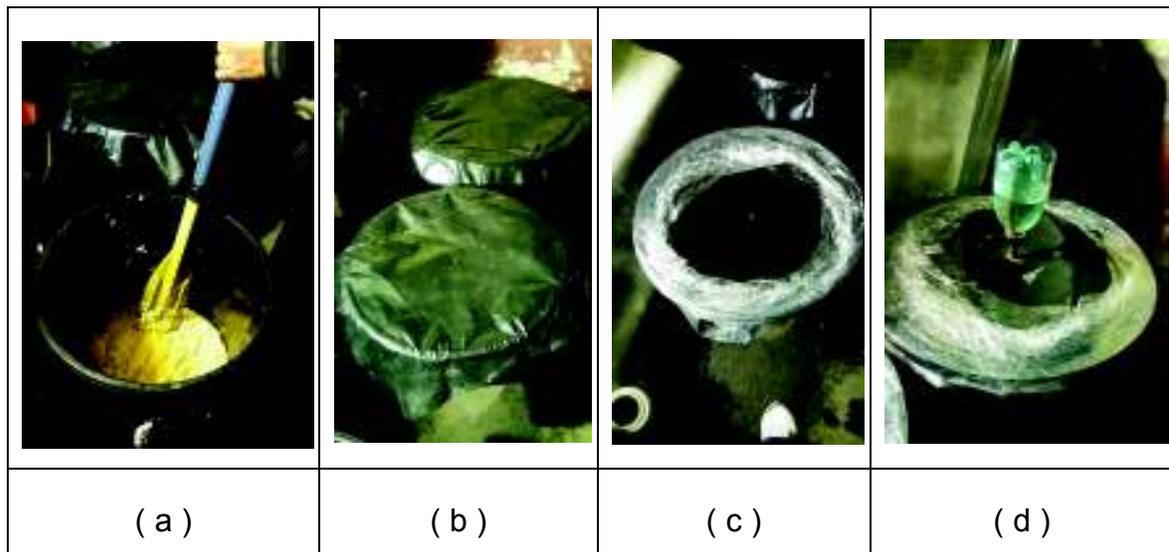


Figura 35. Proceso de fermentación del fruto del maduro: (a) mezcla del fruto con la levadura; (b) y (c) sellado interno de las muestras ; (d) sellado total de las mezclas con su respectivo Airlock .

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

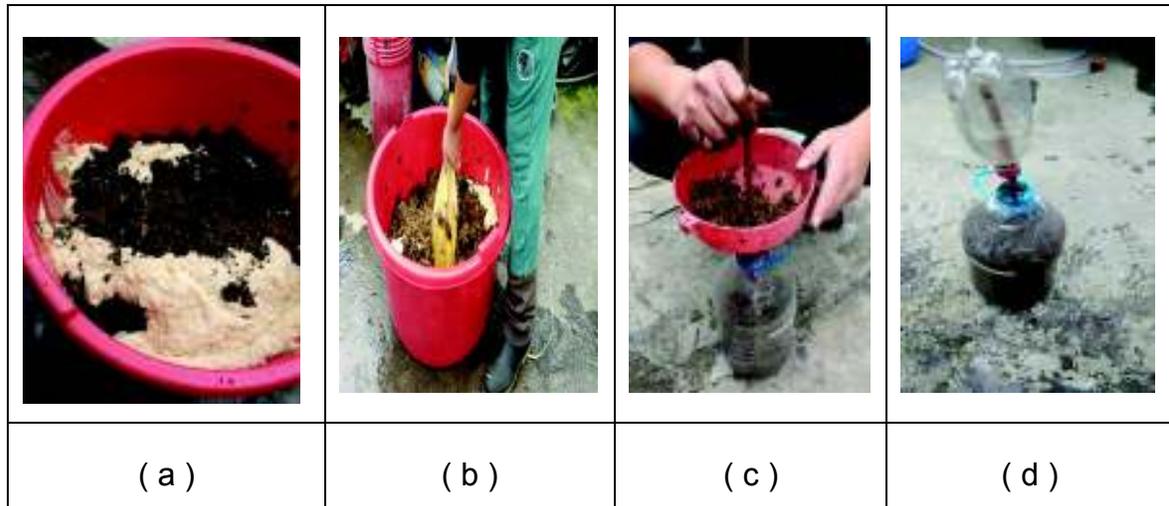


Figura 36. Proceso de fermentación de la cáscara del maduro: (a) colocación de la levadura activada en la cáscara del maduro; (b) mezcla de la levadura con la cáscara del maduro, (c) colocación de la mezcla cáscara/levadura dentro del botellón de 6 litros; (d) sellado total de las mezclas con su respectivo Airlock.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Una vez realizado el proceso de fermentación de las muestras se procede a abrirlas desde el día 2 hasta el día 15 con respecto a la cáscara de maduro y desde el día 3 hasta el día 8 a las muestras del fruto del maduro.



Figura 37. Resultado final de la fermentación después de transcurrido un tiempo determinado. (a) Muestra de la cáscara de maduro fermentado; (b) Muestra del fruto del maduro fermentado.

Fuente: (Luis Hernández, 2018).

Una vez que las muestras han pasado su tiempo de fermentación se debe de realizar el proceso de tamizado.

### 2.1.3. Tamizado.

El proceso de tamizado no es nada más que la forma de separar mezclas, en este caso se trata de separar el líquido fermentado del residuo.

Para eso se empleó una lavadora de segunda mano, para emplearla como centrifugadora y separar las mezclas.



Figura 38. Proceso de tamizado del fruto del maduro: (a) colocación de la muestra fermentada dentro de la centrifugadora; (b) obtención del líquido fermentado para proceder con la destilación.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

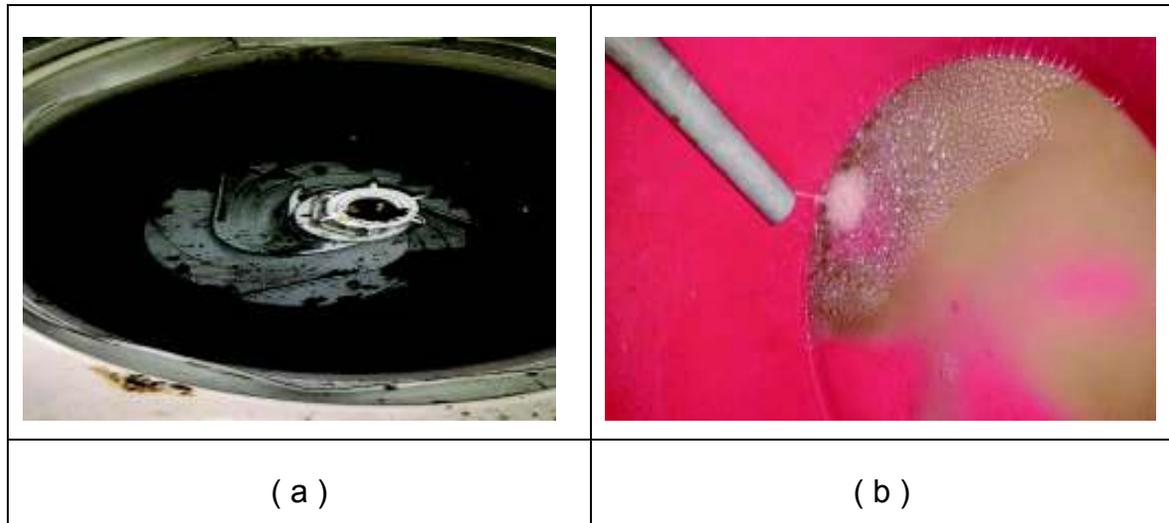


Figura 39. Proceso de tamizado de la cáscara del maduro: (a) colocación de la muestra fermentada dentro de la centrifugadora; (b) obtención del líquido fermentado para proceder con la destilación.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

#### 2.1.4. Proceso de Destilación

Para el proceso de destilación se empleó una destiladora casera, con la cual se obtuvo el etanol tanto de la cáscara del maduro como del fruto.



Figura 40. Equipo de destilación casera que se empleó para la obtención de etanol.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

El equipo de destilación casera consta de los siguientes elementos.

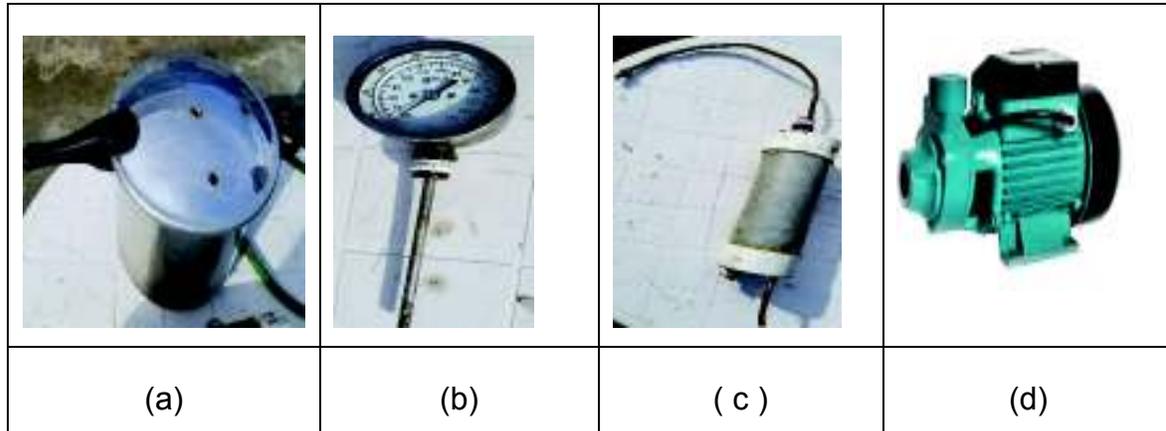


Figura 41. Componentes del equipo de destilación, (a) olla de presión Umco; Sensor de temperatura; Condensador; (d) Bomba de agua.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

La olla de presión se emplea para almacenar el líquido a ser destilado, sellado herméticamente para que no exista fugas de vapor y que el etanol en su estado gaseoso no se evapore; el sensor de temperatura nos indicara la temperatura a la que se está formando el etanol e ir recopilando esos datos , el condensador está construido con tubos de PVC y en su interior el serpentín, el mismo que está elaborado con cañería de cobre y por donde va a pasar el etanol en su estado gaseoso y pasara a su estado líquido, cuenta con dos orificios el condensador en donde ingresan dos mangueras por donde entrara el refrigerante en este caso agua que será retroalimentado por una bomba de agua de ½ HP marca Paolo.

Las muestras tanto de la cáscara y del fruto del maduro una vez obtenido el líquido fermentado se le va a colocar dentro de la destiladora por separado a cada muestra, si existe etanol en el líquido fermentado, a una temperatura aproximada de 78-80°C, empezara a pasar a su estado gaseoso y viajara a través del condensador donde se le enfriara y pasara de nuevo el etanol a un estado líquido, esas muestras se irán obteniendo y se les almacenara en un recipiente donde luego se procederá a medir el grado alcohólico obtenido de cada muestra ingresada.

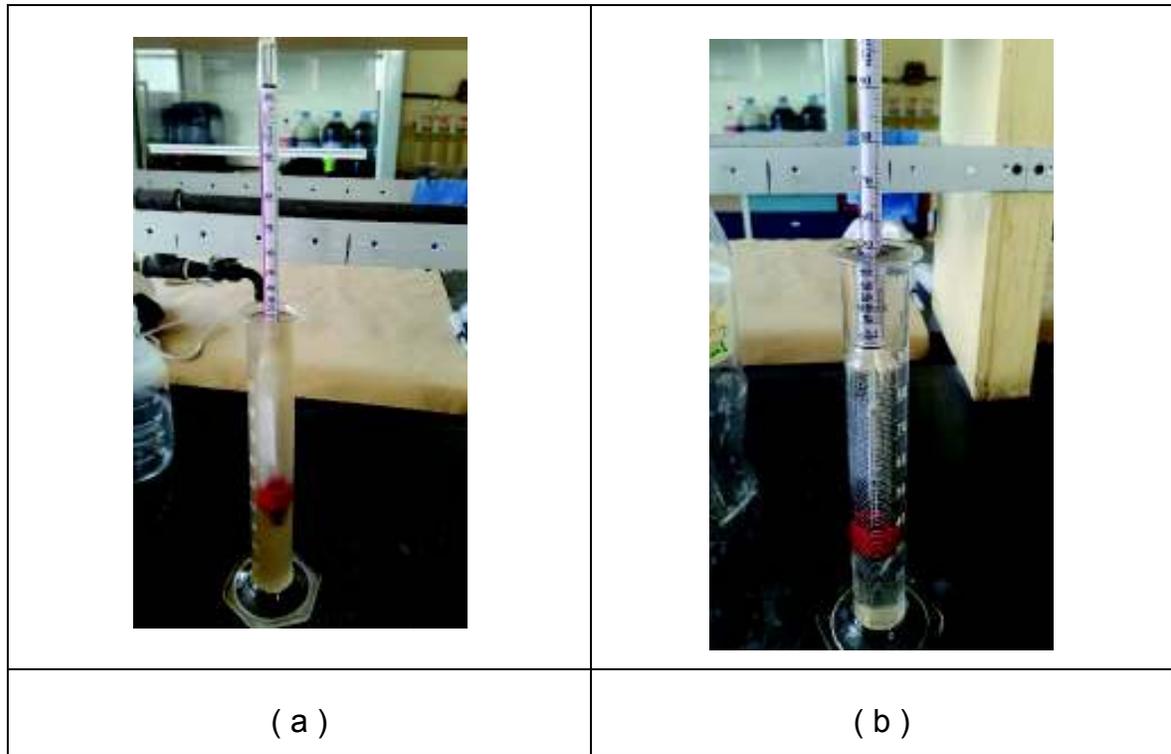
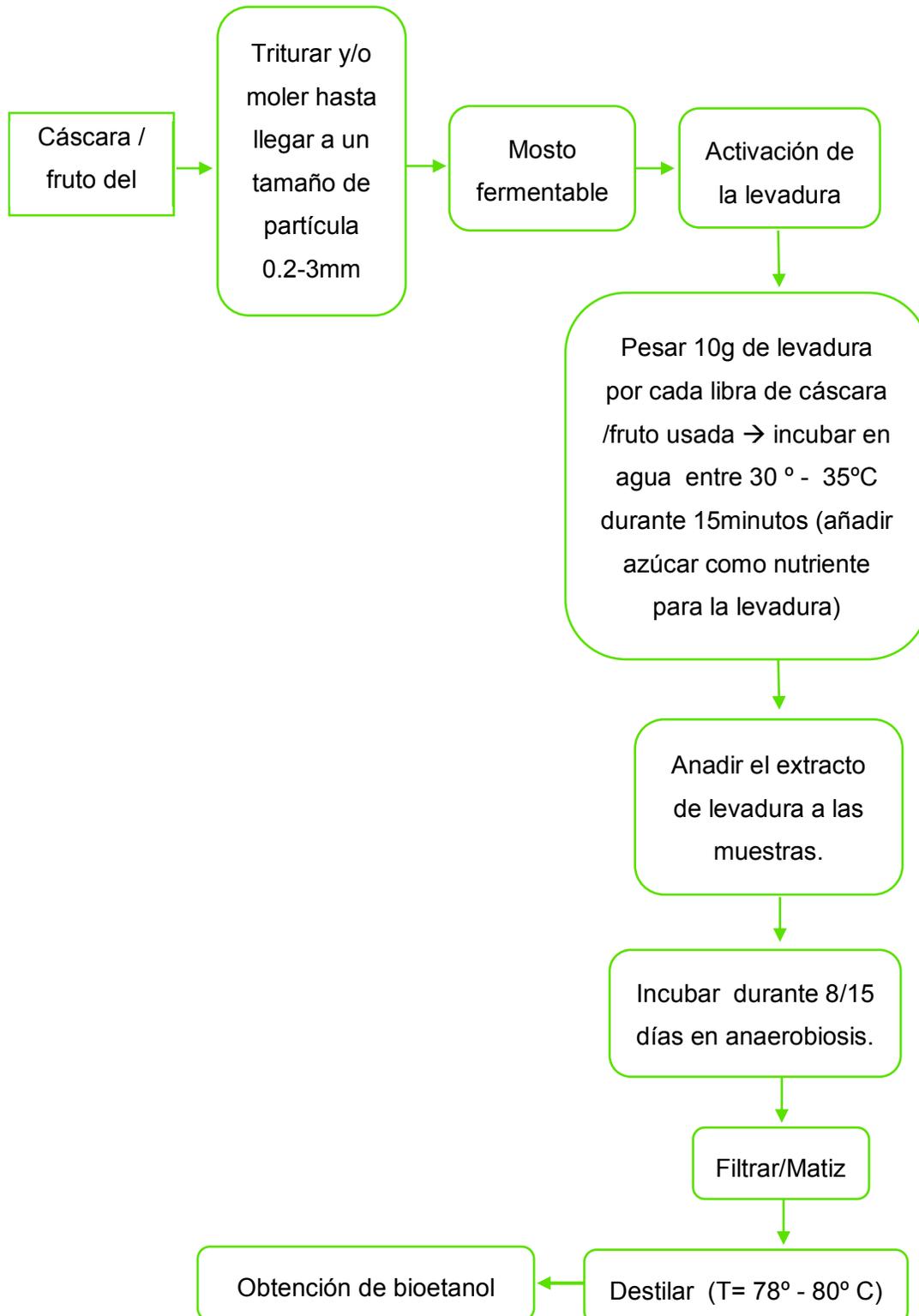


Figura 42. Obtención del bioetanol después del proceso de destilación: (a) obtención de bioetanol de la cáscara del maduro con 10° alcohólicos; (b) obtención de etanol de la muestra del fruto del maduro con 48 ° alcohólicos.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

**2.1.5. Diagrama de bloque del proceso de transformación de la materia lignocelulósica (cáscara de maduro) y fruto del maduro a bioetanol.**



Fuente: (Luis Hernández, 2018)

## 2.2. Transformación del bioetanol obtenido de la cáscara y del fruto del maduro a biogasolina

### 2.2.1. Reactor de lecho empacado

#### 2.2.1.1. Descripción de la construcción y operación del reactor de lecho empacado para la producción de hidrocarburos

##### 2.2.1.1.1. Descripción de la construcción

El reactor de lecho empacado para flujo continuo escala laboratorio cuenta de las siguientes partes:

##### 1. Componentes Mecánicos:

- ❖ Dos columnas de acero inoxidable de diámetro 1", y longitud 40 cm. Extremos ferrulados o bridados, instaladas sobre una armadura - soporte de acero inoxidable.
  - ❖ Un sistema de enfriamiento compuesto por: Un recipiente contenedor de un serpentín de enfriamiento, diam. ext. 8", y un serpentín interno en tubing ¼", 4 espiras a 6" de diámetro, soportado a la estructura metálica.
  - ❖ Tubing de interconexión entre los componentes citados de ¼ de pulgada. Accesorios de acople del tubing.
  - ❖ 2 válvulas de paso en línea de tubing.
  - ❖ Un tubo en la mitad del reactor de 2 mm de diámetro en donde va ir la termocupla.
- Descripción y especificaciones de materiales y partes auxiliares:
- Aislamiento térmico sobre columnas con lana mineral y forro de acero inoxidable atornillado
  - Todos los componentes metálicos del equipo son de acero inoxidable SS 304, con soldaduras esmeriladas, pulidas y acabado sanitario integral.
  - Dimensiones de las columnas: Longitud: 40 cm y DI: 1 pulgada. Contienen termocuplas de control de temperatura y resistencias de calentamiento.

Todo el tubing de interconexión es de acero inoxidable SS304. La siguiente figura muestra el diagrama del reactor de lecho empacado

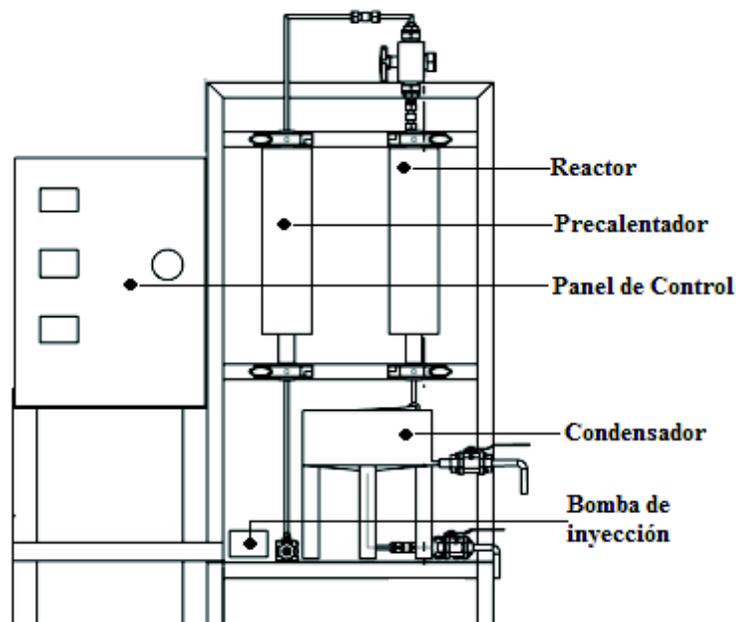


Figura 43. Diagrama esquemático del reactor a nivel laboratorio.

Fuente: (SERVICESUSER CIA. LTDA., 2017)

## **2. Componente Eléctrico:**

- ❖ Dos resistencias eléctricas cubriendo el precalentador y el reactor. Estas resistencias estarán alrededor de los tubos cubriendo los 40 cm de longitud y serán conectadas a controladores
- ❖ Tres controladores de temperatura. Un controlador para el precalentador, un controlador para el reactor y un controlador que mida la temperatura de la termocupla en el centro del reactor
- ❖ Accesorios y elementos de acople para montaje eléctrico y manejo del sistema.
- ❖ Una Bomba Peristáltica de inyección dosificada de reactantes desde 0,03 a 8,2 ml/min.

Las tuberías de interconexión fueron construidas de acero SS304 y de 6,35 mm de diámetro. Se utilizaron válvulas de control de flujo antes del precalentador y después del condensador. El método de calentamiento tanto para el precalentador como para el reactor se lo realizó mediante resistencias eléctricas conectadas al exterior de tubos de 1 pulgada. Las resistencias fueron conectas a controladores de temperatura (brainchild temperature controller btc - 9 300). La tubería que conecta el reactor al precalentador fue calentada con cintas de calentamiento conectadas a un transformador variable (Taco & Holtzapple, 2013, pp. 16-19).

La fabricación de equipos y tuberías fue hecha en acero inoxidable SS304 con acabado sanitario. De igual forma los accesorios para manejo y control fueron de acero inoxidable SS304. Las cintas de calentamiento fueron de fibra de vidrio. Las resistencias que se encuentran alrededor del reactor y del precalentador son metálicas.

#### **2.2.1.1.2. Operación del reactor de lecho empacado para la producción de hidrocarburos**

Se empleó un reactor de lecho catalítico a nivel laboratorio para realizar las experimentaciones, el cual tiene todos los componentes indispensables para manejar y controlar las temperaturas y velocidades espaciales a ser evaluadas.

El etanol que se utilizó para los experimentos fue etanol adquirido de la destilación de las muestras obtenidas tanto de la cáscara como del fruto del maduro, el etanol se mantuvo almacenado en unas botellas cerradas con plástico para evitar que este se evapore.

Para obtener la gasolina a partir de etanol se utilizó un equipo que consta de una bomba de inyección (Fisher Scientific 13-876-2 Variable-Flow Peristaltic Pump) que inyectó etanol al precalentador con un caudal constante. Se evaluaron caudales desde 0,33 a 1,04 mL/min. El etanol se ingresó a un precalentador, que estaba a una temperatura de 300 °C. El objetivo del precalentador es que el etanol (reactante) se evapore al ingresar al reactor y tenga un mejor contacto con la superficie del catalizador (Dehertog W, 1991, pág. 123). En el trayecto del precalentador al reactor se previó una disminución de temperatura a una inferior a los 300 °C.

El etanol vaporizado ingresó a un reactor a nivel laboratorio construido con un lecho empacado con el catalizador HZSM-5. Los productos que se obtuvieron en el reactor pasaron por la etapa de condensación, de enfriamiento rápido, aproximadamente a 0 °C. Para alcanzar esta temperatura se utilizó como refrigerante una mezcla conformada por hielo y agua, la cual alcanza una temperatura aproximada de 0 °C (Taco & Holtzapple, 2013, pág. 142)

El condensador consistía en un tubo en forma de espiral colocado dentro de un tanque, el mismo que está lleno de hielo y agua. Los productos obtenidos se enfriaron y se colocaron en un embudo de separación a temperatura ambiente. El producto líquido obtenido presentó dos fases, una fase orgánica de gasolina en la parte superior y otra fase acuosa

en la parte inferior las cuales posteriormente fueron separadas con la ayuda de un embudo de separación (Taco Vasquez S. A., 2013, pág. 21)

La Figura 44, muestra el proceso: el etanol almacenado fue succionado a través de la bomba de inyección hasta el precalentador, desde donde se alimentó al reactor de lecho catalítico fijo. Los productos de reacción salieron hacia el condensador, después, se ubicó un embudo recolector para la gasolina formada en estado líquido con un venteo de salida para los subproductos gaseosos. La Figura 44 muestra la imagen del equipo ya construido y en funcionamiento (Taco & Holtzapple, 2013)



Figura 44. Equipo del reactor de lecho empacado.

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

### **2.3. Definir Variables de la reacción de alcoholes a hidrocarburos (T, WHSV).**

Se realizaron las respectivas variaciones tanto de la temperatura como de la velocidad espacial para determinar las condiciones idóneas para la obtención de gasolina. La primera variable a estudiar fue la temperatura. Para esta reacción catalítica se utilizó la temperatura de reacción de: 340 °C, manteniendo a la vez un flujo determinado de reactante. El rango de temperaturas seleccionado fue mayor a los 300 °C pues a partir de esta temperatura empieza la deshidratación alcohólica. La temperatura de 410 °C es la máxima a emplearse, ya que temperaturas mayores hacen que los reactantes se conviertan en dióxido de carbono y agua (Salinas, 2016, pág. 3). La Tabla 11 muestra la condición de temperatura y velocidad espacial a ser estudiadas para la reacción del etanol sobre HZSM-5. La

temperatura se midió con una termocupla localizada en el centro del reactor, como se indica en la figura 45. Además por las reacciones de oligomerización producidas en el reactor no se logra alcanzar una temperatura exacta debido a la energía de reacción y la transferencias de calor difíciles de controlar; por lo que se acepta que la temperatura esté en un rango de exactitud de  $\pm 5$  °C (Taco & Holtzapple, 2013).

Tabla 11. Condición de T y WHSV para la reacción de etanol sobre HZSM-5 (Diseño experimental para la obtención de gasolina).

	WHSV (h <sup>-1</sup> )
T (°C)	0,98
340	Muestra Etanol

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

La segunda variable que se estudió fue el flujo del reactante. Esta variable está determinada por la velocidad espacial por hora, representada con la abreviatura en idioma inglés WHSV (*weight hourly space velocity*). Este parámetro es la relación entre el flujo másico de los reactantes dividido para la masa del catalizador almacenado en el reactor y tiene unidades del inverso del tiempo (h<sup>-1</sup>) (Salinas, 2016, pág. 4).

La velocidad de alimentación del alcohol se caracteriza por la velocidad espacial horaria en peso (WHSV), que se define como el peso de alimentación por hora por unidad de peso del catalizador cargado en el reactor. (Taco Vasquez S. A., 2013)

$$WHSV = \frac{m_{reactante}}{m_{catalizador}} \quad (2.1)$$

Donde:

$m_{reactante}$  = caudal másico al reactor (g/h)

$m_{catalizador}$  = masa del catalizador (g)

Por ejemplo, si el caudal másico es 10 g por hora al reactor y 10 g de catalizador cargado en el reactor, la WHSV es 1.0 h<sup>-1</sup>. (Taco Vasquez S. A., 2013)

Para esta reacción catalítica se utilizó el valor de WHSV de:  $0,98h^{-1}$ , manteniendo la temperatura constante en el reactor. Velocidades espaciales mayores hacen que el reactante no reaccione completamente (Salinas, 2016). La WHSV afectará a la conversión que se obtendrá con la reacción catalítica (Mañes i Amigó, 2004, págs. 125-127) El catalizador utilizado fue una zeolita del tipo HZSM-5 (con una composición de  $\frac{\text{Silicio}}{\text{Aluminio}} = 280$ ). Esta zeolita es comercial y se la compró al fabricante Zeolyst International. Primero al catalizador se lo peletizó con la ayuda de una prensa hidráulica, alrededor de 60 g de catalizador fueron triturados, donde se obtuvo una pastilla; la cual fue trizada en pedazos menores a 1 cm y se los llamó pellets. A los pellets se los ubicó en la mitad del reactor mientras que un material de vidrio se colocó en la parte inferior y superior del reactor como se puede observar en la Figura 45 (Salinas, 2016).

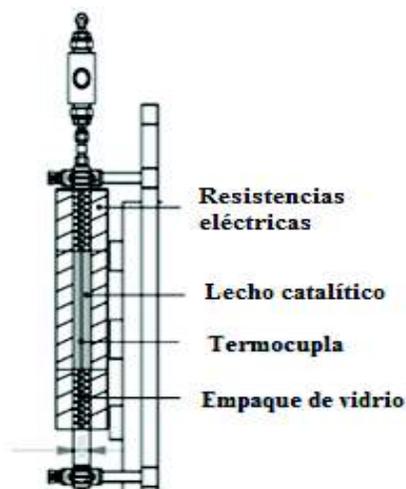
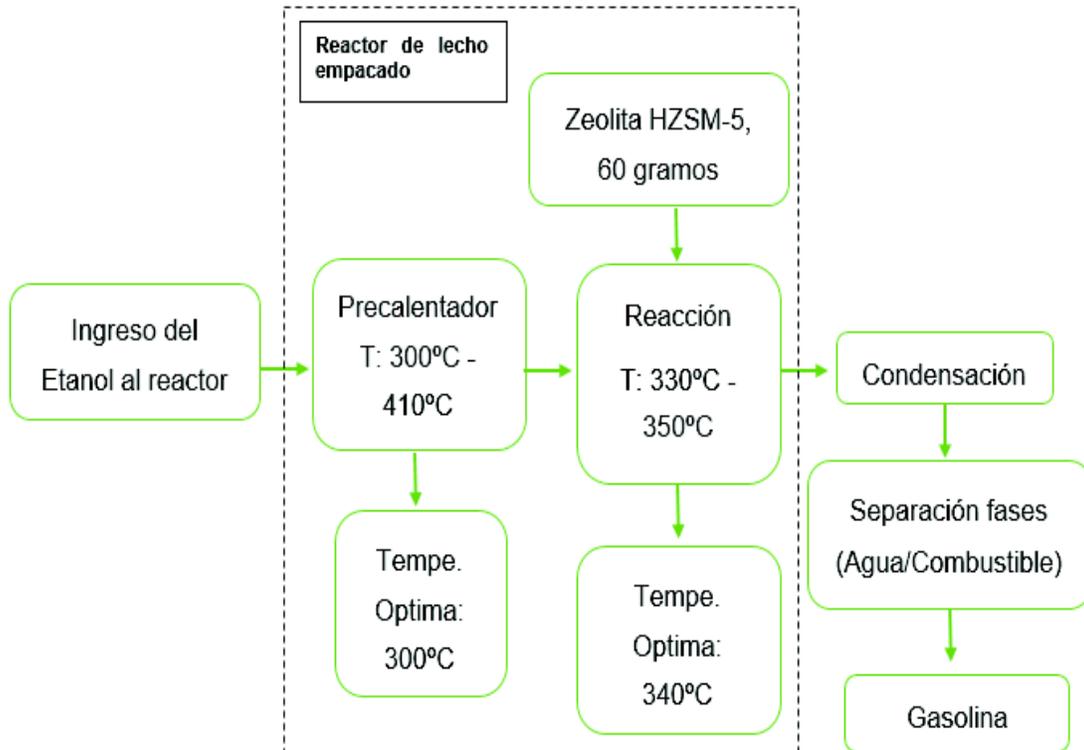


Figura 45. Esquema del interior del lecho empacado del reactor.

Fuente: (Salinas, 2016)

### 2.3.1. Diagrama de bloque proceso de obtención de combustible a través del etanol obtenido a través del fruto del maduro.



Fuente: (Luis Hernández, 2018)

## 2.4. Octanometría

### 2.4.1. Octanaje de combustibles (Octanometría)

El número de octano u octanaje, es aquel que indica la capacidad antidetonante de los combustibles, es decir, es una característica que indica la capacidad de no hacer explosión en las máquinas de combustión interna, para así lograr alcanzar la mayor cantidad de energía útil.

En términos sencillos, los combustibles son la principal fuente de energía para que funcionen los motores, pero para ello la energía almacenada en el combustible debe ser liberada y solo así se genera el movimiento, ya que en los motores de combustión interna en su interior se generan grandes presiones y temperaturas, puede suceder que en el momento de compresión donde la temperatura se eleva, puede existir la posibilidad de que el combustible se encienda, se auto-detone sin la necesidad de una chispa.

Es así que el octanaje mide la presión y la temperatura que puede resistir un combustible antes de auto-detonar sin que se emplee algún método externo (encendido por chispa).

Para saber la calidad antidetonante de una gasolina se efectúan pruebas en un motor, en donde se obtienen los parámetros de RON y MON:

- RON (Research Octane Numbre), es el número de octano de investigación, se determina efectuando una velocidad de 600 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de entrada de aire de 51.7°C. (Barroso Castillo, 2013).

Esta prueba se realiza bajo los estrictos procedimientos de ASTM D2699 El valor se calcula comparando el autoencendido que provoca la gasolina comparada con el producido en la sustancia que se usa como patrón de medida; es decir, la mezcla de isooctano y n-heptano. Se compara el golpeteo o sonido que realiza la gasolina hasta que sea igual al de la mezcla estándar; por tanto, igual número de octanaje. (Quispe Medina, 2016)

- MON (Motor Octane Number), es el número de octano del motor, se determina mediante una corrida de prueba en una maquina a una velocidad de 90 RPM, y con una temperatura de 149°C, se realiza bajo los estrictos procedimientos de ASTM D277. (Barroso Castillo, 2013)

Para la gasolina comercial, determinan el octanaje a través de un promedio simple entre ambos valores RON y MON, como se puede apreciar en la siguiente formula:

$$Octanaje = \frac{RON + MON}{2} \quad (2.2)$$

La escala del número de octano está representada por dos hidrocarburos puros. Uno con alta resistencia a la detonación y otro con baja resistencia a la detonación. El iso-octano (2, 2, 4 trimetilpentano) es el compuesto con alta resistencia a la detonación y tiene asignado el valor de 100; el n-heptano como el compuesto con baja resistencia a la detonación y tiene asignado el valor de 0. Estos dos compuestos tienen la ventaja de tener características similares como su densidad, punto de ebullición, presión de vaporización y límites de inflamabilidad. En efecto, el número de octano de un combustible es el porcentaje de volumen de isooctano en la mezcla con n-heptano que muestra similar desempeño antidetonante que el combustible de prueba cuando es probado en un motor

estándar bajo condiciones estándar. Por tanto, una mezcla con 95% de iso-octano y 5% de n-heptano en volumen se le asigna el número de 95 para ambas escalas de RON y MON. (Quispe Medina, 2016)

La diferencia entre el RON y el MON es conocido como la sensibilidad del combustible. La calidad antidetonante del combustible es mejor descrita por el índice de octano,  $OI = RON - K \cdot S$ , donde K es una constante empírica que depende únicamente del diseño del motor y condiciones de operación. (Quispe Medina, 2016)

Como referencia, en la Tabla 12, se indican las principales propiedades físico-químicas de los alcoholes y gasolinas.

Tabla 12. Principales Propiedades físico-químicas de los alcoholes y gasolinas.

<b>Propiedades</b>	<b>Etanol</b>	<b>Gasolina</b>
Fórmula molecular	$C_2H_5-OH$	$C_4-C_{12}$
Composición (C, H, O) en % en masa	52, 13, 35	86, 14, 0
Masa molecular (g/mol)	46.07	
Solubilidad en agua a 20 C (ml/100 ml de agua)	Miscible	<1
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	26.8	42.8
Densidad a 20 C (kg/m <sup>3</sup> )	789	7.36
Punto de ebullición °C	78	25 a 215
Relación estequiométrica aire/combustible	9	12.7
Calor latente de vaporización (KJ/kg)	904	380-500
<b>RON</b>	107	91-99
<b>MOM</b>	89	81-89

Fuente: (Quispe Medina, 2016)

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los datos experimentales obtenidos durante el proceso de producción de bioetanol de la cáscara y del fruto del maduro y del proceso de transformación del bioetanol obtenido a gasolina en el reactor de lecho empacado. Los valores experimentales de obtención de la parte de bioetanol son registrados en temperatura y los grados alcohólicos alcanzados, mientras que en la parte de biogasolina son los valores experimentales registrados en temperatura y WHSV.

#### 3.1. Pruebas Experimentales

##### 3.1.1. Etapa de obtención de bioetanol de la cáscara y del fruto del maduro.

###### 3.1.1.1. Cáscara del maduro.

Para la cáscara de maduro se trabajó con un peso total de 22.5 kg, dividido como se muestra en la Tabla 13, donde se obtuvo los siguientes datos:

Tabla 13. Número de muestras con el peso de la cáscara de maduro a ser fermentado y el líquido obtenido después del proceso de fermentación a ser destilado.

Nº de muestra	Peso ( kg)	Líquido fermentado obtenido ( l )
1	4.5	4
2	4.5	4
3	4.5	4
4	4.5	4
5	4.5	4

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Luego de obtener el líquido fermentado, se procedió a la etapa de destilación donde se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 14. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 1 de la cáscara de maduro a los 3 días de fermentación.

<b>Nº de muestra</b>	<b>Días de fermentación</b>	<b>Temperatura de destilación (°C)</b>	<b>Grados alcohólicos</b>
1	3	79-80	0
		81-82	0
		83-84	0
		85-86	0
		87-88	0
		89-90	Agua

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Tabla 15. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 2 de la cáscara de maduro a los 6 días de fermentación.

<b>Nº de muestra</b>	<b>Días de fermentación</b>	<b>Temperatura de destilación (°C)</b>	<b>Grados alcohólicos</b>
2	6	79-80	0
		81-82	0
		83-84	0
		85-86	0
		87-88	0
		89-90	Agua

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Tabla 16. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 3 de la cáscara de maduro a los 9 días de fermentación.

<b>Nº de muestra</b>	<b>Días de fermentación</b>	<b>Temperatura de destilación (°C)</b>	<b>Grados alcohólicos</b>
3	9	79-80	0
		81-82	0
		83-84	5
		85-86	3
		87-88	1
		89-90	Agua

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Tabla 17. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 4 de la cáscara de maduro a los 12 días de fermentación.

<b>Nº de muestra</b>	<b>Días de fermentación</b>	<b>Temperatura de destilación (°C)</b>	<b>Grados alcohólicos</b>
4	12	79-80	0
		81-82	0
		83-84	11
		85-86	6
		87-88	2
		89-90	Agua

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Tabla 18. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 5 de la cáscara de maduro a los 15 días de fermentación.

Nº de muestra	Días de fermentación	Temperatura de destilación (°C)	Grados alcohólicos
5	15	79-80	0
		81-82	0
		83-84	15
		85-86	8
		87-88	3
		89-90	Agua

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

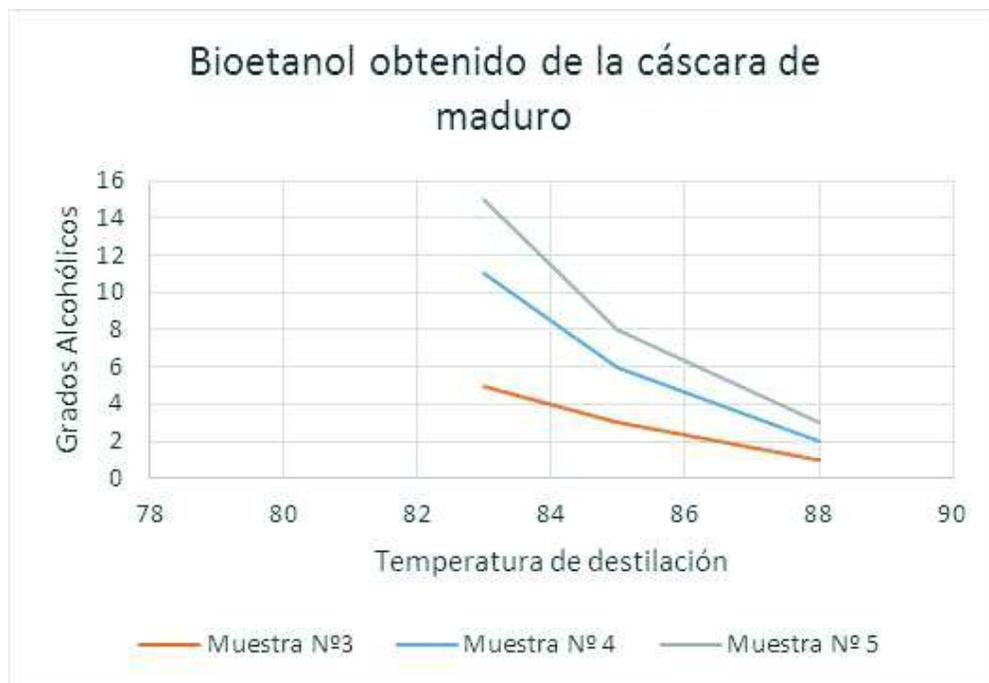


Figura 46. Curva de obtención del bioetanol en el lapso de 15 días de fermentación de la cáscara del maduro.

Fuente: (Luis Hernández, 2018).

### **3.1.1.1.1. Análisis de Resultados**

- Como se pudo observar a partir del noveno (9) día, se obtuvo la presencia de etanol en las muestras fermentadas, ya que en los días anteriores no se presencié formación alguna. También se puede apreciar que se obtuvo etanol de grado alcohólico bajo, esto puede deberse a que solo se le realizó un tratamiento físico y no se lo completó con un tratamiento con hidrólisis para mejorar el resultado.
- También se puede apreciar que el alto contenido de lignina que tiene la cáscara del maduro es un gran impedimento para poder obtener solo con un tratamiento físico etanol con un elevado grado alcohólico ya que más del 60% de la composición química de la cáscara es de lignina.
- Con respecto a la destilación se puede apreciar que cuando la temperatura alcanza los 83-84°C aproximadamente, se empieza a obtener etanol, además, que al seguir aumentando la temperatura de destilación, empieza a bajar el contenido de grado alcohólico de las muestras, esto se produce ya que la destilación se va empobreciendo en etanol a tal punto que si se siguiera destilando solo se va a obtener agua.

### 3.1.1.2. Fruto del maduro

Para el fruto del maduro se trabajó con un peso total de 47 kg, dividido como se indica en la Tabla 19, donde se obtuvo los siguientes datos:

Tabla 19. Número de muestras con el peso del fruto de maduro a ser fermentado y el líquido obtenido después del proceso de fermentación a ser destilado.

<b>Nº de muestra</b>	<b>Peso ( kg)</b>	<b>Líquido fermentado obtenido ( l )</b>
1	46.2	17
2	46.2	17
3	34.2	12

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Luego de obtener el líquido fermentado, se procedió a la etapa de destilación donde se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 20. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 1 del fruto del maduro a los 3 días de fermentación.

<b>Nº de muestra</b>	<b>Días de fermentación</b>	<b>Temperatura de destilación (°C)</b>	<b>Grados alcohólicos</b>
1	3	79-80	50
		81-82	50
		83-84	48
		85-86	40
		87-88	28
		89-90	Agua

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Tabla 21. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 2 del fruto del maduro a los 6 días de fermentación.

<b>Nº de muestra</b>	<b>Días de fermentación</b>	<b>Temperatura de destilación (°C)</b>	<b>Grados alcohólicos</b>
2	6	79-80	50
		81-82	48
		83-84	40
		85-86	35
		87-88	15
		89-90	Agua

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Tabla 22. Datos experimentales obtenidos de la muestra número 3 del fruto del maduro a los 9 días de fermentación.

<b>Nº de muestra</b>	<b>Días de fermentación</b>	<b>Temperatura de destilación (°C)</b>	<b>Grados alcohólicos</b>
3	9	79-80	48
		81-82	40
		83-84	35
		85-86	28
		87-88	8
		89-90	Agua

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

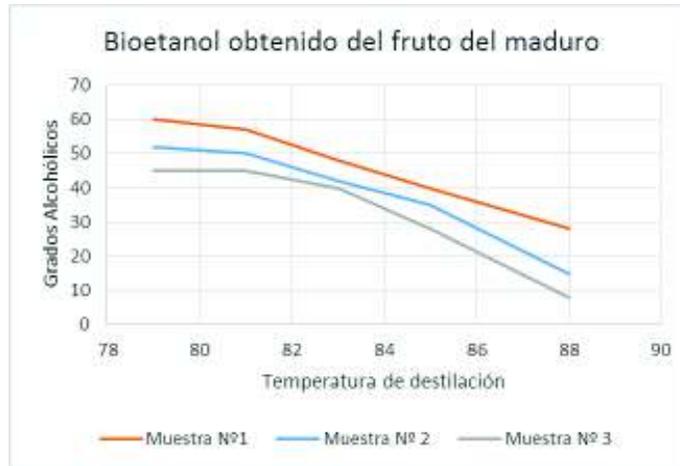


Figura 47. Curva de obtención del bioetanol en el lapso de 9 días de fermentación del fruto del maduro.

Fuente: (Luis Hernández, 2018).

### 3.1.1.2.1. Análisis de Resultados

- Como se puede apreciar en los datos recopilados, se pudo obtener un mejor rendimiento de etanol con el fruto del maduro ya que en este no influye la parte de la lignina ni la hemicelulosa que está presente en los residuos lignocelulósicos y que dificultan la formación de azúcares fermentables para la producción de etanol, el fruto del maduro tiene un alto contenido de glucosa (20%), sacarosa (66%) y fructuosa (14%), los mismos que son azúcares simples, estos azúcares presentes en el fruto del maduro son fácilmente asimilables y fermentables, por lo cual la conversión con el tratamiento físico aplicado fue idóneo para la obtención de etanol en un considerable grado alcohólico (10-55 ° alcohólicos), ya que de esta forma se podrá adquirir volúmenes considerables para poder realizar las pruebas de transformación a hidrocarburos en este caso de biogasolina.
- En la parte de destilación se puede observar que en el rango de temperatura comprendido entre 79-80°C se obtiene el mayor grado alcohólico posibles el mismo que va perdiendo sus valores, ya que en el transcurso que aumenta la temperatura se va empobreciendo el etanol de la destilación hasta el punto de obtener solo agua. Se pudo apreciar que mientras pasaban los días el líquido fermentado a destilar se obtenía valores menores de etanol, esto se puede producir ya que la levadura al

demorarse en la destilación se produce microorganismos que destruyen a la celulosa y glucosa, por consiguiente se obtiene un menor rendimiento del mismo.

### 3.1.2. Etapa de obtención de biogasolina a partir del etanol obtenido de la cáscara y del fruto del maduro.

Para poder realizar las pruebas primero se procedió a calcular las densidades de las muestras de etanol obtenidos tanto del fruto como de la cáscara de maduro, se emplearon las muestras que se obtuvieron en gran cantidad de litros.

Tabla 23. Grado alcohólico de las muestras de etanol con su respectiva densidad.

Tipo	Grado Alcohólico	Densidad	Litros
Cáscara de maduro	15	0.97523	3
Fruto	50	0.91377	26
	35	0.94492	8

Fuente: (Luis Hernández ,2018)

Luego de determinar las densidades de las diferentes muestras se procedió a realizar las respectivas experimentaciones con la temperatura 340 °C y la velocidad espacial 0.98 h<sup>-1</sup>, quedando de la siguiente forma:

Tabla 24. Diseño experimental para la obtención de gasolina con el etanol obtenido de la cáscara del maduro con grado alcohólico de 15.

	<b>WHSV (h<sup>-1</sup>)</b>
<b>T (°C)</b>	<b>0,98</b>
340	Etanol cáscara = 15°

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Tabla 25. Diseño experimental para la obtención de gasolina con el etanol obtenido del fruto del maduro con grado alcohólico de 35.

	<b>WHSV (h<sup>-1</sup>)</b>
<b>T (°C)</b>	<b>0,98</b>
340	Etanol fruto = 35°

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Tabla 26. Diseño experimental para la obtención de gasolina con el etanol obtenido del fruto del maduro con grado alcohólico de 50.

	<b>WHSV (h<sup>-1</sup>)</b>
<b>T (°C)</b>	<b>0,98</b>
340	Etanol fruto = 50°

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

A los productos obtenidos de la reacción se les realizaron los análisis estándar para gasolinas comerciales. El análisis que se realizó fue para determinar octanaje de la muestra obtenida comparando al octanaje de una gasolina comercial (Salinas, 2016).

### 3.1.2.1. Análisis de resultado

Los análisis realizados están detallados en la Tabla 27 con su valor mínimo y máximo y su respectiva norma INEN para determinar el octanaje. Este análisis se realizó para evaluar y comparar las características de la gasolina obtenida en relación con la gasolina comercial. Bajo estos parámetros se determinaron las condiciones de reacción en las que se obtuvo una gasolina similar a una comercial (Salinas, 2016).

Tabla 27. Análisis realizados a las muestras de gasolina.

<b>Análisis</b>	<b>Unidad</b>	<b>Mín</b>	<b>Máx</b>	<b>Norma INEN</b>
Determinación del número de octano	RON	81	-	2102:1988

Fuente: (Salinas, 2016)

Para identificar las mejores condiciones de reacción se lo realizo analizando las condiciones de operación de T y WHSV en donde se obtuvo una gasolina con características similares a una gasolina comercial.

De los experimentos realizados solo 1 dio resultados positivos produciéndose gasolina, en los otros experimentos solo se produjo la deshidratación alcohólica, por lo cual no fue posible obtener muestras de estos ya que su porcentaje de conversión a gasolina fue muy bajo ( $\leq 1\%$ ). El experimentos que dio una conversión aceptable a gasolina ( $\geq 15\%$ ) para poder ser analizado fue el experimento relacionado al etanol obtenido del fruto del maduro con grado alcohólico de 50, con una velocidad espacial WHSV =  $0,98\text{ h}^{-1}$  y T=  $340^{\circ}\text{C}$

Los porcentajes de conversión fueron calculados con los balances de masa realizados para los experimentos de los cuales se pudo obtener muestras. Esto quiere decir que para el caso del fruto del maduro solo se produjo gasolina a la velocidad espacial (WHSV =  $0.98\text{ h}^{-1}$ ). Para el resto de experimentos el etanol solo se deshidrató obteniéndose como productos agua y eteno. Con lo cual se comprobó que el etanol primero se deshidrata a eteno y agua para este caso de estudio. Con las condiciones de la velocidad espacial WHSV =  $0,98\text{ h}^{-1}$ , y T=  $340^{\circ}\text{C}$ , el eteno se oligomeriza a hidrocarburos líquidos, formando gasolinas (Salinas, 2016).

La siguiente tabla, muestra los resultados de los análisis realizados al hidrocarburo líquido del experimento relacionado con el fruto del maduro con grado alcohólico de 50. Se determinó que el número de octano no varía a medida que aumenta la temperatura a WHSV =  $0,98\text{ h}^{-1}$ . El número de octano se mantiene alrededor de 96,5 para el experimento. Para Ecuador, estos valores son superiores al de una gasolina comercial Súper, cuyo valor es de 92 (Norma INEN 2102, 1998) (Salinas, 2016).

Tabla 28. Resultados obtenidos con la muestra de etanol del fruto de maduro con grado alcohólico de 50.

<b>Ensayo</b>	<b>Unidad</b>	<b>Fruto del maduro = 50° Alcohólicos (340°C)</b>
Número de octano	---	96,5

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Se propuso realizar un diseño experimental con todas las muestras obtenidas de etanol tanto de la cáscara como del fruto para transformarles a hidrocarburos y determinar la tendencia de octanaje, pero no se los pudo analizar ya que el porcentaje de conversión fue muy bajo (<1%), lo cual no estaba previsto ya que se esperaba tener biogasolina líquida con características similares a una gasolina comercial, debido a que en las muestras obtenidas solo se obtuvo agua, etano y gases no condensables productos de la deshidratación alcohólica y el poco tiempo de residencia de estos compuestos en el reactor por las velocidades espaciales planteadas para este estudio (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2016, págs. 239-246).

En la siguiente tabla se muestran el balance de masa realizado utilizando como base 16447.86 g de etanol, los mismos que fueron pesados e inyectados en el reactor, los productos finales obtenidos fueron pesados de igual forma, primero se pesó el conjunto formado por agua e hidrocarburo, después a estos se los separó con la ayuda de un embudo de separación, ya separados se procedió a pesarlos, con esto se pudo calcular los gases no condensables producidos en la reacción (Salinas, 2016). La gasolina que se obtuvo fue a 340 °C (600 g) que corresponde a un rendimiento del 14 %.

Tabla 29. Balance de masa del experimento del fruto del maduro correspondiente a las condiciones de T=340°C y WHSV =0.98h<sup>-1</sup>.

<b>Balance de masa total</b>				
<i>Entrada:</i>	<i>Productos</i>			
	<b>HC líquido Gasolina</b>	<b>HC Gases</b>	<b>Agua Gases</b>	<b>Agua Total</b>
	<b>(g)</b>	<b>(g)</b>	<b>(g)</b>	<b>(g)</b>
16447.86 (g) Etanol				
T= 340°C WHSV=0.98h <sup>-1</sup>	600	4410.76	3213.17	11437.1

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

Para el cálculo del balance de masas, primero se calcula la densidad del etanol obtenido a 50° alcohólicos, que nos da 0.91377 g/ml (International organisation of legal metrology, 1972), además se empleó alrededor de 18000 ml de etanol del fruto del maduro a 50° alcohólicos.

Una vez con estos datos se procede a realizar un regla de 3 para obtener los gramos de etanol empleados:

$$18000_{ml} * 0.91377 \frac{g}{ml} = 16447.86_{g \text{ de Etanol}} \quad (3.1)$$

Ya obtenido los gramos de etanol que fueron empleados, se divide para 2 para obtener el etanol y el agua en el proceso, teniendo como resultado:

8223.93 g de etanol y 8223.93 g de agua

Luego se procede a hacer una relación entre el peso molar del etanol (46.07 g) y los gramos de agua para obtener el agua evaporada (gases) del proceso, quedando de la siguiente manera:

$$8223.93_{g \text{ de agua}} * \frac{18_{g H_2O}}{46.07_G} = 3213.17_{g H_2O \text{ no generada (Gases)}} \quad (3.2)$$

Procedemos a calcular la cantidad de agua total generada en el proceso sumando el agua procedente de la división (8223.93 g de agua) más el agua no generada (3213.17 g) de agua no generada, obteniendo el siguiente resultado:

$$8223.93 + 3213.17 = 11437.1_{g \text{ de } H_2O \text{ total}} \quad (3.3)$$

Ahora procedemos a calcular los Hidrocarburos totales (gasolina) obtenido en el proceso, para eso tomamos la mitad del etanol (8223.93 g) y de igual forma se realizar una relación entre el peso molar del etanol (46.07 g) y del etanol generado combustible (28.07 g), quedando de la siguiente manera:

$$8223.93_{g \text{ de etanol}} * \frac{28.07_{g \text{ HC}}}{46.07_G} = 5010.76_{g \text{ HC total}} \quad (\text{HC total obtenido}) \quad (3.4)$$

Luego se determina los hidrocarburos evaporados de la resta entre el peso de la gasolina obtenida (600 g) menos los hidrocarburos totales (5010.76g), obteniendo el siguiente resultado:

$$5010.76_{g \text{ HC totales}} - 600_{g \text{ de Gasolina obtenida}} = 4410.76_{g \text{ de HC evaporado}} \quad (3.5)$$

Se procede a calcular el rendimiento de la gasolina obtenida, para eso se divide los HC totales para la gasolina obtenida, como se muestra a continuación:

$$n = \frac{600_{g \text{ Gasolina obtenida}}}{4410.76_{g \text{ de HC total}}} = 14 \% \quad (3.6)$$

Para tener una comparación con el resultado obtenido, se sabe que al emplear etanol 100 % puro y transformarlo a gasolina se obtiene el 50% de rendimiento es decir 50% de hidrocarburos (gasolina) y 50% de agua, con el resultado obtenido se hubiese esperado un rendimiento entre el 20-25 % al ser etanol al 50% es decir etanol con 50° alcohólicos, pero se obtuvo 14%, lo cual es considerado un rendimiento bajo.

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. Conclusiones.

- En el proceso de obtención de bioetanol producido de la cáscara de maduro, se obtuvieron muestras de grados alcohólicos entre 5°, 10° y 15°, esto debido a que la cáscara de maduro está compuesto por una gran cantidad de lignina, donde, para la eliminación de la misma se debe de emplear diversos procesos como hidrolisis acida o aplicación de encimas para así tratar de obtener grados alcohólicos más altos, para obtener las muestras fermentables se optó por el empleo un tratamiento físico.
- Para obtener bioetanol del fruto del maduro, se obtuvieron muestras de 10°, 20°, 28°, 38°, 40° y 50° alcohólicos , esto debido a que el fruto del maduro en su composición química cuenta con una cantidad considerable de almidón, para lo cual en una fermentación, este pasa a convertirse en azúcares fermentables como: sacarosa, fructuosa y glucosa.
- En la cáscara de maduro existe la presencia de lignina y hemicelulosa, los mismos que solo están presentes en los residuos lignocelulósicos y actúan como escudos para evitar que a través de cualquier método químico o físico se logre crear azúcares fermentables (glucosa).
- Se pudo determinar que el proceso de fermentación de la cáscara de maduro fue de 15 días, en donde se logró adquirir muestras de bioetanol de hasta 15° alcohólicos, que en el transcurso de los 8 primeros días no se obtuvieron resultados positivos y posteriormente desde el 9no día hasta el 15avo se obtuvieron ya muestras, las mismas que al ser pasadas por el proceso de destilación se obtuvo etanol, posteriormente pasado los 15 días, no se generaba más fermentación de las muestras.
- La selección de las mejores condiciones de reacción dependió de los parámetros de las normas utilizadas. Una gasolina comercial tiene solamente un rango de valores permitidos para los distintos análisis que se realizaron. La mejor condición de T y WHSV fue la que presentó similitudes entre las muestras y una gasolina

comercial. Es decir: el octanaje de una gasolina comercial está en el rango de 81 mínimo para la gasolina extra y 92 mínimo para la gasolina súper para Ecuador como está estipulado en la norma INEN 2102:1988, por lo que el mejor hidrocarburo obtenido será el que esté más cerca a esos valores.

- Se pudo determinar que con las muestras seleccionadas tanto de la cáscara de maduro (15 ° alcohólicos) como del fruto (35 ° alcohólicos) a velocidad espacial WHSV seleccionada, el etanol se transformó únicamente a eteno y agua para este caso de estudio, esto puede ser debido el tiempo de residencia del eteno producido no fue lo suficiente para que se oligomerice, ya que solamente a  $0,98 \text{ h}^{-1}$  y temperatura a  $340^{\circ}\text{C}$ , el etanol del fruto del maduro con  $50^{\circ}$  alcohólicos, no solo se deshidrato, sino que también se oligomerizó a biogasolina .
- Para este caso experimental se puede determinar que las condiciones más optimas son las empleadas en el experimento con ( $T= 340^{\circ}\text{C}$  y  $\text{WHSV}= 0.98\text{h}^{-1}$ ) ya que con estas condiciones de operación la biogasolina obtenida supera el octanaje de una gasolina comercial empleando norma INEC (935:2016). El resto de muestras de etanol obtenidas tanto de la cáscara como del fruto, la obtención de biogasolina es despreciable por su bajo porcentaje de conversión menor al 1 %.
- Los porcentajes de conversión fueron calculados con los balances de masa realizados para los experimentos de los cuales se pudo obtener muestras. Esto quiere decir que para el caso del fruto y de la cáscara de maduro solo se produjo gasolina a la velocidad espacial ( $\text{WHSV} = 0.98 \text{ h}^{-1}$ ). Para el resto de experimentos el etanol solo se deshidrató obteniéndose como productos agua y eteno. Con lo cual se comprobó que el etanol primero se deshidrata a eteno y agua. En cambio si la velocidad espacial es ( $\text{WHSV} = 0,98\text{h}^{-1}$ ), el eteno se oligomeriza a hidrocarburos líquidos, formando gasolinas.
- Se propuso realizar un diseño experimental con todas las muestras obtenidas de etanol tanto de la cáscara como del fruto para transformarles a hidrocarburos y determinar la tendencia de octanaje pero no se los pudo analizar ya que el porcentaje de conversión fue muy bajo (<1%), lo cual no estaba previsto, se esperaba tener biogasolina líquida con características similares a una gasolina comercial, debido a que en las muestras obtenidas solo se obtuvo agua, eteno y gases no condensables productos de la deshidratación alcohólica y el poco tiempo

de residencia de estos compuestos en el reactor por las velocidades espaciales planteadas para este estudio.

- El octanaje de la biogasolina obtenida a partir del bioetanol producido de la cáscara y del fruto de maduro a través de la fermentación y transformación en un reactor de lecho empacado, es de 96,5; lo que significa que es una biogasolina que se obtuvo con características similares a la de una gasolina comercial y que cumple las normas que caracterizan a esta para determinar que es una gasolina de alto octanaje.

## 4.2. Recomendaciones.

Para futuras investigaciones con respecto a este tema de tesis se recomienda:

- Emplear otros métodos de tratamiento físicos como pirólisis, explosión de vapor, explosión con fibra de amoníaco, explosión con CO<sub>2</sub> y realizar los estudios necesarios para determinar el comportamiento de la cáscara de maduro con los mismo
- Aplicar un tratamiento de hidrólisis ácida o alcalina para mejorar el rendimiento de obtención de etanol de la cáscara del maduro, ya que en este proyecto no se lo aplico debido a que no se contaba con los elementos necesarios para el mismo.
- Al momento de realizar el proceso de fermentación tanto de la cáscara como del fruto, tratar en lo posible tener un sellado hermético en donde vayan a ser colocados las muestras, para que sea más eficiente el proceso.
- Tratar de recrear las condiciones óptimas investigadas en artículos científicos para estandarizar los procedimientos a las condiciones más favorables para desarrollar este tipo de proyectos, los mismos que servirán para poder tener una referencia más clara y precisa de los pasos a seguir para producir gasolina del etanol obtenido tanto de la cáscara como del fruto del maduro.

## 5. Bibliografía

- Abril González, M. F. (2016). *Optimización de la reacción de hidrólisis ácida de los residuos de la planta de banano, para mayor rendimiento a glucosa*. Cuenca: Universidad de Cuenca: Facultad de Ciencias Químicas - Escuela de Ingeniería Química.
- Abril, A., & Navarro, E. A. (2012). *Etanol a partir de biomasa lignocelulósica*. Gráficas Sol - Écija.
- Ambuludi Gualan, M. M. (2014). *Implementación de un destilador simple para la obtención de etanol a partir del penco azul (agave americano) para la planta de alimentos del Campus Juan Lunardi Paute*. Cuenca: Universidad Politécnica Salesiana Sede Cuenca: Carrera de Ingeniería Agropecuaria Industrial.
- Arellano Perales, C. (2015). *Obtención de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos sometidos a hidrólisis enzimática*. Orizaba: Universidad Veracruzana: Facultad de Ciencias Químicas - Maestría en Ciencias en Procesos Biológicos.
- Barroso Castillo, J. (2013). *¿Qué es Octanaje?*
- Calero Silva, M. S. (2011). *Investigación del potencial de los subproductos del proceso de obtención de etanol lignocelulósico para la producción de biogás mediante fermentación anaerobia y su análisis por cromatografía de gases*. Quito: Pontificia Universidad Católica del Ecuador: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Escuela de Ciencias Químicas .
- Cholota Palate, L. O., & Mora Ruiz, O. L. (2010). *Diseño, construcción y pruebas de un sistema prototipo para la producción de etanol a partir de papa, zanahoria, remolacha y lacto suero*. Riobamba: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo: Facultad de Mecánica - Escuela de Ingeniería Mecánica .
- Dehertog W, F. G. (1991). *Applied Catalysis*. Inglaterra. : Departamento de Ingeniería Química de Universidad de Gent. Londres.
- ESPAC 2015, I. (2015). *Encuesta de superficie y producción agropecuaria continua* . Quito: Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC).
- Espinal Perla, V. M., Jimenez Morales, R. W., Peraza Arteaga, K. A., & Tinetti Castro, F. R. (2009). *Diseño, construcción y validación de un equipo de destilación de alcohol etílico*. Ciudad Universitaria: Universidad del Salvador: Facultad de Ingeniería y Arquitectura - Escuela de Ingeniería Mecánica.
- Fajardo Castillo, E. E., & Sarmiento Forero, S. C. (2017). *Evaluación de la melaza de caña como sustrato para la producción de Saccharomyces cerevisiae*. Bogota: Pontificia Universidad Javeriana: Facultad de Ciencias Básicas - Microbiología Industrial.

- Farinango Amaya, R. (2014). *Evaluación de dos estados de madurez del plátano hartón Musa AAB utilizado en la elaboración de pan*. Ibarra: Universidad Técnica del Norte: Facultad de Ingeniería en Ciencias - Agropecuarias y Ambientales: Carrera de Ingeniería Agroindustrial.
- Garzón Castaó, S. C., & Hernández Londoó, C. (2009). *Estudio comparativo para la producción de etanol entre Saccharomyces cerevisiae silvestre, Saccharomyces cerevisiae ATCC 9763 Y Candida utilis ATCC 9950*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira: Facultad de Tecnologías - Escuela de Tecnología Química: Química Industrial.
- Gayubo, A. (2004 b). *Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. H. Aldehydes, ketones, and acids*. . Industrial & Engineering Chemistry Research.43(11):2619-2626. doi:10.1021/ie030791o.
- Gómez Martín, J. M. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid: Facultad de CC. Químicas - Departamento de Ingeniería Química.
- Gutiérrez Pulido, H., & De la Vara Salazar, R. (2016). *Análisis y diseño de experimentos*. (2da. ed.). México DF: McGraw-Hill.
- International organisation of legal metrology, A. (1972). *International alcoholometric tables*. France: Rue turgot.
- Manzanares P, M. C. (1994). *Biomasa lignocelulósica. Polímeros constitutivos. Procesos Biológicos de Degradación de la lignina*. Madrid: Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas.
- Mañes i Amigó, A. (2004). *Vida y comportamiento catalíticos en la conversión de metanol a hidrocarburos en condiciones cercanas a las supercríticas*. Escola Técnica Superior d'Enginyeria Química / Departament d'Enginyeria Química / Universitat Rovira i Virgili.
- Morales de la Rosa, S. (2015). *Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid: Facultad de Ciencias - Departamento de Química - Física aplicada.
- Moreira Carrión, K. (2013). *Reutilización de residuos de la cáscara de banano (Musa Paradisiaca) y Plátanos (Musa Sapientum) para la producción de alimentos destinados al consumo humano*. Guayaquil: Universidad de Guayaquil: Facultad de Ingeniería Química .
- Norma INEN 2102, (. (1998). *Derivados del petróleo. Gasolina. Determinación de las características antidetonantes. Método research (RON)*.

- Quintana Marín, J. C. (2012). *Pretratamiento con agua líquida caliente de raquis de banano*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia: Facultad de Minas - Departamento de Procesos y Energía.
- Quispe Medina, J. A. (2016). *Evaluación de los efectos de la variación del octanaje de la gasolina y el gasohol E7.8 sobre el comportamiento de un motor monocilíndrico de encendido por chispa*. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú: Facultad de Ciencias e Ingeniería.
- Rodríguez Valiente, I. (2016). *Pretratamiento de hidrólisis Hidrotérmica para la degradación de los carbohidratos complejos de residuos de frutas para la obtención de bioetanol*. Oviedo: Universidad de Oviedo: Master Universitario en Biotecnología Alimentaria.
- Salinas, M. (2016). *Obtención de Hidrocarburos de Alto Octanaje a Partir de Etanol*. Quito: Escuela Politécnica Nacional: Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria.
- Santa Arango, A. M. (2009). *Oligomerización de olefinas livianas para la producción de diesel usando catalizadores tipo zeolitas*. Medellín : Universidad de Antioquia: Facultad de Ingeniería - Maestría en Ingeniería Área Química .
- Sibaja, G. (1994). *Evaluación de la cáscara de banano maduro como material de ensilaje con pasto King grass (Pennisetum purpureum)*. San José: UCR.
- Taco Vasquez, S. (2009). *Transformation of acetona and isopropanol to hydrocarbons using HZSM-5 catalyst*. Texas: Texas A&M University.
- Taco Vasquez, S. A. (2013). *Oligomerization and catalytic ketonization in the Mixalco™ Process*. Texas: Texas A&M University.
- Taco, S., & Holtzapple, M. (2013). *Conversion of Isopropanol and Mixed - alcohols to Hydrocarbons Using HZSM-5 Catalyst in the MixAlco™*. Texas: DOI 10.1002/aic.14008.
- Uzcátegui Marval, R. M. (2010). *Síntesis y caracterización de zeolita ZSM-5 mesoporosa*. Caracas: Universidad Central de Venezuela: Facultad de Ciencias - Escuela de Química .
- Zuñiga, A. (1993). *Efecto de diferentes niveles de cáscara de banano sobre la degradabilidad de los forrajes tropicales*. San José: UCR.

## 6. Anexos.

### 6.1. Anexo 1. Análisis de Octanaje



CERT-LACBAL-2018-01

Quito, 23 de mayo del 2018

### ANÁLISIS DE OCTANAJE

#### Análisis de Octanaje en muestras de biogasolina.

Los ensayos fueron realizados con base en la Norma NTE INEN 2102 "DERIVADOS DEL PETRÓLEO, GASOLINA, DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS ANTIDETONANTES, MÉTODO RESEARCH (RON)", por la Ing. Tania Parra e Ing. Eliana Peña el 16 de abril del 2018.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 1. Resultados obtenidos

Nombre de Muestra	Octanaje
GASOLINA ETANOL	96.5
GASOLINA ACETONA	102.1

  
Ing. Eliana Peña  
Directora Técnica LACBAL

 **LACBAL**  
LABORATORIO DE COMBUSTIBLES  
BIOCOMBUSTIBLES  
Y ACEITES LUBRICANTES



### 6.3. Anexo 3. Muestras de etanol obtenidas a diferente grado alcohólico.



Muestra de cáscara de maduro; Grado alcohólico 10



Muestra del fruto de maduro; Grado alcohólico 10



Muestra del fruto de maduro; Grado alcohólico 38



Muestra del fruto de maduro; Grado alcohólico 40



Muestra del fruto de maduro; Grado alcohólico 50

Fuente: (Luis Hernández, 2018)

## 6.4. Anexo 4. Fisher Scientific 13-876-2 Variable-Flow Peristaltic Pump.

### VARIABLE FLOW MINI-PUMP INSTRUCTIONS

Pump I (Model 3384)—Ultra Low Flow	[ ]
Pump II (Model 3385)—Low Flow	[ ]
Pump III (Model 3386)—Medium Flow	[ ]
Pump IV (Model 3389)—Medium/High Flow	[ ]

#### SPECIFICATIONS

Type:	Variable flow, self-priming, peristaltic pump
Flow control:	Variable
Flow rates:	Pump I—Ultra Low Flow: 0.005 to 0.900 ml/min Pump II—Low Flow: 0.03 to 8.20 ml/min Pump III—Medium Flow: 0.4 to 85.0 ml/min Pump IV—Medium Flow: 4.0 to 600 ml/min
Silicone tubing temperature range:	-80 to 500°F (-62 to 260°C)
Motor:	12 VDC variable
Case:	ABS plastic
Dimensions:	6 <sup>5</sup> / <sub>8</sub> x 4 <sup>7</sup> / <sub>16</sub> x 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> inches (16.8 x 12.0 x 11.5 cm)
Weight:	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> lb (567 g)
Power:	120V, 60Hz; 9 or 12V battery; or European 220V, 50Hz

#### CONTROL PANEL

- S1: Power/Direction switch:  
For selecting FORWARD, REVERSE, and power OFF.
- S2: Pump Speed switch:  
For selecting FAST, SLOW, and PRIME (PURGE).
- C1: Variable Flow Control:  
For varying flow rate.

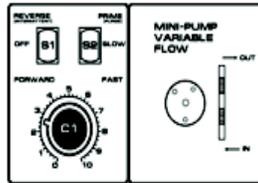


Figure 1 Control Panel

#### GENERAL INFORMATION

Variable flow Mini-Pump is a bidirectional, self-priming peristaltic pump for precise low-flow deliveries. The squeezing action of the rollers on the tubing progressively moves fluid through the tubing in advance of the rollers, resulting in a peristaltic pumping action. The flow is proportionate to the speed of the pump head and the inside diameter of the tubing, both of which can be varied. A variable speed flow control and five different sized tubing assemblies provide fine resolution with a wide range of flow rates. A PRIME (PURGE) setting is provided to facilitate high speed emptying/filling operations. Mini-Pump is powered by a 12-volt wall adapter that plugs into a wall receptacle. A battery power cord is also supplied for portable operation of the pump using a 9- or 12-volt battery.

#### SETUP

There are two power cords available; this enables Mini-Pump to operate from a standard (120-volt, 60-hertz wall receptacle or European accessory adaptor 220-volt, 50-hertz) and from a 9- or 12-volt battery. Connect one end of the appropriate power cord to the Mini-Pump and the other end to a power source, the Mini-Pump is now ready to use.

**AC Power Cord:** This 6-foot cord has a single male plug on one end and a wall adapter on the other. Insert the single male plug into the power receptacle at the back of the pump housing and the wall adapter into a wall receptacle.

#### OPERATION

1. Release the protective transparent cover by depressing the tab on the plastic retaining clip located at the bottom of the cover. The hinged cover can then be raised to gain access to the pump head and tubing assembly.
2. Take the tubing assembly (plastic fittings and attached tubing) and wrap the tubing around the pump head (white roller). Slide each plastic slotted fitting into each metal slotted U-shaped retaining bracket.
3. Attach tubing to the IN and OUT barbed fittings on the pump.
4. Move Power/Directions switch (S1) to FORWARD, to activate pump head.
5. Move the Pump Speed switch (S2) to PRIME (PURGE), to quickly fill the tubing with liquid.
6. Move the Pump Speed switch (S2) to SLOW or FAST.
7. Within each of the two speed ranges (SLOW and FAST), the flow rate can be varied for precise delivery by rotating the Variable Flow Control knob (C1).

The adaptor tip is positive (+). Polarity reversal will damage this product.

Selecting a higher reference number increases the revolutions per minute and the flow rate of the pump.

8. Select a tubing size with a mid-range for the expected flow rate.
  9. To extend tubing life, select a tubing size with the largest diameter possible for the desired output and operate pump at lower speeds (without stalling the pump). If too large a diameter tubing is selected, and the pump is set at too slow a speed, the pump motor may stall or stop.
  10. The tubing in the tubing assembly will eventually wear out and must be replaced. To replace tubing read the following sections: "Tubing Assemblies," "Tubing," etc.
- NOTE: If very accurate flow control is important, allow the pump to operate for approximately 20 minutes to condition the tubing.

CAUTION: Mini-Pump is engineered to provide years of satisfactory service if handled properly. Here are a few precautions:

- Do NOT run the pump in reverse for long periods of time. This will shorten the life of the motor.
- Do NOT manually turn the pump head. Turning the pump head manually will damage the pump gears.
- Do NOT touch the pump head while it is turning.
- This product is not designed for or intended for use in patient-related applications.

#### TUBING ASSEMBLIES



Figure 2 Slotted Tubing Assembly Configuration

Slotted (see Fig. 2)

Slotted tubing assemblies consist of a length of tubing with each end terminating in a straight barbed fitting with a slotted tube-lock holding the fitting in place.

Washer (see Fig. 3)



Figure 3 Washer Tubing Assembly Configuration

Washer tubing assemblies consist of a length of tubing with each end

terminating in a straight barbed fitting with a washer tube-lock holding the fitting in place.

Complete tubing assemblies are available (see "Accessories" section).

#### TUBING

For replacement of the tubing only, consult the chart below for cutting the tubing to the proper length.

##### Pump I—Ultra Low Flow

Tubing I.D.	Approx. Tubing Length	Approx. Flow Rate
1/32", 0.5mm	3.25", 83mm	0.005 - 0.013 ml/min
*1/32", 0.8mm	3.5", 89mm	0.008 - 0.03 ml/min
1/16", 1.6mm	4.25", 108mm	0.05 - 0.17 ml/min
3/32", 2.4mm	4.5", 114mm	0.08 - 0.36 ml/min
3/16", 4.8mm	5.0", 127mm	0.35 - 0.96 ml/min
1/4", 6.4mm	4.375", 111mm	0.38 - 1.80 ml/min

\*Not supplied with pump

##### Pump II—Low Flow

Tubing I.D.	Approx. Tubing Length	Approx. Flow Rate
1/32", 0.5mm	3.25", 83mm	0.03 - 0.06 ml/min
*1/32", 0.8mm	3.5", 89mm	0.6 - 2.2 ml/min
1/16", 1.6mm	4.25", 108mm	3.0 - 12.0 ml/min
3/32", 2.4mm	4.5", 114mm	5.0 - 20.0 ml/min
3/16", 4.8mm	5.0", 127mm	17.0 - 60.0 ml/min
1/4", 6.4mm	4.375", 111mm	18.0 - 85.0 ml/min

\*Not supplied with pump

##### Pump IV—Medium/High Flow

Tubing I.D.	Approx. Tubing Length	Approx. Flow Rate
1/16", 1.6mm	4.75", 121mm	4 - 34 ml/min
3/32", 2.4mm	5.375", 137mm	20 - 90 ml/min
3/16", 4.8mm	5.5", 140mm	40 - 280 ml/min
1/4", 6.4mm	5.375", 137mm	80 - 600 ml/min

(Instructions continued on page 2)

## 6.5. Anexo 5. Zeolita HZSM-5 datasheet.



CBV 28014

# SAFETY DATA SHEET

## SECTION 1: IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING

### 1.1 Product identifier

Product Name CBV 28014  
Alternative names ZEOLITE AMMONIUM ZSM-5 POWDER  
REACH Registration No. 01-2119455853-31-0012

### 1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified use(s) Catalyst.

### 1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company Identification Zeolyst International  
280 Cedar Grove Road  
Conshohocken  
PA 19428-2240  
USA  
Telephone: +1 610-651-4200  
E-Mail (competent person) sds.uk@pqcorp.com

### 1.4 Emergency telephone number

Emergency Phone No. Zeolyst +1 610-651-4200  
Chem Trec +1 800-424-9300

## SECTION 2: HAZARDS IDENTIFICATION

### 2.1 Classification of the substance or mixture

GHS Classification Not classified as dangerous for supply/use.

### 2.2 Label elements

Hazard pictogram(s)

Signal word(s) Not applicable

Precautionary statement(s) Not applicable

2.3 Other hazards Not applicable

## SECTION 3: COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Regulation (EC) No. 1272/2008 (CLP)

Ingredient(s)	%W/W	CAS No.	EINECS No. / REACH Registration	Hazard symbol(s) and hazard statement(s)
Zeolite	100	1318-02-1	215-283-8 01-2119455853-31-0012	Not classified.

## SECTION 4: FIRST AID MEASURES

### 4.1 Description of first aid measures

Revision: v1  
Date of Issue : 09/2017  
Date Previous Issue : 08/2013

- en -

Ref:  
Zeolyst Intl - GHS - 2  
Page: 1 of 5

Eye Contact	If substance has got into the eyes, immediately wash out with plenty of water for at least 15 minutes. If symptoms develop, obtain medical attention.
Skin Contact	Wash affected skin with plenty of water. Continue to wash the affected area for at least 15 minutes. If symptoms develop, obtain medical attention.
Inhalation	Remove patient from exposure, keep warm and at rest. If symptoms develop, obtain medical attention.
Ingestion	Do not induce vomiting. Wash out mouth with water. Obtain medical attention.
<b>4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed</b>	May cause irritation to skin and eyes. May cause irritation to the respiratory system.
<hr/>	
<b>4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed</b>	Flush the contaminated area of body with large amounts of water.

## **SECTION 5: FIRE-FIGHTING MEASURES**

<b>5.1 Extinguishing media</b>	
Suitable Extinguishing Media	Normal extinguishing media. As appropriate for surrounding fire.
Unsuitable extinguishing Media	None known.
<b>5.2 Special hazards arising from the substance or mixture</b>	Not applicable. Inorganic powder or granules.
<b>5.3 Advice for fire-fighters</b>	Wear suitable protective clothing. Impervious gloves and boots. Chemical goggles (EN 166).

## **SECTION 6: ACCIDENTAL RELEASE MEASURES**

<b>6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures</b>	Wear suitable protective clothing. Wear eye/face protection. An approved dust mask should be worn if dust is generated during handling.
<b>6.2 Environmental precautions</b>	Prevent entry into drains.
<b>6.3 Methods and materials for containment and cleaning up</b>	Contain spillages. Dampening with water can reduce dust. Sweep or preferably vacuum up and collect in suitable containers for recovery or disposal.
<b>6.4 Reference to other sections</b>	See Section: 8

## **SECTION 7: HANDLING AND STORAGE**

<b>7.1 Precautions for safe handling</b>	Avoid generation of dust. Avoid contact with skin and eyes. Wash thoroughly after handling. Do not eat, drink or smoke at the work place. Wear protective equipment to comply with good occupational hygiene practice.
<b>7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities</b>	Keep container tightly closed and dry. Store in a cool/low-temperature, well-ventilated (dry) place.
<b>7.3 Specific end use(s)</b>	Not available.

## **SECTION 8: EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION**

### **8.1 Control parameters**

Revision: v1  
Date of Issue : 09/2017  
Date Previous Issue : 08/2013

Ref:  
Zeolyst Intl - GHS - 2  
Page: 2 of 5

- en -

SUBSTANCE	Occupational Exposure Limits
	UK EH40: Dust Total inhalable: WEL 10mg/m <sup>3</sup> 8h TWA. Respirable: WEL 4mg/m <sup>3</sup> 8h TWA. ACGIH: Particulates not otherwise classified Inhalable TLV 10mg/m <sup>3</sup> 8h TWA. Respirable: TLV 3mg/m <sup>3</sup> 8h TWA. OSHA: Inert or Nuisance Dust Total dust : PEL 15mg/m <sup>3</sup> 8h TWA. Respirable fraction : PEL 5mg/m <sup>3</sup> 8h TWA.

## 8.2 Exposure controls

### 8.2.1 Appropriate engineering controls

Provide adequate ventilation, including appropriate local extraction if dusts, fumes or vapours are likely to be evolved. Engineering methods to prevent or control exposure are preferred. Methods include process or personnel enclosure, mechanical ventilation (dilution and local exhaust), and control of process conditions. Emergency shower and eye wash facilities should be readily available.

### 8.2.2 Personal Protection

#### Respiratory protection

Avoid inhalation of dusts. Wear suitable respiratory protective equipment if working in confined spaces with inadequate ventilation or where there is any risk of the exposure limits being exceeded.

#### Eye/face protection

Safety spectacles. Goggles.

#### Skin protection

Wear suitable protective clothing and gloves. Plastic or rubber gloves. For example EN374-3. Wear suitable overalls.

### 8.2.3 Environmental Exposure Controls

Use with local exhaust ventilation.

## **SECTION 9: PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**

### 9.1 Information on basic physical and chemical properties

Appearance	Powder, White
Odour	Odourless
Odour Threshold (ppm)	Not available.
pH (Value)	Not applicable
Freezing Point (°C)	Not applicable
Melting Point (°C)	> 1000
Boiling Point (°C)	Not applicable
Flash Point (°C) (Closed cup)	Not applicable
Evaporation rate	Not applicable
Flammability (solid, gas)	Not applicable
Explosive Limit Ranges	Not applicable
Vapour pressure (Pascal)	Not applicable
Vapour Density (Air=1)	Not applicable
Density (g/ml)	>1
Solubility (Water)	Insoluble
Solubility (Other)	Not available.
Partition Coefficient	Not available.
Auto Ignition Point (°C)	Not applicable
Decomposition Temperature (°C)	Not available.
Viscosity (mPa.s)	Not available.
Explosive properties	Not applicable
Quenching Properties	Not applicable
9.2 Other information	Not available.

## **SECTION 10: STABILITY AND REACTIVITY**

10.1 Reactivity	Not to be expected.
10.2 Chemical stability	Stable.

Revision: v1  
 Date of Issue: 09/2017  
 Date Previous Issue: 06/2013

- en -

Ref  
 Zeolyst Ltd - GHS - 2  
 Page: 3 of 5

14.7 Transport in bulk according to Annex II of MARPOL73/78 and the IBC Code

## **SECTION 15: REGULATORY INFORMATION**

15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

TSCA Inventory Status: Reported/Included.

AICS Inventory Status: Reported/Included.

DSL/NDSL Inventory Status: Reported/Included.

1,0,0

15.2 Chemical Safety Assessment Not applicable.

## **SECTION 16: OTHER INFORMATION**

This SDS was last reviewed: 09/2017

The following sections contain revisions or new statements: All sections.

Information contained in this publication or as otherwise supplied to Users is believed to be accurate and is given in good faith, but it is for the Users to satisfy themselves of the suitability of the product for their own particular purpose. Zeolyst International gives no warranty as to the fitness of the product for any particular purpose and any implied warranty or condition (statutory or otherwise) is excluded except to the extent that exclusion is prevented by law. Zeolyst International accepts no liability for loss or damage (other than that arising from death or personal injury caused by defective product, if proved), resulting from reliance on this information. Freedom under Patents, Copyright and Designs cannot be assumed.

Revision: v1  
Date of Issue : 09/2017  
Date Previous Issue : 08/2013

- en -

Ref:  
Zeolyst Intl - GHS - 2  
Page: 5 of 5

Fuente: <https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zsm-5.html>

## 6.6. Anexo 6. NTE INEN 935. Productos derivados de petróleo. Gasolina. Requisitos - Norma Técnica Ecuatoriana (INEC) .



Quito – Ecuador

**NORMA  
TÉCNICA  
ECUATORIANA**

**NTE INEN 935**  
Novena revisión  
2016-02

**PRODUCTOS    DERIVADOS    DE    PETRÓLEO.    GASOLINA.  
REQUISITOS**

PETROLEUM PRODUCTS. GASOLINE. REQUIREMENTS

Norma Técnica Ecuatoriana Voluntaria	<b>PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO GASOLINA REQUISITOS</b>	NTE INEN 935:2016 Novena revisión 2016-02
---	---	--

## 1. OBJETO

Esta norma establece los requisitos que debe cumplir la gasolina para motores de combustión interna de encendido por chispa.

## 2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los siguientes documentos, en su totalidad o en parte, son referidos en este documento y son indispensables para su aplicación. Para referencias fechadas, solamente aplica la edición citada. Para referencias sin fecha, aplica la última edición del documento de referencia (incluyendo cualquier enmienda).

NTE INEN 2341, *Productos del petróleo. Productos relacionados con el petróleo y afines. Definiciones*

NTE INEN 2266, *Transporte, almacenamiento y manejo de materiales peligrosos. Requisitos*

NTE INEN 2102, *Derivados del petróleo. Gasolina. Determinación de las características antidetonantes. Método research (RON)*

ASTM D86, *Standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure*

ASTM D130, *Standard test method for corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test*

ASTM D323, *Standard test method for vapor pressure of petroleum products (Reid Method)*

ASTM D381, *Standard test method for gum content in fuels by jet evaporation*

ASTM D525, *Standard test method for oxidation stability of gasoline (Induction period method)*

ASTM D1319, *Standard test method for hydrocarbon types in liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption*

ASTM D2622, *Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

ASTM D3237, *Standard test method for lead in gasoline by atomic absorption spectroscopy*

ASTM D3606, *Standard test method for determination of benzene and toluene in finished motor and aviation gasoline by gas chromatography*

ASTM D3831, *Standard test method for manganese in gasoline by atomic absorption spectroscopy*

ASTM D4057, *Standard practice for manual sampling of petroleum and petroleum products*

ASTM D4177, *Standard practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products*

ASTM D4294, *Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

ASTM D4815, *Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alcohols in gasoline by gas chromatography*

ASTM D4953, *Standard test method for vapor pressure of gasoline and gasoline-oxygenate blends (Dry method)*

ASTM D5059, *Standard test methods for lead in gasoline by X-Ray spectroscopy*

ASTM D5185, *Standard test method for multielement determination of used and unused lubricating oils and base oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)*

ASTM D5188, *Standard test method for vapor-liquid ratio temperature determination of fuels (Evacuated chamber and piston based method)*

ASTM D5191, *Standard test method for vapor pressure of petroleum products (Mini method)*

ASTM D5453, *Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel and engine oil by ultraviolet fluorescence*

ASTM D5580, *Standard test method for determination of benzene, toluene, ethylbenzene, p/m-Xylene, o-Xylene, C<sub>9</sub> and heavier aromatics, and total aromatics in finished gasoline by gas chromatography*

ASTM D5845, *Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Methanol, Ethanol and tert-Butanol in gasoline by infrared spectroscopy*

ASTM D5854, *Standard practice for mixing and handling of liquid samples of petroleum and petroleum products*

ASTM D6277, *Standard test method for determination of benzene in spark-ignition engine fuels using mid infrared spectroscopy*

ASTM D6730, *Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100-metre capillary (with precolumn) high-resolution gas chromatography*

ASTM D7525, *Standard test method for oxidation stability of spark ignition fuel—rapid small scale oxidation test (RSSOT)*

### 3. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los efectos de esta norma, se adoptan las definiciones contempladas en NTE INEN 2341.

### 4. CLASIFICACIÓN

La gasolina de acuerdo con su octanaje se clasifica en tres tipos:

- a) gasolina de 87 octanos (RON),
- b) gasolina de 92 octanos (RON),
- c) gasolina de 93 octanos (RON).

### 5. REQUISITOS

El transporte, almacenamiento y manejo de la gasolina debe realizarse de conformidad con lo establecido en NTE INEN 2266.

La gasolina de 87 octanos, 92 octanos y 93 octanos, ensayada de acuerdo con las normas correspondientes, debe cumplir con los requisitos establecidos en las tablas 1, 2 y 3 respectivamente.

TABLA 1. Requisitos de la gasolina de 87 octanos (RON)

Requisitos	Unidad	Mínimo	Máximo	Método de ensayo
Número de octano Research (RON) <sup>a</sup>	--	87	--	NTE INEN 2102
Destilación: 10 %	°C	--	70	ASTM D86
50 %	°C	77	121	ASTM D86
90 %	°C	--	189	ASTM D86
Punto final	°C	--	220	ASTM D86
Residuo de destilación	% <sup>b</sup>	--	2	ASTM D86
Relación vapor – líquido a 60 °C	--	--	20	ASTM D5188
Presión de vapor	kPa	--	60	ASTM D323 ASTM D4953 ASTM D5191
Corrosión a la lámina de cobre (3 h a 50 °C)	--	--	1	ASTM D130
Contenido de gomas	mg/100 mL	--	3	ASTM D381
Contenido de azufre	% <sup>c</sup>	--	0,065	ASTM D2622 ASTM D4294 ASTM D5453
Contenido de aromáticos	% <sup>b</sup>	--	30	ASTM D1319
Contenido de benceno	% <sup>b</sup>	--	1	ASTM D3606 ASTM D5580 ASTM D6277 ASTM D6730
Contenido de olefinas	% <sup>b</sup>	--	18	ASTM D1319
Estabilidad a la oxidación	min	240	--	ASTM D525 ASTM D7525
Contenido de oxígeno	% <sup>c</sup>	--	2,7	ASTM D4815 ASTM D5845
Contenido de plomo	mg/L	--	No detectable	ASTM D3237 ASTM D5059 ASTM D5185
Contenido de manganeso	mg/L	--	No detectable	ASTM D3831 ASTM D5185
Contenido de hierro	mg/L	--	No detectable	ASTM D5185

NOTA. En el caso que las gasolinas contengan etanol anhidro la presión de vapor, este puede llegar hasta 62 kPa.

<sup>a</sup> Para determinar el número de octano Research en ciudades de altura, se debe considerar la ecuación descrita en NTE INEN 2102.

<sup>b</sup> % corresponde a fracción de volumen expresada en porcentaje.

<sup>c</sup> % corresponde a fracción de masa expresada en porcentaje.

TABLA 2. Requisitos de la gasolina 92 octanos (RON)

Requisitos	Unidad	Mínimo	Máximo	Método de ensayo
Número de octano Research (RON) <sup>a</sup>	--	92,0	--	NTE INEN 2102
Destilación: 10 %	°C	--	70	ASTM D86
50 %	°C	77	121	ASTM D86
90 %	°C	--	190	ASTM D86
Punto final	°C	--	220	ASTM D86
Residuo de destilación	% <sup>b</sup>	--	2	ASTM D86
Relación vapor – líquido a 60 °C	--	--	20	ASTM D5188
Presión de vapor	kPa	--	60	ASTM D323 ASTM D4953 ASTM D5191
Corrosión a la lámina de cobre (3 h a 50 °C)	--	--	1	ASTM D130
Contenido de gomas	mg/100 mL	--	4,0	ASTM D381
Contenido de azufre	% <sup>c</sup>	--	0,065	ASTM D2622 ASTM D4294 ASTM D5453
Contenido de aromáticos	% <sup>b</sup>	--	35,0	ASTM D1319
Contenido de benceno	% <sup>b</sup>	--	2,0	ASTM D3606 ASTM D5580 ASTM D6277 ASTM D6730
Contenido de olefinas	% <sup>b</sup>	--	25,0	ASTM D1319
Estabilidad a la oxidación	min	240	--	ASTM D525 ASTM D7525
Contenido de oxígeno	% <sup>c</sup>	--	2,7	ASTM D4815 ASTM D5845
Contenido de plomo	mg/L	--	No detectable	ASTM D3237 ASTM D5059 ASTM D5185
Contenido de manganeso	mg/L	--	No detectable	ASTM D3831 ASTM D5185
Contenido de hierro	mg/L	--	No detectable	ASTM D5185

NOTA. En el caso que las gasolinas contengan etanol anhidro la presión de vapor, este puede llegar hasta 62 kPa.

<sup>a</sup> Para determinar el número de octano Research en ciudades de altura, se debe considerar la ecuación descrita en NTE INEN 2102.

<sup>b</sup> % corresponde a fracción de volumen expresada en porcentaje.

<sup>c</sup> % corresponde a fracción de masa expresada en porcentaje.

TABLA 3. Requisitos de la gasolina 93 octanos (RON)

Requisitos	Unidad	Mínimo	Máximo	Método de ensayo
Número de octano Research (RON) <sup>a</sup>	--	93	--	NTE INEN 2102
Destilación: 10 %	°C	--	70	ASTM D86
50 %	°C	77	121	ASTM D86
90 %	°C	--	190	ASTM D86
Punto final	°C	--	220	ASTM D86
Residuo de destilación	% <sup>b</sup>	--	2	ASTM D86
Relación vapor - líquido a 60 °C	--	--	20	ASTM D5188
Presión de vapor	kPa	--	62	ASTM D323 ASTM D4953 ASTM D5191
Corrosión a la lámina de cobre (3 h a 50 °C)	--	--	1	ASTM D130
Contenido de gomas	mg/100 mL	--	4	ASTM D381
Contenido de azufre	% <sup>c</sup>	--	0,03	ASTM D2622 ASTM D4294 ASTM D5453
Contenido de aromáticos	% <sup>b</sup>	--	35	ASTM D1319
Contenido de benceno	% <sup>b</sup>	--	1,3	ASTM D3606 ASTM D5580 ASTM D6277 ASTM D6730
Contenido de olefinas	% <sup>b</sup>	--	25	ASTM D1319
Estabilidad a la oxidación	min	240	--	ASTM D525 ASTM D7525
Contenido de oxígeno	% <sup>c</sup>	--	2,7	ASTM D4815 ASTM D5845
Contenido de plomo	mg/L	--	No detectable	ASTM D3237 ASTM D5059 ASTM D5185
Contenido de manganeso	mg/L	--	No detectable	ASTM D3831 ASTM D5185
Contenido de hierro	mg/L	--	No detectable	ASTM D5185

<sup>a</sup> Para determinar el número de octano Research en ciudades de altura, se debe considerar la ecuación descrita en NTE INEN 2102.

<sup>b</sup> % corresponde a fracción de volumen expresada en porcentaje.

<sup>c</sup> % corresponde a fracción de masa expresada en porcentaje.

## 6. MUESTREO

El muestreo se debe realizar de acuerdo con lo establecido en ASTM D4057, ASTM D4177 y ASTM D5854.

Fuente: (INEN –NTE INEN 935,2016)