



**OBTENCIÓN DE ALCOHOL ISOAMÍLICO A PARTIR DE ACEITE DE FUSEL
MEDIANTE DESTILACIÓN POR ADSORCIÓN FIJA PARA SU POSTERIOR
TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA A OLEFINAS C5**

MARTÍNEZ LÓPEZ EDUARDO XAVIER

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERO EN PETROQUÍMICA**

MSc. LUNA ORTIZ EDUARDO DAVID

18 de agosto del 2020



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “**OBTENCIÓN DE ALCOHOL ISOAMÍLICO A PARTIR DE ACEITE DE FUSEL MEDIANTE DESTILACIÓN POR ADSORCIÓN FIJA PARA SU POSTERIOR TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA A OLEFINAS C5**” fue realizado por el señor **MARTÍNEZ LÓPEZ EDUARDO XAVIER** el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 14 de agosto de 2020

MSc. LUNA ORTIZ EDUARDO DAVID

C.C: 1802724912

REPORTE URKUND



Document Information

Analyzed document ESCRITO_TESIS_MARTINEZ.pdf (D77900196)

Submitted 8/18/2020 3:06:00 PM

Submitted by Luna Ortiz Eduardo David

Submitter email edluna@espe.edu.ec

Similarity 6%

Analysis address edluna.espe@analysis.orkund.com

Sources included in the report

SA	Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE / Tesis_Figueroa Guevara Juan Carlos.docx Document Tesis_Figueroa Guevara Juan Carlos.docx (D77208115) Submitted by: cidonoso@espe.edu.ec Receiver: cidonoso.espe@analysis.orkund.com	4
SA	Tesis Joel Játiva - biblioteca.docx Document Tesis Joel Játiva - biblioteca.docx (D77067126)	1
W	URL: https://www.researchgate.net/publication/274637011_Dehydration_of_alcohols_present... Fetched: 8/18/2020 3:07:00 PM	1
SA	tesis kerily Campoverde- Manuel Yunga.doc Document tesis kerily Campoverde- Manuel Yunga.doc (D25636368)	1
SA	Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE / Tesis_Ortiz_Karen_Correcta.docx Document Tesis_Ortiz_Karen_Correcta.docx (D77900161) Submitted by: edluna@espe.edu.ec Receiver: edluna.espe@analysis.orkund.com	2
SA	Tesis Srta Gabriela Taipe.pdf Document Tesis Srta Gabriela Taipe.pdf (D62831528)	1
SA	tfg_GIPECIO1_ZeolitasEstructurayAplicaciones_Angela_Conlledo_2020_02.pdf Document tfg_GIPECIO1_ZeolitasEstructurayAplicaciones_Angela_Conlledo_2020_02.pdf 1 (D63856843)	1
J	Deshidratacion de los alcoholes presentes en el aceite fusel y su conversion en alquenos empleando una zeolita tipo HZSM-5. URL: 2e162efa-8a48-4545-a5ae-4107888f9f6c Fetched: 3/3/2019 8:34:34 PM	1
W	URL: https://rdu.unc.edu.ar/bitstream/handle/11086/12816/PI%20BERGERO%20ODETTI.pdf?sequ Fetched: 7/24/2020 2:02:21 AM	2
W	URL: https://docplayer.es/72428005-Aprovechamiento-del-aceite-de-fusel-para-la-obtencio... Fetched: 12/27/2019 9:21:29 PM	2
SA	Tesis Srta Ana Buchelli - biblioteca.docx Document Tesis Srta Ana Buchelli - biblioteca.docx (D76829973)	1
SA	GUAMAN QUINATO A_Cristina Estefania_Petroquimica.pdf Document GUAMAN QUINATO A_Cristina Estefania_Petroquimica.pdf (D62783710)	2

MSc. LUNA ORTIZ EDUARDO DAVID
Director de Tesis



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo **MARTÍNEZ LÓPEZ EDUARDO XAVIER** con cédula de ciudadanía N° 0603364001, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **"OBTENCIÓN DE ALCOHOL ISOAMÍLICO A PARTIR DE ACEITE DE FUSEL MEDIANTE DESTILACIÓN POR ADSORCIÓN FIJA PARA SU POSTERIOR TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA A OLEFINAS C5"** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 14 de agosto de 2020

MARTÍNEZ LÓPEZ EDUARDO XAVIER

C.C: 0603364001



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo, **MARTÍNEZ LÓPEZ EDUARDO XAVIER**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación, "**OBTENCIÓN DE ALCOHOL ISOAMÍLICO A PARTIR DE ACEITE DE FUSEL MEDIANTE DESTILACIÓN POR ADSORCIÓN FIJA PARA SU POSTERIOR TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA A OLEFINAS C5**" cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, 14 de agosto de 2020

MARTÍNEZ LÓPEZ EDUARDO XAVIER

C.C: 0603364001

DEDICATORIA

A mis padres por ser el pilar fundamental de mi vida, por su esfuerzo y dedicación, por guiarme y darme la oportunidad de estudiar y permitirme forjarme una carrera profesional.

A mi amada familia, por compartir cada momento de mi vida y darme ánimos cada vez que los necesitaba.

AGRADECIMIENTO

Papa, mama, y hermano les agradezco por su paciencia y amor, ya que gracias a ustedes pude terminar esta etapa de mi vida, gracias por el apoyo brindado ya que sin ustedes no habría sido posible esta meta más, todo se lo debo a ustedes que siempre me supieron guiar y aconsejar en cada momento que necesitaba de ustedes. A mis profesores, en especial al Ing. David Luna por compartir sus conocimientos y brindarme la oportunidad de culminar este proyecto con su ayuda.

Agradezco también a mis amigos, conocidos y aquellas personas que formaron parte de mi vida estudiantil, por las enseñanzas brindadas y los momentos compartidos, gracias.

“Lo único que necesita el mal para triunfar es que los hombres buenos no hagan nada”

-Edmund Burke-

ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA	1
CERTIFICACIÓN	2
REPORTE URKUND.....	3
RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA.....	4
AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN.....	5
DEDICATORIA	6
AGRADECIMIENTO	7
ÍNDICE DE CONTENIDO	8
ÍNDICE DE FIGURAS	13
ÍNDICE DE TABLAS.....	14
RESUMEN	16
ABSTRACT.....	17

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Planteamiento del problema	4
1.3. Justificación e Importancia.....	6
1.4. Objetivos.....	8

	9
1.4.1. Objetivo General.....	8
1.4.2. Objetivos Específicos.....	8
1.5. Hipótesis.....	8
1.6. Variable dependiente.....	8
1.7. Variable Independiente.....	8

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1. Aceite de fusel.....	9
2.1.1. Definición.....	9
2.1.2. Composición química.....	9
2.1.3. Usos y aplicaciones.....	10
2.2. Alcohol isoamílico.....	10
2.2.1. Definición.....	10
2.2.2. Usos y aplicaciones.....	11
2.2.3. Propiedades fisicoquímicas.....	11
2.3. Zeolita.....	12
2.3.1. Definición.....	12
2.3.2. Estructura.....	12
2.3.3. Tipos de zeolita.....	14
2.3.4. Usos y aplicaciones.....	15

	10
2.4. Tamiz molecular tipo A de 3Å	19
2.4.1. Definición.....	19
2.4.2. Usos y aplicaciones	19
2.4.3. Propiedades fisicoquímicas	21
2.5. Zeolita ZSM-5	22
2.5.1. Definición.....	22
2.5.2. Estructura	22
2.5.3. Usos y aplicaciones	23
2.5.4. Propiedades fisicoquímicas	26
2.6. Destilación por adsorción fija	27
2.6.1. Definición.....	27
2.7. Olefinas	27
2.7.1. Definición.....	27
2.7.2. Propiedades físicas de las olefinas	28
2.8. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	30
2.9. Diseño experimental	34
2.9.1. Aspectos generales	34
2.9.2. Metodología de superficie de respuesta	34
2.9.3. Diseño Box-Behnken	36

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
3.1. Equipos, materiales y reactivos.....	39
3.1.1. Equipos	39
3.1.2. Materiales	39
3.1.3. Reactivos.....	40
3.2. Deshidratación de aceite de fusel	40
3.3. Análisis Cualitativo de alcoholes amílicos	44
3.4. Diseño experimental para la deshidratación catalítica.....	45
3.5. Reacción catalítica de deshidratación	47
3.6. Análisis Cualitativo de los productos de reacción.....	52

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
4.1. Destilación de aceite de fusel por adsorción fija.....	53
4.2. Análisis cualitativo de alcoholes en la fracción de cabeza y cola	56

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	62
5.1. CONCLUSIONES	62
5.2. RECOMENDACIONES.....	64

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS65

ANEXOS71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura química del alcohol isoamílico	11
Figura 2 Estructura de zeolita	13
Figura 3 Representaciones de estructuras de zeolita	15
Figura 4 Estructura del tipo de canal y dimensión del canal de ZSM-5.....	23
Figura 5 Rendimiento del producto MTO para SAPO-34 y ZSM-5	24
Figura 6 Diagrama de bloques del proceso MTG de lecho fijo.....	25
Figura 7 Hidrogenación de 1-Buteno y trans-2-buteno.....	30
Figura 8 Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases	31
Figura 9 Diagrama esquemático de un espectrómetro de masas	32
Figura 10 Espectro de masas resultante de la mezcla (A, B, C, D).....	33
Figura 11 Superficie de respuesta tridimensional	35
Figura 12 Diseño Box-Behnken para 3 variables	38
Figura 13 Sistema de separación	41
Figura 14 Secado de tamiz molecular a 220 °C	43
Figura 15 Sistema para rota evaporación	43
Figura 16 Calentamiento de la zeolita CBV 3024-E a 550 °C	48
Figura 17 Sistema para la etapa de reacción.....	48
Figura 18 Esquema de disposición del lecho catalítico	49
Figura 19 Cromatograma de la fase 1 líquida de la fracción de cola.....	57
Figura 20 Cromatograma de la fase 2 líquida de la fracción de cola.....	59
Figura 21 Cromatograma de la fracción de cabeza.....	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Composición de Aceite de fusel	10
Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas del alcohol isoamílico	12
Tabla 3 Aplicaciones comerciales en adsorbentes de zeolitas	16
Tabla 4 Aplicaciones de las zeolitas en catálisis	17
Tabla 5 Aplicaciones de intercambio iónico.....	18
Tabla 6 Diámetro cinético de alcoholes C1-C4.....	20
Tabla 7 Aplicaciones industriales del tamiz molecular de 3 Å.....	21
Tabla 8 Propiedades fisicoquímicas del tamiz molecular de 3Å	21
Tabla 9 Propiedades fisicoquímicas de la zeolita ZSM-5	26
Tabla 10 Propiedades físicas de algunas olefinas representativas.....	28
Tabla 11 Diseño Box-Behnken para 3 variables.....	37
Tabla 12 Componentes del sistema de separación	41
Tabla 13 Componentes del sistema para rotaevaporación.....	44
Tabla 14 Condiciones para el equipo CG-MS	45
Tabla 15 Valores de las variables independientes para cada nivel.....	46
Tabla 16 Matriz del diseño experimental tipo Box-Behnken	46
Tabla 17 Condiciones para el análisis de los productos de reacción.....	52
Tabla 18 Volumen teórico de destilado a obtener	53
Tabla 19 Volumen obtenido de destilado y rendimiento del proceso.....	53
Tabla 20 Valores promedio de las variables del proceso.....	55
Tabla 21 Análisis de dispersión de datos para el volumen adsorbido por el tamiz molecular	56
Tabla 22 Compuestos identificados en la fase 1 líquida de la fracción de cola	57

Tabla 23 Compuestos identificados en la fase 2

líquida de la fracción de cola.....58

Tabla 24 Compuestos identificados en la fracción de cabeza60

RESUMEN

El presente trabajo consiste en obtener alcohol isoamílico a partir de aceite de fusel que es un subproducto generado en la destilación de bioetanol. Para la deshidratación de aceite de fusel se utilizó un método de separación mejorada, la destilación por adsorción fija, la cual es una integración de técnicas de separación convencionales, que se puede utilizar para superar problemas que se presentan al momento de separar los componentes de una mezcla azeotrópica. El agente adsorbente que se utilizó fue un tamiz molecular tipo A de 3Å, este agente deshidratador adsorbe en su estructura cristalina moléculas con un diámetro cinético menor o igual a su tamaño de poro, como por ejemplo agua cuya molécula tiene un diámetro de 2.8 Å. Después de cada etapa de destilación el tamiz molecular fue regenerado en una estufa de cultivo a 220 °C. El producto destilado que se generó fue sometido a una segunda etapa de separación en el equipo rota vapor, manteniendo las condiciones de presión reducida de 300 mbar a una temperatura de 72 °C, esto se realizó con el fin de elevar la concentración de alcoholes amílicos presentes en la materia prima. Los productos finales obtenidos, fueron analizados cualitativamente por medio de la técnica analítica cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).

PALABRAS CLAVE

- FUSEL OIL
- ALCOHOL ISOAMÍLICO
- TAMIZ MOLECULAR
- CROMATOGRAFÍA
- DESTILACIÓN

ABSTRACT

The present work consists of obtaining isoamyl alcohol from fusel oil, which is a by-product generated in the distillation of bioethanol. An improved separation method, fixed adsorption distillation, was used for dehydration of fusel oil, which is an integration of conventional separation techniques, which can be used to overcome problems that arise when separating the components of an azeotropic mixture. The adsorbing agent that was used was a 3Å type A molecular sieve, this dehydrating agent adsorbs in its crystalline structure molecules with a kinetic diameter less than or equal to its pore size, such as water whose molecule has a diameter of 2.8 Å. After each distillation step, the molecular sieve was regenerated in a culture oven at 220 ° C. The distilled product that was generated was subjected to a second separation stage in the steam rota equipment, maintaining the conditions of reduced pressure of 300 mbar at a temperature of 72 ° C, this was done in order to increase the concentration of amyl alcohols present in the raw material. The final products obtained were analyzed qualitatively by means of the gas chromatographic analytical technique coupled to mass spectrometry (GC / MS).

KEYWORDS

- FUSEL OIL
- ISOAMYLIC ALCOHOL
- MOLECULAR SIEVES
- CHROMATOGRAPHY
- DISTILLATION

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El aceite de fusel o fusel oil es un subproducto obtenido en la destilación de bioetanol, es considerado una materia prima renovable de bajo costo. Está compuesto principalmente por una mezcla de alcoholes superiores desde C2 hasta C5, donde el componente mayoritario es el alcohol isoamílico, este alcohol es utilizado en la producción de ésteres orgánicos que son empleados como solventes industriales, plastificantes y agentes aromatizantes (M. C. Ferreira, Meirelles, & Batista, 2013).

Los alcoholes C2-C5 se consideran productos naturales, lo que les confiere un mayor valor comercial. Además, el aceite de fusel se puede considerar como una fuente de material de partida para varios sabores naturales. Por lo tanto, su utilización puede hacer que la producción de etanol sea menos contaminante y más rentable (Kujawski et al., 2002). El fusel oil se procesa actualmente por destilación para recuperar una mezcla rica en isómeros de alcoholes amílicos, mientras que otros alcoholes generalmente no se recuperan debido a la formación de mezclas azeotrópicas con agua. (Vauclair, Tarjus, & Schaetzel, 1997).

Debido a la presencia de agua en el aceite de fusel se forman azeótropos heterogéneos entre el agua y la mayoría de los alcoholes superiores dificultando la separación de la mezcla. Encontrar un método potencial de separación de bajo costo económico podría ser de gran interés para recuperar alcohol isoamílico de gran pureza, los métodos de adsorción serían los más atractivos para este objetivo (Lee & Ladisch, 1987).

En la investigación realizada por (Banat, Al-Asheh, & Al-Lagtah, 2003), se utiliza destilación por adsorción fija para romper el azeótropo isopropanol-agua empleando tamices moleculares y adsorbentes de base biológica de bajo costo, esta investigación utilizó tamices moleculares tipo A de diferente tamaño de poro (3 Å, 4 Å y 5 Å), con el fin de adsorber la molécula de agua y generar un producto destilado de isopropanol altamente puro. Los resultados obtenidos de esta investigación en términos de pureza de isopropanol en el destilado, arrojó que el tamiz molecular de 3 Å fue el mejor adsorbente.

Existen otras investigación como (Teo & Ruthven, 1986) en la que se utiliza tamices moleculares de 3 Å para la adsorción de agua de una mezcla etanol-agua, en la cual se menciona que este sistema de separación es potencialmente atractivo para la deshidratación (eliminación de agua) de alcohol en la producción de alcohol combustible. Según la investigación realizada por (Al-Asheh, Banat, & Al-Lagtah, 2004), los tamices tipo A de 3 Å tienen el área de superficie más grande y el mayor valor de adsorción de agua en comparación con otros tipos de tamiz molecular.

Las olefinas ligeras (C2-C5), es la materia prima más importante en la industria petroquímica, generalmente se producen por pirólisis y craqueo catalítico. Sin embargo, los recursos limitados del petróleo crudo y la disminución sustancial esperada en su producción después de 2020 implican la búsqueda de otra materia prima para la síntesis de olefinas C2-C5 (Kolesnichenko et al., 2009).

La deshidratación de alcoholes es una de las vías más comunes para la obtención de olefinas, para este propósito la reacción de deshidratación debe efectuarse sobre un catalizador ácido. Varias investigaciones que involucran catalizadores como la zeolita HZSM-5 se han realizado para obtener olefinas ligeras a partir de la deshidratación de alcoholes.

La investigación realizada por (Urresta, 2014), emplea catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (28 y 1000) , para la deshidratación de los alcoholes presentes en el aceite fusel. Esta investigación encontró que el sistema más activo hacia la obtención de alquenos fue la zeolita HZSM-5 relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$, con temperatura de reacción de aproximadamente de 260 °C.

(Mentzel, Shunmugavel, Hruby, Christensen, & Holm, 2009), utilizaron una zeolita HZSM-5 relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ para la deshidratación de i-propanol, obteniendo como productos de reacción una mezcla que consiste casi exclusivamente en alquenos C4-C12.

(Babu, Murthy, & Krishnan, 1997) realizaron una investigación en la cual el alcance del trabajo fue identificar la naturaleza de los sitios activos selectivos para la deshidratación y deshidrogenación de alcohol isoamílico, y modificar los sitios activos para promover la isomerización de productos deshidratados. Utilizaron catalizadores de γ -alúmina, sílice, carbón activo y zeolita HZSM-5 en estado puro y catalizadores dopados con Sodio para el caso de γ -alúmina y Ácido fosfórico para el caso de γ -alúmina, sílice y carbón activo.

Los resultados obtenidos de esta investigación arrojaron que los productos principales de reacción fueron 2M2B (2-metil-2-buteno), 2M1B (2-metil-1-buteno) y 3M1B (3-metil-1-buteno), concluyendo que las reacciones de deshidratación e isomerización del alcohol isoamílico para dar altos rendimientos de 2M2B se pueden lograr preferiblemente en sitios ácidos de intensidad moderada, generada por dopaje con ácido fosfórico en soportes menos ácido como la sílice o el carbón activo.

1.2. Planteamiento del problema

El agotamiento del petróleo, los problemas ambientales y económicos, han impulsado a las refinerías de petróleo a ser rediseñadas para combinar procesos petroquímicos con producciones biológicas y tecnologías de fermentación. En este contexto, la invención de nuevos procesos para la síntesis de olefinas a partir de fuentes renovables no convencionales es de crucial importancia, ya que estas moléculas son componentes fundamentales para la industria química.

La importancia de las olefinas C2-C4 (etileno, propileno, butenos y butadienos) se ha resaltado debido a sus numerosas aplicaciones como bloques de construcción clave en la industria química, vinculadas con las crecientes necesidades de la población mundial (Bob Dudley, 2018). Estas olefinas son los compuestos orgánicos más prevalentes, con los volúmenes de producción más altos en todo el mundo, altamente dependientes del petróleo crudo y de los productos de gas natural (Amghizar, Vandewalle, Van Geem, & Marin, 2017).

Se estima que anualmente se producen 400 millones de toneladas de olefinas, utilizando como materia prima 1000 millones de toneladas de hidrocarburos, a través de procesos como craqueo catalítico fluidizado, craqueo con vapor y deshidrogenación (Bender, 2014). Casi el 60% de las materias primas globales se utilizan en unidades FCC, y aproximadamente el 40% en procesos de craqueo con vapor. Las olefinas producidas se pueden usar en un amplio espectro de aplicaciones de alta gama, como envases, construcción, solventes, recubrimientos y fibras sintéticas (Torres Galvis & de Jong, 2013). Debido a un cambio de nafta a gas natural principalmente etano, como materia prima para los procesos de steam cracking, puede haber una escasez de olefinas C3-C5 en un futuro próximo, ya que estas olefinas se derivan principalmente

del craqueo con vapor de nafta, lo que obliga a considerar la utilización de materias primas no convencionales para su producción (Lanzafame, Centi, & Perathoner, 2014).

La producción de bioetanol genera subproductos como el aceite de fusel, en países donde se producen grandes cantidades de alcohol etílico, como Brasil, las alternativas para el uso de estos subproductos son de gran importancia para hacer que la producción de este alcohol sea menos contaminante y más rentable. En Brasil, el aceite de fusel se produce en la proporción de 2.5 Litros de fusel por 1000 Litros de etanol. La producción brasileña de etanol en 2011 superó los 27 mil millones de litros. A esta escala, se pueden generar un total de 67.5 millones de litros de aceite de fusel por año (M. C. Ferreira et al., 2013).

En Ecuador existen 3 empresas dedicadas a la producción de bioetanol asociadas con la industria azucarera; SODERAL S.A, CODANA S.A. y PRODUCARGO S.A, con una producción anual de 11 680 000 litros, 18 250 000 litros y 27 375 000 litros respectivamente, sumando un total de 57 305 000 litros/ año.(Guzmán Beckmann, 2013).

Tomando como referencia el dato que por cada 1 000 Litros de etanol producido se obtiene como subproducto 2.5 Litros de aceite de fusel, se puede presumir que en Ecuador se obtiene como subproducto aproximadamente 143 200 litros/año de aceite de fusel, el mismo que puede ser utilizado como materia prima en la producción de alcohol isoamílico, al mismo tiempo este último compuesto puede ser empleado como materia prima no convencional en la obtención de olefinas, logrando que la producción de bioetanol a nivel nacional sea rentable y amigable con el medio ambiente. Por lo tanto, es importante el estudio de la obtención de olefinas a partir de materia prima renovable no convencional, como punto de partida para la creación de nuevas tecnologías que aporten a un desarrollo sostenible.

1.3. Justificación e Importancia

En la actualidad uno de los principales objetivos es la implementación de procesos productivos que fomenten el desarrollo sostenible de las naciones, este propósito puede cumplirse utilizando tecnologías de producción de bajos requerimientos energéticos, baja generación de desechos y que utilicen materia prima no convencional proveniente de recursos naturales renovables.

La elaboración de productos químicos a partir de materias primas renovables se está convirtiendo en un área atractiva de inversión para las industrias en el marco de una economía más sostenible. Desde un punto de vista técnico, una gran fracción de productos químicos industriales y materiales de recursos fósiles pueden ser reemplazados por sus homólogos de base biológica. Sin embargo, la química basada en recurso fósiles sigue siendo dominante debido a los procesos de producción optimizados y los costos más bajos.

La necesidad de utilizar fuentes alternativas para la producción de olefinas ligeras es de vital importancia, debido al agotamiento de recursos no renovables como el petróleo, el impacto ambiental generado por la extracción del mismo, la contaminación de agua, aire y suelo en los procesos de refinación. Por lo tanto, es necesario buscar alternativas para disminuir el impacto ambiental en los procesos productivos.

El mejor enfoque para maximizar la valorización de la biomasa es el procesamiento de materias primas biológicas en biorrefinerías integradas donde pueden producirse productos químicos de base biológica y portadores de energía, de forma similar a una refinería de petróleo tradicional. El desafío es demostrar, junto con la viabilidad técnica y económica, una viabilidad ambiental, en términos de menor impacto en toda la cadena de producción.

Las materias primas renovables ofrecen grandes ventajas en términos de sostenibilidad, consumo de energía, contaminación ambiental, reducción de emisiones de CO₂ y bajo costo de producción; la biomasa es una fuente abundante de carbono con potencial para reemplazar los recursos fósiles (Fiorentino, Ripa, & Ulgiati, 2017). A través de procesos como la fermentación, la hidrogenación o la gasificación, se pueden producir olefinas ligeras a partir de materias primas biológicas o de bio-intermedios (por ejemplo, etanol, butanol, nafta, metanol y propano) a través de la deshidratación, metátesis y craqueo con vapor, entre otros (Cavani, Albonetti, Basile, & Gandini, 2016).

Una de las vías más atractivas para obtener olefinas ligeras como etileno y propileno a partir de materia prima no convencional, es a través de la síntesis de olefinas a partir de biomasa, empleando varios tipos de catalizadores. En los últimos veinte años, se han desarrollado docenas de estudios que se centraron en la conversión catalítica de la biomasa y sus materias primas derivadas con una gama de catalizadores de zeolita que incluyen ZSM-5, zeolita Beta, zeolita Y, mordenita, Al-MCM-41, SBA -15, Al-MSU-F FER, MFI y MOR (Jae et al., 2011). En estos catalizadores de zeolita, ZSM-5 ha mostrado los mayores rendimientos hacia compuestos aromáticos y olefínicos a partir de la biomasa, la zeolita ZSM-5 tiene un sistema de poros tridimensional con un tamaño de poro de 5.5–5.6 Å basado en radios atómicos (Jae et al., 2011).

En Ecuador se producen aproximadamente 57 305 000 Litros/ año de etanol y como subproducto del proceso de destilación de se obtiene 143 200 Litros/año de aceite de fusel. Este subproducto es de bajo costo, de ahí la importancia de este proyecto de utilizar como materia prima no convencional aceite de fusel. Tomando en consideración los problemas ambientales y la producción de aceite de fusel generado como subproducto en la destilación de etanol a nivel nacional, es factible encaminar el

proyecto de forma aplicativa para la obtención de olefinas C5, con bajos requerimientos de energía y bajo costo de producción.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

- Obtener alcohol isoamílico a partir de aceite de fusel empelando destilación por adsorción fija para su posterior transformación catalítica a olefinas C5.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Utilizar aceite de fusel generado en la producción de etanol a partir de caña de azúcar, como materia prima precursora de alcohol isoamílico.
- Obtener alcohol isoamílico a partir de aceite de fusel mediante destilación por adsorción fija utilizando como agente adsorbente un tamiz molecular de 3 Å.
- Analizar de forma cualitativa el alcohol isoamílico en el producto obtenido aplicando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- Transformar catalíticamente el alcohol isoamílico utilizando como catalizador ácido la zeolita HZSM-5 para obtener olefinas C5.
- Analizar los productos de reacción aplicando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para determinar el rendimiento del proceso.

1.5. Hipótesis

Se puede obtener alcohol isoamílico a partir de aceite de fusel mediante destilación por adsorción fija para su posterior transformación catalítica a olefinas C5

1.6. Variable dependiente

Rendimiento de Olefinas C5, pureza de alcohol isoamílico

1.7. Variable Independiente

Aceite de fusel, Masa de Catalizador, Tiempo de reacción.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Aceite de fusel

2.1.1. Definición

El aceite de fusel o fusel oil es una mezcla de alcoholes superiores obtenida como subproducto durante la destilación de bioetanol, los alcoholes superiores son aquellos que constan de más de dos átomos de carbono, como alcohol isoamílico, isobutanol, propanol, butanol y otros.(Patil, Koolwal, & Butala, 2002). El aceite de fusel crudo es un líquido relativamente viscoso con un color rojo oscuro y un olor muy desagradable, la cantidad de aceite de fusel que se obtiene depende del proceso de fermentación de la melaza de caña, del tiempo y de la cantidad de levadura utilizada en el proceso (Kücücük & Ceylan, 1998).

En Brasil el aceite de fusel se produce generalmente en la proporción de 2.5 Litros por 1000 Litros de etanol (M. C. Ferreira et al., 2013). Como se mencionó anteriormente, el aceite de fusel es una mezcla de varios alcoholes, lo que limita su uso directo como disolvente, los alcoholes superiores presentes en el aceite de fusel se consideran productos naturales, lo que les otorga altos valores comerciales.(Vauclair et al., 1997).

2.1.2. Composición química

Los aspectos cualitativos y cuantitativos del aceite de fusel dependen de muchos factores que son: el tipo de levadura o enzima utilizada para la fermentación, la condición y el ambiente en el que se realiza la fermentación y el método de

recuperación del aceite de fusel de la columna de destilación (Schicktanz, Etienne, & Steele, 1939). La composición promedio del aceite de fusel se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1

Composición de Aceite de fusel

Componente	Porcentaje en masa
Etanol	14.18
1-Propanol	2.30
i-Butanol	4.32
1-Butanol	2.27
Alcohol isoamílico	60.45
Agua	16.48

Nota: Recuperado de (Vauclair et al., 1997)

2.1.3. Usos y aplicaciones

El aceite de Fusel no se puede desechar directamente en el medio ambiente, ya que causaría impactos ambientales indeseables. Este material puede ser utilizado como combustible para suministrar energía en las destilerías (Dörmő, Bélafi-Bakó, Bartha, Ehrenstein, & Gubicza, 2004) o se puede agregar al combustible Diesel para mejorar el índice de cetano. (Patil et al., 2002).

2.2. Alcohol isoamílico

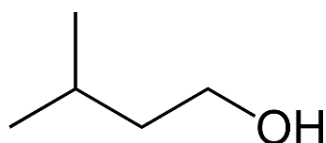
2.2.1. Definición

El alcohol isoamílico o 3-metil 1-butanol es un alcohol primario de 5 carbonos, es un líquido incoloro de olor desagradable que provoca tos y es de alta inflamabilidad, es uno de los ocho isómeros de los alcoholes amílicos, su fórmula química es $C_5H_{12}O$. Este compuesto forma una mezcla explosiva con el aire, reacciona violentamente con

oxidantes fuertes, agentes reductores, trisulfuro de hidrógeno, originando peligro de explosión; no es compatible con anhídridos ácidos y cloruros ácidos. Ataca algunos plásticos, gomas y revestimientos (Pohanish, 2017). La estructura química de este compuesto se ilustra en la figura 1.

Figura 1

Estructura química del alcohol isoamílico



2.2.2. Usos y aplicaciones

El alcohol isoamílico es el componente principal del aceite de fusel, se puede usar en la producción de ésteres orgánicos, que se utilizan como solventes industriales, agentes aromatizantes, y plastificantes. (M. C. Ferreira et al., 2013). Este alcohol se utilizan en la fabricación de lacas, pinturas, barnices, removedores de pintura; cementos para zapatos; perfumes, productos farmacéuticos, productos químicos, caucho, plásticos, esencias de frutas; explosivos, fluidos hidráulicos; agentes de flotación de minerales; en la preparación de otros derivados de amilo; en la extracción de grasas; y en las industrias textiles y de refinación petrolera. (Pohanish, 2017).

2.2.3. Propiedades fisicoquímicas

En la Tabla 2 se presentas algunas propiedades fisicoquímicas del alcohol isoamílico.

Tabla 2*Propiedades fisicoquímicas del alcohol isoamílico*

Propiedad	Valor
masa molecular	88.15 g/mol
gravedad específica (H ₂ O: 1) a 20 °C	0.81
punto de ebullición	131 °C
punto de congelación / fusión	-117.2 °C
presión de vapor a 24 °C	28 mmHg
punto de inflamación	43 °C (Bob Dudley)
Temperatura de autoignición	350 °C

Nota: Recuperado de (Pohanish, 2017)

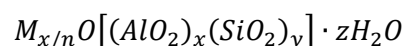
2.3. Zeolita

2.3.1. Definición

Las zeolitas constituyen la familia más importante en materiales microporosos. Tradicionalmente, el término "zeolita" se refiere a un aluminosilicato cristalino o polimorfo de sílice basado en tetraedros TO₄ (T = Si y Al) de elementos alcalinos o alcalinotérreos, como sodio, potasio y calcio que comparten esquinas formando un marco tridimensional de cuatro conexiones con poros de tamaño uniforme de dimensiones moleculares (Xu, Pang, Yu, Huo, & Chen, 2009).

2.3.2. Estructura

Las zeolitas están representadas por la fórmula química:



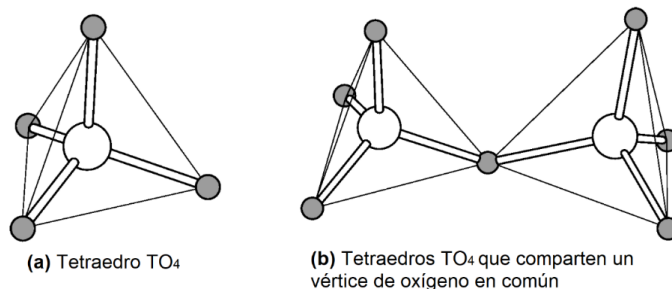
donde x e y son enteros con y/x igual o mayor que 1, n es la valencia del catión M , y z es el número de moléculas de agua en cada celda unitaria (Yang, 2003). Las zeolitas se componen de tetraedros TO_4 a través del uso compartido de esquinas, dando lugar a un marco tridimensional de cuatro conexiones. Los átomos de marco T generalmente se refieren a átomos de Si, Al o P. En algunos casos, también están involucrados otros átomos como B, Ga, Be y Ge, etc (Xu et al., 2009).

Las unidades estructurales primarias de las zeolitas son los tetraedros de silicio y aluminio, SiO_4 y AlO_4 respectivamente que se observa en la figura 2a. Estas unidades se ensamblan en unidades de construcción poliédricas secundarias, como cubos, prismas hexagonales, octaedros y octaedros truncados, los átomos de silicio y aluminio, ubicados en las esquinas de los poliedros, están unidos por un oxígeno compartido como se puede evidenciar en la figura 2b.

La estructura final de la zeolita consiste en ensamblajes de las unidades secundarias en un marco cristalino tridimensional regular. El tetraedro se puede organizar de numerosas maneras, lo que da como resultado la posibilidad de unas 800 estructuras cristalinas, de las cuales 200 se han encontrado en depósitos naturales o sintetizadas en laboratorios de todo el mundo (Thompson, 1998).

Figura 2

Estructura de zeolita



Nota: Recuperado de (Xu et al., 2009)

2.3.3. Tipos de zeolita

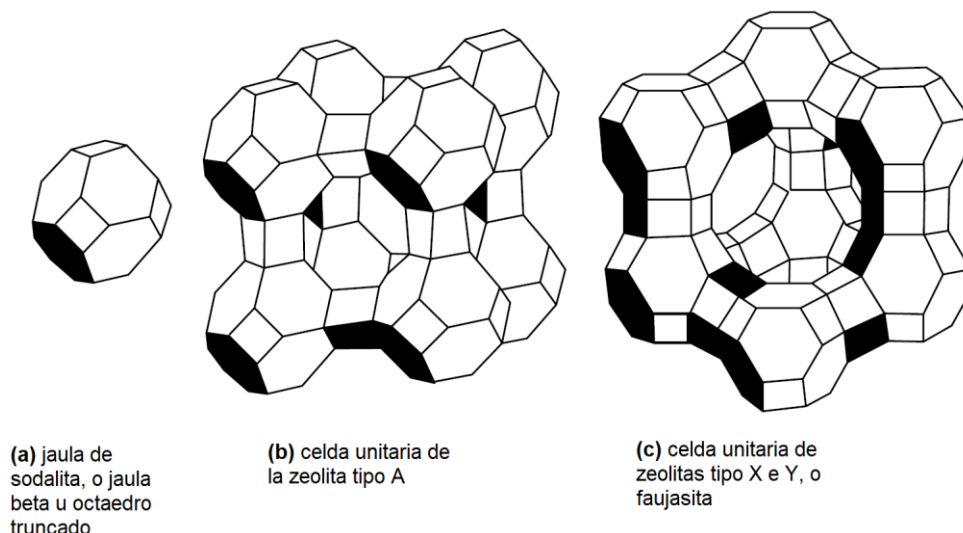
Las zeolitas tipo A, tipo X y tipo Y son las zeolitas dominantes y tamices moleculares que se usan comercialmente para la adsorción y el intercambio iónico dentro de la industria química. La unidad estructural en la zeolita Tipo A (Linde Tipo A o LTA), así como en los Tipos X e Y (faujasita o FAU), es el octaedro truncado que se muestra en la figura 3a. Esta unidad también se llama jaula de sodalita o jaula beta (Yang, 2003).

A. Zeolita tipo A

Para formar la celda unitaria de la zeolita tipo A, las unidades de sodalita se unen a través de prismas de cuatro miembros, como se muestra en la figura 3b. La celda unitaria de la zeolita Tipo A, contiene 24 tetraedros, 12 AlO_4 y 12 SiO_4 , donde la relación de Si / Al en la zeolita Tipo A es normalmente uno. Cuando está completamente hidratado, 27 moléculas de agua están contenidas en la jaula central y en las ocho jaulas de sodalita más pequeñas. El diámetro libre en la cavidad central es de 11.4 Å (Yang, 2003).

B. Zeolita tipo X e Y

La estructura esquelética de las zeolitas tipo X e Y es la misma que la faujasita natural. Las unidades de sodalita están unidas a través de prismas de 6 miembros, como se muestra en la celda de la unidad en la Figura 3c. Cada celda unitaria contiene 192 (Si, Al) O_4 tetraedros. El número de iones de aluminio por unidad de celda varía de 96 a 77 (es decir, Si / Al = 1 a 1.5) para la zeolita Tipo X, y de 76 a 48 (Si / Al = 1.5 a 3) para la zeolita Tipo Y, lo cual evidencia que la relación Si/Al de las zeolitas tipo X e Y son típicamente de uno a cinco (Yang, 2003).

Figura 3*Representaciones de estructuras de zeolita**Nota:* Recuperado de (Yang, 2003)

2.3.4. Usos y aplicaciones

Mediante el uso de zeolitas, ha sido posible eliminar gradualmente varios ácidos minerales o catalizadores que contienen cloro, mejorando el rendimiento y la selectividad de los procesos, la calidad de los productos, y disminuyendo el consumo de energía. Más del 90% de los catalizadores industriales de zeolita se aplican en industrias petroquímicas y de refinación que son sectores tecnológicamente maduros (Bellussi, 2004). Las zeolitas se usan ampliamente en tres aplicaciones principales: adsorbentes, catalizadores e intercambio iónico. Además, las zeolitas naturales debido a su menor costo se utilizan en aplicaciones de minerales a granel.

A. Aplicaciones de adsorbentes

La tabla 3 enumera aplicaciones en procesos de adsorción y se centra en la eliminación de pequeñas moléculas polares y separaciones basadas en procesos de tamizado molecular.

Tabla 3*Aplicaciones comerciales en adsorbentes de zeolitas*

- **Purificación**

Secado

- Gas natural
- Gas de craqueo

Eliminación de CO₂

- Gas natural, gas de combustión
- Plantas de separación de aire criogénicas
- Endulzamiento de gas natural y gas licuado de petróleo

Reducción de la contaminación, eliminación de Hg, NO_x, SO_x

- Eliminación de compuestos de yoduro orgánicos e inorgánicos de las corrientes comerciales de alimentación de ácido acético.

- **Separaciones a granel**

- Separación normal / iso-parafina
- Separación de xileno
- Separación de olefinas
- Separación de disolventes orgánicos
- Separación de CO₂, SO₂, NH₃

Nota: Recuperado de (Flanigen, 1980)**B. Aplicaciones de catalizador**

La Tabla 4 enumera las principales aplicaciones de catálisis por parte de zeolitas. La transformación de hidrocarburos es promovida por la fuerte acidez de las zeolitas sintetizadas, además de la acidez, la otra característica única de la zeolita se

relaciona con un efecto de concentración de reactivos dentro de las jaulas/canales y promueve reacciones bimoleculares, como la transferencia eficiente de hidrógeno intermolecular. Las zeolitas también están encontrando un uso cada vez mayor para la síntesis de intermedios orgánicos y productos químicos finos (Weitkamp, Ertl, & Knözinger, 1999).

Tabla 4

Aplicaciones de las zeolitas en catálisis

<ul style="list-style-type: none"> • Reacciones orgánicas
<ul style="list-style-type: none"> - Aromatización (hidrocarburos C4) - Reacciones de aromáticos (desproporción, hidroalquilación, hidrogenación, hidroxilación, nitración, oxidación, oxialogenación, hidrodeciclación, etc.) - Condensación Aldólica - Alquilación - Reordenamiento de Beckman (ciclohexanona a caprolactama) - Hidrogenación quiral (enantioselectiva)
<ul style="list-style-type: none"> • Conversión de hidrocarburos
<ul style="list-style-type: none"> - Agrietamiento - Hidrocraqueo - Isomerización - Deshidratación - Epoxidación (ciclohexeno, olefinas, α-pineno, propileno, estireno) - Reacción de Friedel-Craft de compuestos aromáticos - Reacción de Fischer-Tropsch - Metanol a gasolina

- **Reacciones orgánicas**

- Metanización
 - Hidrogenación y deshidrogenación
 - Hidrodesalquilación
 - Reformado selectivo
-

- **Reacciones inorgánicas**

- Oxidación de H₂S
 - Reducción de NH₃
-

Nota: Recuperado de (Flanigen, 1980)

C. Aplicaciones de intercambio iónico

La Tabla 5 enumera las aplicaciones de intercambio iónico de zeolitas. El uso principal de las zeolitas como agentes de intercambio iónico es para aplicaciones de ablandamiento de agua en la industria de los detergentes y el uso sustitutivo de fosfatos. La selectividad de la zeolita tipo A para Ca²⁺ proporciona una ventaja única. Las zeolitas naturales encuentran un uso considerable en la eliminación de radioisótopos de Cs⁺ y Sr²⁺ por intercambio iónico de las corrientes de desechos radiactivos (Auerbach, Carrado, & Dutta, 2003).

Tabla 5

Aplicaciones de intercambio iónico

Aplicación

- Eliminación de radioisótopos Cs⁺ y Sr²⁺ empleando LINDE AW-500, mordenita, clinoptilolita)
-

Aplicación

- Eliminación de NH_4^+ del agua residual empleando LINDE F, LINDE W, clinoptilolita
 - Generador de detergente empleando zeolita A, zeolita X (ZB-100, ZB-300)
-

Nota: Recuperado de (Flanigen, 1980)

2.4. Tamiz molecular tipo A de 3Å

2.4.1. Definición

El tamiz molecular tipo A de 3Å es un aluminosilicato de metal alcalino, es un material sólido con poros de tamaño uniforme, tiene una abertura de poro de aproximadamente 3 Angstroms en diámetro y es lo suficientemente ancho como para permitir la adsorción de moléculas de agua, pero excluye moléculas como los hidrocarburos insaturados que potencialmente pueden formar polímeros. Esto maximiza la vida útil al deshidratar tales moléculas. Las características de este tamiz molecular incluyen una velocidad de transferencia de masa rápida, alta resistencia mecánica, baja desorción y puede minimizar la formación de subproductos (Sorbent media, 2019).

2.4.2. Usos y aplicaciones

La función general de un tamiz molecular es adsorber moléculas con un diámetro cinético menor o igual al tamaño de poro del tamiz. El Tamiz Molecular de 3Å se usa comúnmente para aplicaciones de deshidratación que requieren que todo el contenido de agua se elimine de una corriente de producto deseada. Algunas mezclas saturadas, conocidas como mezclas de punto de ebullición constante, no pueden deshidratarse mediante la destilación simple debido a la formación de azeótropos (Sorbent media, 2019).

Cuando los componentes de una mezcla a separar forman un azeótropo, se puede utilizar un tamiz molecular como agente adsorbente para continuar el proceso de deshidratación y lograr una composición más seca para estas corrientes de mezcla. Mientras que el agua puede encajar dentro del cristal del tamiz molecular, las cadenas de hidrocarburos como el etanol no serán adsorbidas por el tamiz molecular debido a diámetros moleculares mayores, lo que evita que los hidrocarburos puedan atravesar el poro del cristal de zeolita. En la Tabla 6 se presenta los diámetros cinéticos de varios alcoholes.

Tabla 6

Diámetro cinético de alcoholes C1-C4

Compuesto	Diámetro cinético (Å)
Metanol	3.82
Etanol	4.46
n-propanol	4.96
n-butanol	5.40
Alcohol isopropílico	4.99
Alcohol isobutílico	5.40
Alcohol secbutílico	5.36
Alcohol terbutílico	5.40

Nota: Recuperado de (Westgate & Ladisch, 1993)

Este material puede deshidratar varias soluciones saturadas, incluso cuando no se produce un azeótropo, y se aplica ampliamente como agente deshidratador a granel para aumentar la calidad y la pureza de las corrientes de productos. (Sorbent media,

2019). En la Tabla 7 se enlistan varias aplicaciones industriales del tamiz molecular de 3 Å.

Tabla 7

Aplicaciones industriales del tamiz molecular de 3 Å

Aplicaciones	
• Deshidratación de gas natural	• Adsorción de NH ₃ y H ₂ O de corrientes de N ₂ /H ₂
• Secado de líquidos polares (etanol y metanol)	• Eliminación de siloxano del gas de vertedero
• Deshidratación de corrientes de hidrocarburos insaturados	• Adsorción de agua a granel

Nota: Recuperado de (Sorbent media, 2019)

2.4.3. Propiedades fisicoquímicas

En la Tabla 8 se presentan algunas propiedades fisicoquímicas del tamiz molecular de 3 Å utilizado en este trabajo de titulación, dichas propiedades dependen del proceso de fabricación del tamiz.

Tabla 8

Propiedades fisicoquímicas del tamiz molecular de 3Å

Propiedad	Valor
Forma	Sólido
Color	Café claro

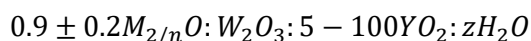
Propiedad	Valor
pH	8 - 11
Solubilidad	Soluble en ácido o base, insoluble en agua
Densidad	0.6 – 0.9 g/ml
Punto de ebullición	No aplicable
Punto de fusión	No aplicable
Temperatura de descomposición	No aplicable
Temperatura de ignición	No aplicable

Nota: Recuperado de (Sorbent media, 2019)

2.5. Zeolita ZSM-5

2.5.1. Definición

La zeolita ZSM-5 es una zeolita cristalina, representada por la siguiente composición química:



en la que **M** es al menos un catión, **n** es la valencia de dicho catión, **W** es un grupo que consiste en Aluminio y Galio, **Y** es un grupo que consiste en Silicio y Germanio, y **z** es el número de moléculas de agua en cada celda unitaria con valores que va de 0 a 40.(Argauer & Landolt, 1972). La zeolita ZSM-5 (MFI) es quizás el catalizador de ácido sólido más versátil conocido. Hay más de 50 procesos que usan zeolita ZSM-5 como uno de los componentes principales de los catalizadores y es el segundo catalizador de zeolita más utilizado después de la zeolita Y.

2.5.2. Estructura

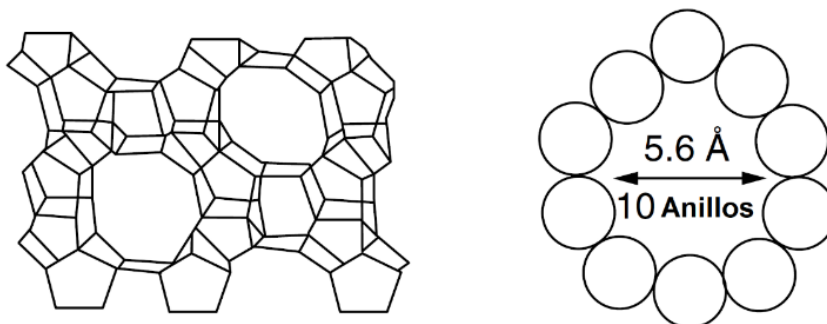
Esta zeolita tiene como catión cuaternario de amonio el tetrapropilamonio (TPA) y se caracteriza por tener en su estructura un único tipo de canal, y una configuración de 12

tetraedros unidos por sus bordes para producir cadenas que se pueden entrelazar para formar redes de estructura tridimensional. Las principales características de esta zeolita son: su alta estabilidad térmica y su elevada capacidad de intercambio iónico. (Argauer & Landolt, 1972).

La zeolita ZSM-5 tiene dos canales de intersección uno recto y otro sinusoidal, presentando ambos una accesibilidad mediante aberturas formadas por anillos de 10 unidades tetraédricas, por lo que pertenece al grupo de zeolitas de poro medio. Las dimensiones de los poros y estructura cristalina se ilustran en la Figura 5, los canales de ZSM-5 son elípticos y sus aberturas son $5.1 \times 5.6 \text{ \AA}$ y $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$. (Yang, 2003).

Figura 4

Estructura del tipo de canal y dimensión del canal de ZSM-5



Nota: Recuperado de (Yang, 2003)

2.5.3. Usos y aplicaciones

La zeolita ZSM-5 se utiliza como catalizador ácido en la producción de etilbenceno, isomerización de xilenos a p-xileno y transformación de tolueno en xileno y benceno (Olson, Kokotailo, Lawton, & Meier, 1981). Pero la aplicación potencial de este tipo de zeolita es en la transformación de metanol a olefinas (MTO) y metanol a gasolina (MTG).

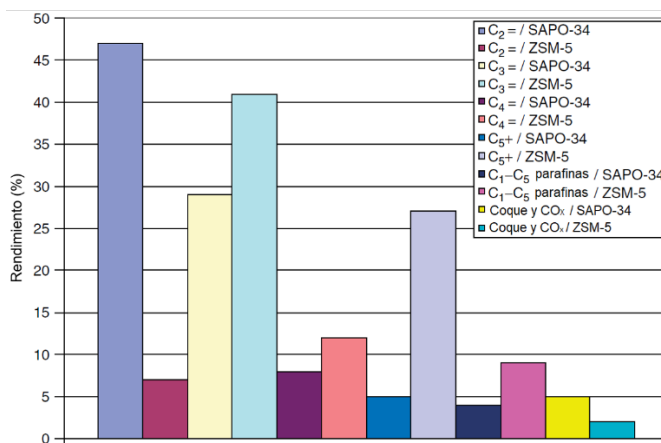
A. Metanol a olefinas (MTO)

Los catalizadores aplicados principalmente para la reacción de MTO son ZSM-5 y SAPO 34. Aunque los sitios ácidos fuertes son los principales responsables de las reacciones de aromatización, se requiere una acidez moderada para el proceso de MTO. ZSM-5 y SAPO-34 tienen diferentes propiedades y comportamiento debido a sus diferentes composiciones y topologías. ZSM-5 es un aluminosilicato que posee una estructura de poros tridimensional que consta de aberturas de 10 anillos, mientras que SAPO-34 es un silicoaluminofosfato de poro pequeño que consiste en un sistema de ocho anillos (Cejka, Corma, & Zones, 2010).

La reacción de MTO catalizada por SAPO-34 y ZSM-5 produce tanto eteno como propeno en cantidades variables con muy baja formación de subproductos más pesados, esto se puede evidenciar en la Figura 5. El proceso MTO puede diseñarse para una relación de eteno a propeno entre 0,75 y 1,5, con una conversión de metanol casi completa y con una formación de eteno favorecida con mayor severidad (Cejka et al., 2010).

Figura 5

Rendimiento del producto MTO para SAPO-34 y ZSM-5



Nota: Recuperado de (Kvisle et al., 2002)

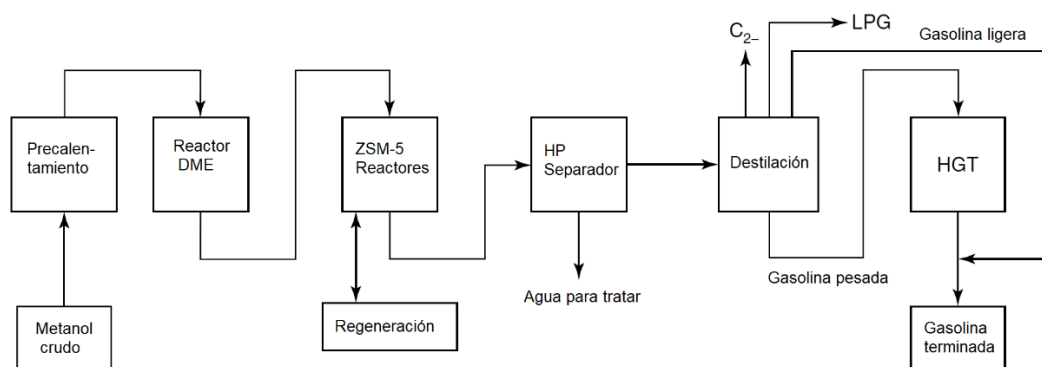
B. Metanol a gasolina (MTG)

El proceso MTG fue seleccionado por el gobierno de Nueva Zelanda sobre el de Fischer-Tropsch (proceso SASOL) en 1979 para convertir el gas natural en gasolina. En ese momento, el proceso MTG de lecho fijo de Mobil no estaba probado comercialmente, mientras que la tecnología SASOL ya estaba comercializada. La planta de Nueva Zelanda comenzó a producir alrededor de 14 500 barriles de gasolina por día a partir de abril de 1986, abasteciendo un tercio de la demanda de gasolina del país. La parte de producción de gasolina de la fábrica se cerró más tarde debido al precio disponible de la gasolina versus el precio del metanol; sin embargo, la parte de producción de metanol todavía está en funcionamiento (Stöcker, 1999).

La reacción comercial de MTG se ejecuta a temperaturas de alrededor de 400 °C a una presión de metanol de varias atmósferas y utiliza un catalizador ZSM-5. La gasolina producida es totalmente compatible con la gasolina convencional. La conversión de metanol a hidrocarburos (MTH) es prácticamente completa esencialmente estequiométrica y la reacción es exotérmica (Keil, 1999). Un diagrama de bloques simplificado del proceso MTG se muestra en la Figura 6.

Figura 6

Diagrama de bloques del proceso MTG de lecho fijo



Nota: Recuperado de (Keil, 1999)

2.5.4. Propiedades fisicoquímicas

En la Tabla 9 se presentan algunas propiedades fisicoquímicas de la zeolita ZSM-5, utilizada en este trabajo de titulación.

Tabla 9

Propiedades fisicoquímicas de la zeolita ZSM-5

Propiedad	Valor
Apariencia	Polvo blanco
Olor	Inodoro
Umbral de olor (ppm)	No aplicable
pH (valor)	No aplicable
Punto de congelación (° C)	No aplicable
Punto de fusión (° C)	> 1000
Punto de ebullición (° C)	No aplicable
Punto de inflamación (° C)	No aplicable
Tasa de evaporación	No aplicable
Inflamabilidad (sólido, gas)	No aplicable
Límites de explosividad	No aplicable
Presión de vapor (Pascal)	No aplicable
Densidad de vapor (aire = 1)	No aplicable
Densidad (g / ml)	> 1
Solubilidad (agua) I	No aplicable
Solubilidad (Otro)	No aplicable
Coeficiente de partición	No aplicable

Propiedad	Valor
Punto de encendido automático (° C)	No aplicable

Nota: Recuperado de (Zeolyts International, 2017)

2.6. Destilación por adsorción fija

2.6.1. Definición

La destilación por adsorción fija o destilación adsorbente es una integración de técnicas de separación convencionales, que se puede utilizar para superar problemas de separación que se presentan al momento de separar los componentes de una mezcla azeotrópica. Es una técnica que combina simultáneamente, la destilación y adsorción, en la que el adsorbente se localiza en un lecho fijo separado. Una cosa que distingue a la destilación por adsorción fija de otros métodos comunes de destilación azeotrópica es que el componente adicional (adsorbente) no se mezcla directamente con la solución para formar una solución bien mezclada o un sistema de suspensión, sino que se coloca por separado. (Mujiburohman, Sediawan, & Sulisty, 2006).

2.7. Olefinas

2.7.1. Definición

Las olefinas son hidrocarburos insaturados con dobles enlaces carbono-carbono, este tipo de compuestos son fundamentales para la química orgánica porque se producen en grandes cantidades a partir de petróleo crudo, y sirven como materia prima para sintetizar otros compuestos de interés. Las olefinas se encuentran entre los compuestos industriales más importantes y muchos de estos compuestos son sintetizados por plantas y animales. Por ejemplo, el etileno es el compuesto orgánico industrial con los mayores volúmenes de producción a nivel mundial, utilizado para fabricar polietileno y una variedad de otros productos químicos industriales de consumo

masivo. Al mismo tiempo el etileno también es una hormona de maduración de frutas que se encuentra en el aire liberado por las plantas. (Wade Jr, 2013).

2.7.2. Propiedades físicas de las olefinas

A. Punto de ebullición y densidad

La mayoría de las propiedades físicas de las olefinas son similares a las propiedades de sus parafinas correspondientes, por ejemplo, los puntos de ebullición de 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno y n-butano están cerca de 0 °C. Las olefinas y parafinas poseen densidades alrededor de 0.6 o 0.7 g/cm³. Los puntos de ebullición, puntos de fusión y densidad de algunas olefinas representativas se enumeran en la Tabla 10. La Tabla 10 muestra que el valor de estas propiedades físicas incrementa al aumentar el número de átomos de carbono (Wade Jr, 2013).

Tabla 10

Propiedades físicas de algunas olefinas representativas

Nombre	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Densidad
Etileno	-104	-169.16	----
Propileno	-47	-185.22	0.52
1-Buteno	-6	-185.33	0.59
1-Penteno	30	-165.22	0.64
1-Hexeno	64	-137.77	0.68
1-Hepteno	93	-118.88	0.70
1-Octeno	122	-103.88	0.72

Nota: Recuperado de (McCain Jr, 2017)

B. Polaridad

Las olefinas son compuestos relativamente no polares, son insolubles en agua, pero solubles en solventes no polares como hexano, gasolina, solventes halogenados y éteres. Sin embargo, las olefinas tienden a ser un poco más polares que las parafinas, por dos razones: los electrones más débiles en el enlace π son más polarizables, lo que contribuye a los momentos dipolos instantáneos, y los enlaces vinílicos tienden a ser ligeramente polares, lo que contribuye a un permanente momento dipolar (Wade Jr, 2013).

C. Estabilidad de las Olefinas

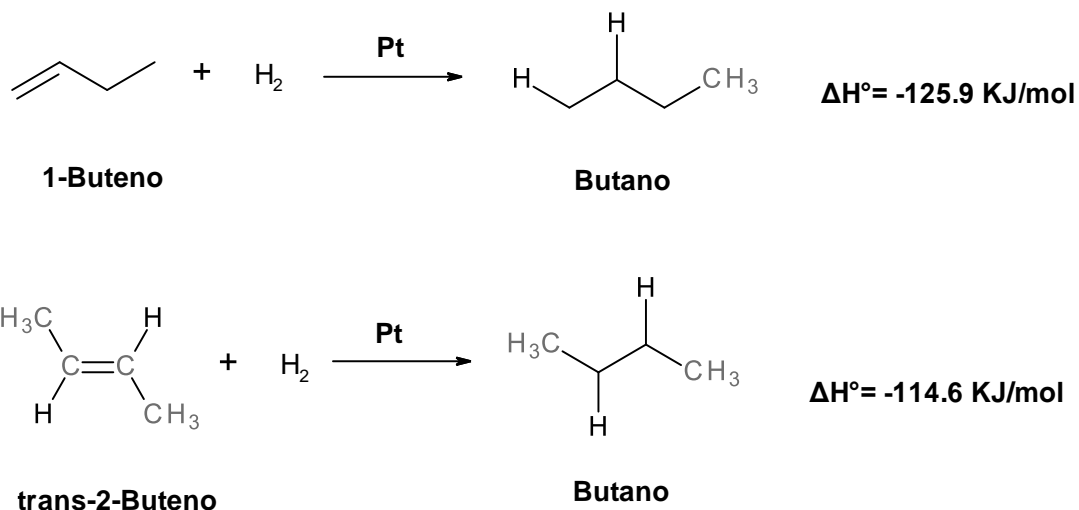
Al sintetizar olefinas, a menudo encontramos que el producto principal es la olefina más estable. Muchas reacciones también brindan oportunidades para que las olefinas se reorganicen en isómeros más estables mediante el movimiento de los dobles enlaces. Por lo tanto, necesitamos saber cómo la estabilidad de una olefina depende de su estructura. Podemos comparar estabildades al convertir diferentes compuestos en un producto común y comparar la cantidad de calor emitida. Una posibilidad sería medir los calores de combustión de la conversión de olefinas a CO_2 y H_2O . Sin embargo, los calores de combustión son grandes cantidades, y medir pequeñas diferencias en estos grandes números es difícil (Wade Jr, 2013).

La energía de las olefinas a menudo se compara midiendo el calor de hidrogenación, el calor emitido (ΔH°) durante la hidrogenación catalítica. Los calores de hidrogenación pueden medirse tan fácilmente como los calores de combustión, sin embargo, son números más pequeños y proporcionan diferencias de energía más precisas (Wade Jr, 2013). La hidrogenación es ligeramente exotérmica, evolucionando alrededor de 110 a 136 kJ de calor por mol de hidrógeno consumido. En la Figura 7 se

ilustra la hidrogenación de 1-buteno y trans-2-buteno con sus respectivos calores de hidrogenación.

Figura 7

Hidrogenación de 1-Buteno y trans-2-buteno



Nota: Recuperado de (Wade Jr, 2013)

la diferencia en la estabilidad de 1-buteno y trans-2-buteno es la diferencia en sus calores de hidrogenación:

$$125.9 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} - 114.6 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = 11.3 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

por lo tanto, trans-2-buteno es más estable.

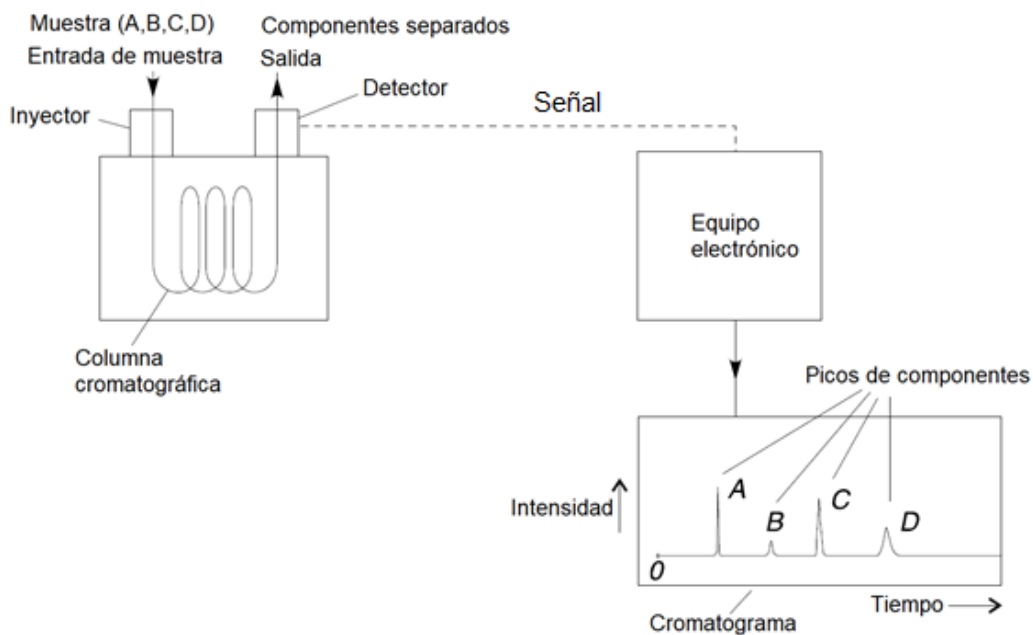
2.8. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

Como su nombre lo indica, esta importante técnica analítica se compone de dos partes, cromatografía de gases GC y espectrometría de masas MS. Históricamente, ambas técnicas individuales son bastante antiguas. GC se desarrolló como un medio para separar mezclas en sus componentes y proporcionó un gran paso para el análisis de mezclas. La Figura 8 resume el proceso de GC, muestra que al pasar una mezcla en

una corriente de gas (la fase gaseosa) a través de una larga columna capilar con las paredes interiores recubiertas con un líquido (la fase estacionaria líquida), los componentes de la mezcla se separan y emergen uno después del otro al final columna (PerkinElmer.Inc, 2011).

Figura 8

Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases



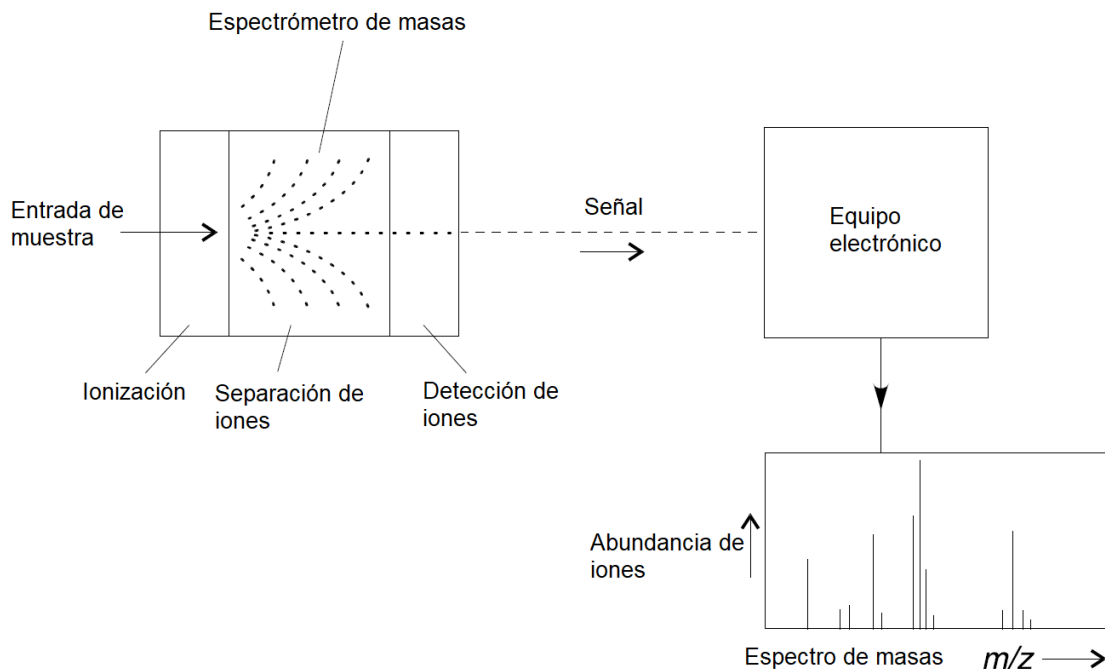
Nota: Recuperado de (PerkinElmer.Inc, 2011)

En un simple instrumento de GC, los componentes emergentes se queman en una llama para su detección en un detector de ionización de llama FID o pasan a la atmósfera después de atravesar algún otro tipo de detector. Los componentes detectados se registran como picos en un gráfico denominado cromatograma. La información sobre la posible identidad del componente se encuentra midiendo el área resultante y la altura de un pico cromatográfico. Esto corresponde con la cantidad de un componente detectado y el tiempo que tarda ese componente en pasar por la columna. El tiempo medido hasta el pico máximo es el tiempo de retención.

Si una sola sustancia se coloca en un espectrómetro de masas, su espectro de masas se puede obtener utilizando una variedad de métodos de ionización, en la Figura 9 se ilustra un diagrama esquemático de un espectrómetro de masas.

Figura 9

Diagrama esquemático de un espectrómetro de masas

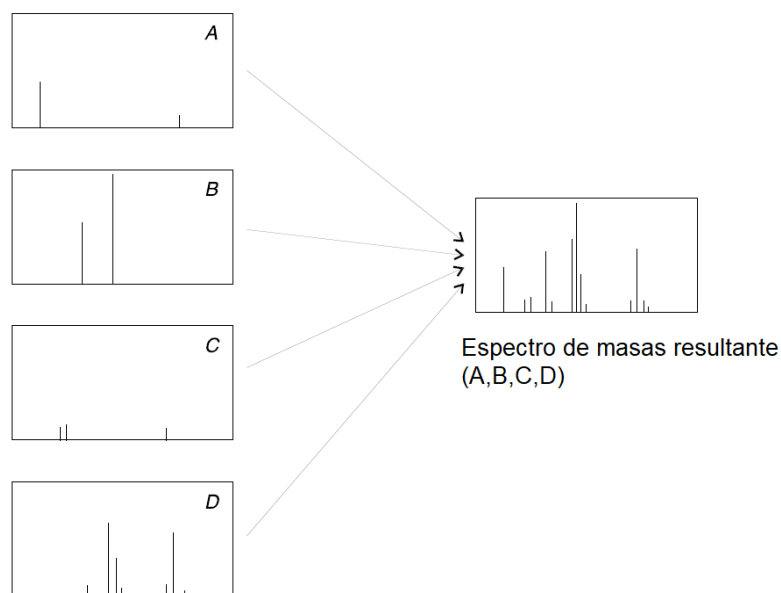


Nota: Recuperado de (PerkinElmer.Inc, 2011)

Una vez obtenido el espectro, a menudo es posible hacer una identificación de la sustancia o confirmar su estructura molecular. Claramente, si se pusiera una mezcla de sustancias en el MS, el espectro de masas resultante sería una suma de los espectros de todos los componentes, este hecho se ilustra en la Figura 10.

Figura 10

Espectro de masas resultante de la mezcla (A, B, C, D)



Nota: Recuperado de (PerkinElmer.Inc, 2011)

Este espectro podría ser extremadamente complejo y sería difícil o imposible identificar los diversos componentes. Por lo tanto, hay un instrumento el GC que es altamente eficiente para separar las mezclas en sus componentes individuales pero que no es bueno para la identificación, y otro instrumento el MS, que es eficiente para identificar sustancias individuales, pero no es bueno con la separación de mezclas. No es sorprendente encontrar esfuerzos iniciales para combinar los dos métodos en un solo sistema (GC/MS) capaz de separar, identificar y cuantificar mezclas complejas, siempre que puedan vaporizarse.

La combinación de GC y MS no estuvo exenta de problemas, pero el GC/MS moderno es ahora una metodología utilizada de manera rutinaria en muchas áreas, desde sondas interplanetarias hasta encontrar niveles de dioxinas en el polvo

ambiental. Además, la información proporcionada por GC/MS combinada produce información que no se pudo extraer de las técnicas individuales.

2.9. Diseño experimental

2.9.1. Aspectos generales

El diseño experimental se refiere al proceso de planificación del experimento para que los datos apropiados sean recolectados y analizados por métodos estadísticos, lo que resulta en conclusiones válidas y objetivas. El enfoque estadístico para el diseño experimental es necesario si deseamos sacar conclusiones significativas de los datos, cuando el problema involucra datos que están sujetos a errores experimentales, los métodos estadísticos son el único enfoque objetivo para el análisis. Por lo tanto, hay dos aspectos principales para cualquier problema experimental, el diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos, estos dos temas están estrechamente relacionados porque el método de análisis depende directamente del diseño empleado (Douglas C, 2009).

2.9.2. Metodología de superficie de respuesta

La metodología de superficie de respuesta, o MSR, es una serie de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para el modelado y el análisis de problemas en los que la respuesta de interés está influenciada por varias variables, y el objetivo es optimizar dicha respuesta. MRS es utilizada en el desarrollo de una relación funcional adecuada entre una respuesta de interés, y , y un número de variables de control asociadas denotadas por x_1, x_2, \dots, x_k (Douglas C, 2009).

En general, dicha relación es desconocida, pero puede ser aproximada por un modelo polinómico de bajo grado de la forma:

$$y = f(x_1, x_2) + \epsilon$$

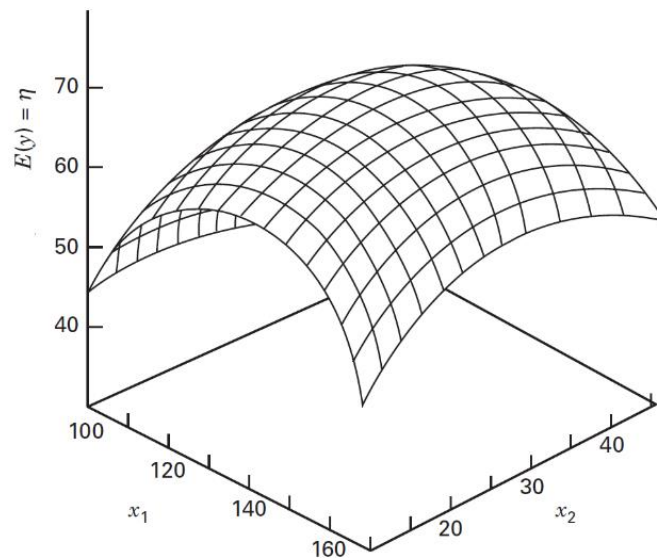
donde ϵ representa el ruido o error observado en la respuesta y . Si denotamos la respuesta esperada por $E(y) = f(x_1, x_2) = \eta$, entonces la superficie representada por

$$\eta = f(x_1, x_2)$$

se llama superficie de respuesta. La representación gráfica de la superficie de respuesta se ilustra en la Figura 11, donde η se representa gráficamente frente a los niveles de x_1 y x_2 .

Figura 11

Superficie de respuesta tridimensional



Nota: Recuperado de (Douglas C, 2009)

En la mayoría de los problemas de MSR, se desconoce la forma de la relación entre la respuesta y las variables independientes. Por lo tanto, el primer paso en MSR es encontrar una aproximación adecuada para la relación funcional entre y y el conjunto de variables independientes. Por lo general, se emplea un polinomio de bajo orden en alguna región de las variables independientes (Douglas C, 2009). Si la respuesta está

bien modelada por una función lineal de las variables independientes, entonces la función aproximada es el modelo de primer orden

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon$$

si hay curvatura en el sistema, entonces se debe usar un polinomio de mayor grado, como el modelo de segundo orden

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon$$

Casi todos los problemas de MSR usan uno o ambos de estos modelos. Es poco probable que un modelo polinomial sea una aproximación razonable de la verdadera relación funcional en todo el espacio de las variables independientes, pero para una región relativamente pequeña generalmente funcionan bastante bien.

El análisis de la superficie de respuesta se realiza utilizando la superficie ajustada. Si la superficie ajustada es una aproximación adecuada de la función de respuesta verdadera, entonces el análisis de la superficie ajustada será aproximadamente equivalente al análisis del sistema real. Los parámetros del modelo pueden estimarse de manera más efectiva si se utilizan diseños experimentales adecuados para recopilar los datos. Los diseños para ajustar superficies de respuesta se denominan diseños de superficie de respuesta. El objetivo final de MSR es determinar las condiciones de funcionamiento óptimas para el sistema o determinar una región del espacio de factores en el que se satisfacen los requisitos operativos (Douglas C, 2009).

2.9.3. Diseño Box-Behnken

Los diseños Box-Behnken (DBB) son una clase de diseños rotativos o casi rotativos de segundo orden basados en diseños factoriales incompletos de tres niveles. Los diseños resultantes suelen ser muy eficientes en términos del número de corridas

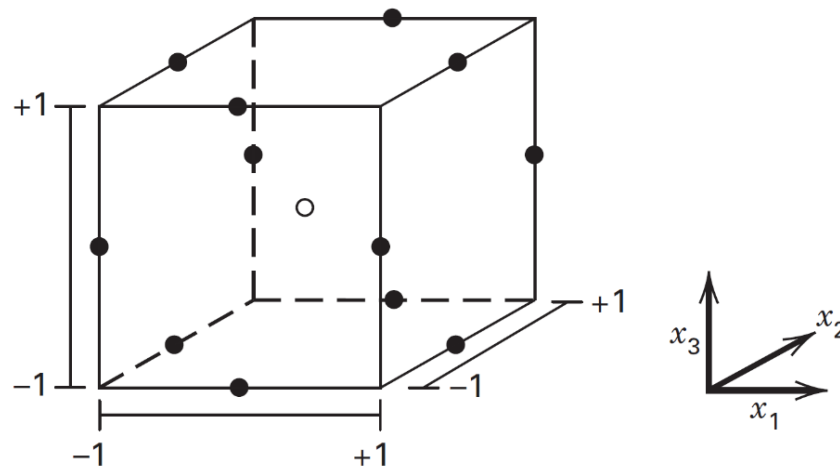
requeridas (S. C. Ferreira et al., 2007). En la Tabla 11 y en la Figura 12 se muestra la matriz de experimentos y la representación geométrica del diseño Box-Behnken para 3 variables.

Tabla 11

Diseño Box-Behnken para 3 variables

Corrida	X₁	X₂	X₃
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Nota: Recuperado de (Douglas C, 2009)

Figura 12*Diseño Box-Behnken para 3 variables*

Nota: Tomado de (Douglas C, 2009)

El número de experimentos necesarios para el desarrollo de DBB se define como

$$N = 2k(k - 1) + C_0$$

donde k es el número de factores y C_0 , es el número de puntos centrales. Una comparación entre el DBB y otros diseños de superficie de respuesta como el diseño central compuesto, matriz Doehlert y el diseño factorial completo de tres niveles, ha demostrado que el DBB y la matriz Doehlert son levemente más eficientes que el diseño central compuesto, pero son mucho más eficientes que el diseño factorial completo de tres niveles (S. C. Ferreira et al., 2007).

Además, el diseño de Box-Behnken no contiene ningún punto en los vértices de la región cúbica creada por los límites superior e inferior para cada variable. Esto podría ser ventajoso cuando los puntos en las esquinas del cubo representan combinaciones de nivel de factor que son costosas de realizar o imposibles de probar debido a las limitaciones del proceso físico (Douglas C, 2009).

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Equipos, materiales y reactivos

Este trabajo de titulación fue desarrollado en los laboratorios de petroquímica de la Universidad de la Fuerzas Armadas ESPE extensión Latacunga. Los diferentes tipos de equipos, materiales y reactivos utilizados para ejecutar la parte experimental de este trabajo de investigación se detallan a continuación.

3.1.1. Equipos

- Balanza analítica digital Boeco Modelo BPS 40 plus Máx=750 g Min=20 mg
d=1mg
- Estufa de cultivo Esco modelo Isotherm OFA.
- Manta de Calentamiento – Boeco – Serie KM-M.
- Rotavapor – Boeco- RVO 400 SD.
- Cromatógrafo de gases, marca PerkinElmer Clarus 680.
- Espectrómetro de masas, marca PerkinElmer Clarus SQ 8 T.
- Mufla, marca Thermo Scientific F47954.
- Planta piloto marca Xytel

3.1.2. Materiales

- Balón de ebullición de 500 ml y 1000 ml NS 29/32.
- Columna de destilación ID=30 mm, Altura=50 cm NS 29/32.
- Codos de vidrio de borosilicato NS 29/32.
- Condensador Liebig de 400 mm NS 29/32.
- Probetas de 500 ml y 1000 ml.

- Vaso de precipitación de plástico de 600 ml y 2000 ml.
- Vaso de precipitación de vidrio de 1000 ml.
- Soporte universal con base metálica.
- Pinza universal de 3 dedos con nuez.
- Espátula metálica.
- Malla metálica.
- Frasco de laboratorio con tapa azul de 500 ml, 1000 ml y 2000 ml.
- Crisol de porcelana.
- Embudo de vidrio.
- Balón aforado de 50 ml.
- Balón aforado de 10 ml.
- Lana de cuarzo
- Tipeta volumétrica de 20 ml, 10 ml, 5 ml, 1 ml y 0.5 ml

3.1.3. Reactivos

- Aceite de fusel 10 L
- Alcohol isoamílico 98% extra puro marca LOBACHemie CAS: 123-51-3 ADR/PG 1L.
- Tamiz molecular tipo A de 3 Å marca Sorbent Media 2 lb.
- Zeolita CBV 3024E marca Zeolyst International 500 g.
- 1-Pentanol 98% grado análisis marca Wako CAS: 013-03656 500 ml.
- Acetona, grado análisis, marca Merck 1L CAS: 67-64-1

3.2. Deshidratación de aceite de fusel

Para deshidratar el aceite de fusel, se ejecuta varios procesos que se describen a continuación. Las muestras de aceite de fusel se almacena en botellas de vidrio

ámbar de 4 L de capacidad hasta su posterior utilización. Para iniciar el proceso de deshidratación del aceite de fusel se mide aproximadamente 300 ml de materia prima en una probeta, para luego trasvasarlo a un balón de ebullición de 500 ml. Se mide una masa de aproximadamente 145 g de tamiz molecular y se registra la masa de adsorbente medido. Para armar el lecho de agente adsorbente se debe rellenar la columna de destilación (ID=30 mm, Altura=50 cm) con el tamiz molecular. Armar el sistema de separación como se ilustra en la Figura 13.

Figura 13

Sistema de separación



Tabla 12

Componentes del sistema de separación

N°	Componente
1	Manta de calefacción
2	Balón de ebullición

N°	Componente
3	Columna empacada con agente adsorbente
4	Condensador liebig
5	Probeta para recolección
6	Gato de laboratorio

Para iniciar el proceso de separación encender la manta de calefacción y esperar que la destilación se lleve a cabo, el proceso termina cuando todo el volumen de aceite de fusel contenido en el balón de ebullición se haya evaporado, se recupera como producto destilado aproximadamente 249 ml. Terminado el proceso se debe desmontar el sistema de separación, se almacena el producto obtenido como destilado en frascos para uso posterior y se retira el tamiz molecular del lecho adsorbente. Se pesa el tamiz molecular saturado para cuantificar la cantidad de agua adsorbida por medio de un balance de masa. Se regenera el tamiz molecular a 220 °C durante 24 h en una estufa de cultivo. Este procedimiento se debe repetir hasta obtener 7 Litros de producto destilado.

Posterior a este primer proceso, se toman 500 ml de producto destilado obtenido de la destilación anterior para someterlo a una segunda separación en el equipo rota vapor, manteniendo las condiciones de presión reducida de 300 mbar a una temperatura de 72 °C. Este segundo proceso se realiza durante dos horas, obteniendo en la fracción de cabeza un volumen aproximado de 435 ml que está constituido principalmente por alcoholes superiores, y en la fracción de cola un volumen de 40 ml constituida por los demás componentes orgánicos del aceite de fusel, este procedimiento se realizar hasta rotaevaporar todo los 7 Litros de destilado obtenido en

el procedimiento anterior. Para realizar este proceso se arma el equipo rotavapor como se ilustra en la Figura 15.

Para separar las dos fases líquidas de la fracción de cola, se vierte todo el volumen obtenido de dicho subproducto en un embudo de decantación de 500 ml y se deja reposar durante 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reposo se recoge y se almacena por separado dichas fases para su posterior uso.

Figura 14

Secado de tamiz molecular a 220 °C



Figura 15

Sistema para rota evaporación



Tabla 13

Componentes del sistema para rotaevaporación

N°	Componente
1	Bomba de vacío
2	Balón receptor de 1000 ml KS 35/20
3	Clip fijador
4	Adaptador de bola
5	Tubería de llenado con válvula
6	Condensador
7	Cabezal giratorio
8	Balón de ebullición de fondo redondo de 1000 ml, NS 29/32
9	Baño de calefacción
10	Teclado

3.3. Análisis Cualitativo de alcoholes amílicos

Para el análisis cualitativo de alcoholes amílicos del producto obtenido, se emplea la técnica cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).

Para realizar los respectivos análisis cromatográficos, las muestras se preparan tomando 1 μl de producto destilado en 1000 μl de acetona en viales de 2 ml con la ayuda de una micropipeta, después se procede a ingresar los viales en el carrusel del autosampler. El equipo a utilizar para los análisis es un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS), modelo Clarus 680 GC - Clarus SQ8T MS, de marca PerkinElmer. Por último, se procede a manipular el computador con el software

de control TurboMass del GC-MS para introducir las condiciones en el equipo y el método para la correcta separación de los componentes en la columna. Las condiciones para el equipo se especifican en la Tabla 14.

Tabla 14

Condiciones para el equipo CG-MS

Parámetro	Valor
Temperatura inicial	35 °C durante 3.50 min
Programa de temperatura	50 °C/min hasta 250 °C, mantener durante 2.20 min
Volumen de Inyección	1 µL
Flujo	1.5 ml/min
Gas portador	He
Split	50:1
Retraso de solvente	3.00 min
Escaneo	35 a 500 Da
Columna	Capilar Zebron™ ZB-5MS 30 m x 0.25mm x 250 µm de espesor de película.

Para realizar el análisis cualitativo de las muestras se deben identificar los picos del cromatograma resultante y los tiempos de retención de cada compuesto. Esto se realiza con la ayuda del software TurboMass y con el uso adecuado de las bibliotecas NITS y WR10 disponibles en el software.

3.4. Diseño experimental para la deshidratación catalítica

Para la deshidratación catalítica del producto obtenido se estableció un diseño experimental de metodología de respuesta Box-Behnken, con este diseño es posible

determinar la dependencia del rendimiento de olefinas C5 de las variables temperatura, tiempo de reacción y masa de catalizador.

En la Tabla 15 se presentan los valores de las variables independientes en el nivel superior (1), nivel central (0) y nivel inferior (-1). Los factores de influencia para la optimización del rendimiento en la obtención de olefinas C5 son temperatura (x_1), tiempo de reacción (x_2) y masa de catalizador (x_3). Para el diseño experimental tipo Box-Behnken se establecieron como puntos centrales los siguientes datos: temperatura 260 °C, tiempo de reacción 90 minutos y masa de catalizador 500 mg.

Tabla 15

Valores de las variables independientes para cada nivel

Nivel	Temperatura (x_1)	Tiempo de reacción (x_2)	Masa de catalizador (x_3)
nivel superior (1)	300 °C	120 minutos	700 mg
nivel central (0)	250 °C	90 minutos	500 mg
nivel inferior (-1)	200 °C	60 minutos	300 mg

En la Tabla 16 se presenta la matriz del diseño experimental tipo Box-Behnken para las tres variables independientes.

Tabla 16

Matriz del diseño experimental tipo Box-Behnken

Corrida	Temperatura (x_1)	Tiempo de reacción (x_2)	Masa de catalizador (x_3)
1	200 °C	60 minutos	500 mg

Corrida	Temperatura (x_1)	Tiempo de reacción (x_2)	Masa de catalizador (x_3)
2	200 °C	120 minutos	500 mg
3	300 °C	60 minutos	500 mg
4	300 °C	120 minutos	500 mg
5	200 °C	90 minutos	300 mg
6	200 °C	90 minutos	700 mg
7	300 °C	90 minutos	300 mg
8	300 °C	90 minutos	700 mg
9	250 °C	60 minutos	300 mg
10	250 °C	60 minutos	700 mg
11	250 °C	120 minutos	300 mg
12	250 °C	120 minutos	700 mg
13	250 °C	90 minutos	500 mg
14	250 °C	90 minutos	500 mg
15	250 °C	90 minutos	500 mg

3.5. Reacción catalítica de deshidratación

Antes de realizar la deshidratación catalítica de la mezcla alcohólica, se debe transformar a su forma ácida la zeolita CBV 3024-E, esto se realizó calentando la zeolita a una temperatura de 550 °C durante 3 h en una mufla de laboratorio.

Figura 16

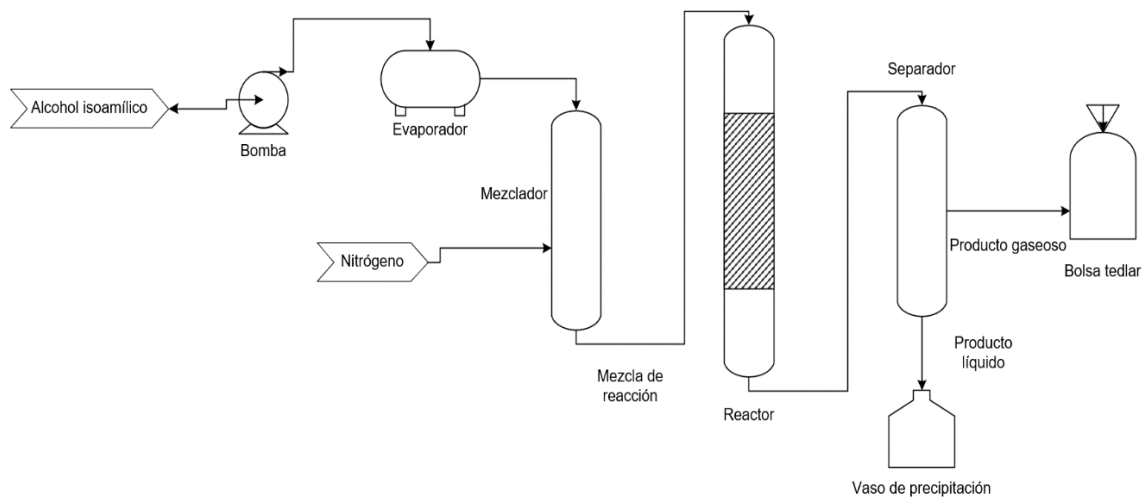
Calentamiento de la zeolita CBV 3024-E a 550 °C



La experimentación para la obtención de olefinas se lleva a cabo siguiendo el diseño propuesto en la Tabla 16. El proceso para efectuar la reacción de deshidratación se detalla a continuación. El sistema utilizado para la etapa de reacción se ilustra en la Figura 17.

Figura 17

Sistema para la etapa de reacción

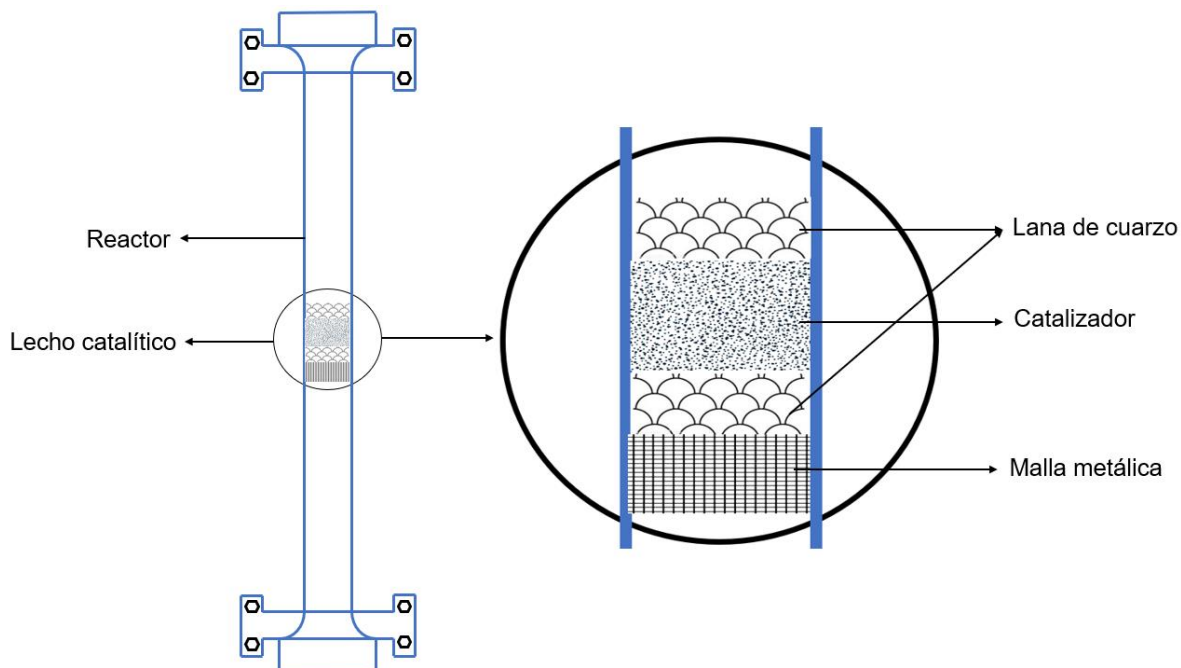


- **Antes de realizar la reacción**

- Realizar el camino por donde circulará la mezcla de reacción a través del sistema de reacción.
- Hacer circular aire comprimido por todo el sistema para verificar que no existan fugas dentro del mismo.
- Colocar la válvula de aguja en una posición tal que el flujo de alimentación al reactor sea de 60 ml/min. La medición de flujo se realizó con ayuda de un medidor de flujo de burbujas.
- Medir la masa de zeolita HZSM-5 a utilizar correspondiente al experimento en turno.
- Armar el lecho catalítico como se ilustra en la Figura 18.
- Colocar el reactor tubular dentro del horno.

Figura 18

Esquema de disposición del lecho catalítico



- **Antes de encender la planta piloto**

- Abrir el panel central y conferir que todos los equipos de protección contra fallas a tierra (GFEP por sus siglas en inglés) se encuentren en “On”.
- Conectar la planta piloto en el tomacorriente de 110 V.
- Encender el computador.
- Abrir el programa de Planta Piloto.
- Cerrar ventana del programa.
- Presionar “System”.
- Verificar que las opciones de la ventana “System” se encuentren en “OFF”.
- En el panel central, mover la palanca azul en -90° .
- En el computador colocar “On” a la segunda opción de la ventana actual.
- En el panel central de la planta, presionar el botón “System Star”.
- Conferir que en el computador se encuentren en “On” las tres opciones de la ventana “System”.
- Apagar la alarma en el Panel Central.
- En el computador presionar “Overview”.

- **Etapa de reacción**

- Medir en una probeta 100 ml de mezcla alcohólica, para luego trasvasar a un vaso de precipitación de 150 ml y con la ayuda de la Bomba de alimentación B-240 bombear la mezcla alcohólica hasta el tanque de baja presión V-701. Es oportuno mencionar que la unidad V-701 tiene una capacidad de 400 ml y debe existir una relación de 75/25 de gas de arrastre/mezcla alcohólica dentro del tanque V-701, el gas de arrastre que se utilizó fue Nitrógeno.
- Abrir la válvula de Nitrógeno y alimentar un volumen de 300 ml al tanque de alta presión V-701.

- Incrementar la temperatura de la unidad V-701, R-301 y la línea que va desde la unidad V-701 a R-301 hasta el valor correspondiente al experimento en turno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.
 - Finalmente, al momento de alcanzar el valor de la temperatura deseada abrir las válvulas que se encuentran en la línea de alimentación hacia el reactor y dejar que la reacción proceda el tiempo correspondiente al experimento en turno.
 - Concluida la reacción abrir las válvulas corriente abajo para que los efluentes ingresen al separador de alta presión V-401.
 - Recolectar los productos gaseosos en una bolsa tedlar y los productos condensables en un vaso de precipitación.
- **Al finalizar la etapa de reacción**
- En el computador hacer doble clic en el icono del termopar superior del reactor, borrar la velocidad de calentamiento, colocar control manual, y colocar 50 °C, realizar el procedimiento anterior para los restantes 3 termopares.
 - Presionar “System” y colocar Off únicamente en la 2 opción.
 - Presionar el botón “Stop System” en el panel central de la planta piloto.
 - En el panel central de la planta piloto girar la palanca azul en 90°.
 - Desconectar la planta piloto.
 - Cerrar el programa de planta piloto en el computador.
 - Apagar el computador.
 - Retirar el reactor del horno.
 - Retirar el lecho catalítico del reactor.
 - Lavar el reactor después de que el mismo se encuentre a temperatura ambiente.

Este procedimiento se realiza para el diseño experimental propuesto en la Tabla 16.

3.6. Análisis Cualitativo de los productos de reacción

Para el análisis cualitativo de los productos de reacción, se emplea la técnica cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS). El equipo a utilizar para los análisis es un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS), modelo Clarus 680 GC - Clarus SQ8T MS, de marca PerkinElmer. Se procede a manipular el computador con el software de control TurboMass del GC-MS para introducir las condiciones en el equipo y el método para la correcta separación de los componentes en la columna. Las condiciones para el equipo se especifican en la Tabla 17.

Tabla 17

Condiciones para el análisis de los productos de reacción

Parámetro	Valor
Temperatura inicial	35 °C durante 5 min
Programa de temperatura	5 °C/min hasta 140 °C después aumentar a 230 °C a 50 °C/min y mantener por 8.2 min
Gas portador	He
Flujo	1.9 ml/min
Escaneo	25 a 210 U. M. A

Nota: Tomado de (Zhang et al., 2011)

Nota: Debido a la pandemia ocasionada por el virus SAR-COV-2, los incisos 3.4, 3.5 y 3.6 pertenecientes a la metodología experimental del presente trabajo de titulación no se pudieron realizar.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Destilación de aceite de fusel por adsorción fija

La Tabla 19 indica el volumen inicial de aceite de fusel y el volumen de destilado obtenido en cada una de las réplicas realizadas para obtener el volumen deseado de producto. Mediante la destilación que se llevó a cabo en cada replica, fue posible el cálculo del volumen estimado que adsorbió el tamiz molecular, y el rendimiento de cada replica realizada. La Tabla 18 indica el volumen teórico de destilado a obtener.

Tabla 18

Volumen teórico de destilado a obtener

Volumen de destilado (ml)
269.46

Tabla 19

Volumen obtenido de destilado y rendimiento del proceso

Volumen inicial de aceite de fusel (ml)	Volumen de destilado obtenido (ml)	Volumen adsorbido (ml)	Rendimiento (%)
300	220	80	81.65
300	230	70	85.36
300	230	70	85.36
300	240	60	89.07

Volumen inicial de aceite de fusel (ml)	Volumen de destilado obtenido (ml)	Volumen adsorbido (ml)	Rendimiento (%)
300	240	60	89.07
300	240	60	89.07
300	240	60	89.07
300	250	50	92.78
300	250	50	92.78
300	250	50	92.78
300	250	50	92.78
300	250	50	92.78
300	250	50	92.78
300	250	50	92.78
300	250	50	92.78
300	250	50	92.78
300	255	45	94.63
300	255	45	94.63
300	255	45	94.63
300	255	45	94.63
300	255	45	94.63
300	255	45	94.63
300	255	45	94.63
300	255	45	94.63
300	255	45	94.63
300	260	40	96.49
300	260	40	96.49
300	260	40	96.49
300	260	40	96.49

Volumen inicial de aceite de fusel (ml)	Volumen de destilado obtenido (ml)	Volumen adsorbido (ml)	Rendimiento (%)
300	260	40	96.49

En la Tabla 20 se indica el valor promedio de las variables importantes del proceso de destilación

Tabla 20

Valores promedio de las variables del proceso

Parámetro	Valor
Volumen promedio de destilado obtenido (ml)	249.33
Volumen promedio adsorbido por el adsorbente (ml)	50.67
Rendimiento promedio (%)	92.53

A continuación, se realiza un análisis de resultados empleando los siguientes datos.

- $t = 2.0452$
- $n = 30$

En la Tabla 21 se calcula la media y la desviación estándar en el intervalo de confianza al 95 % del volumen adsorbido por el agente adsorbente. Acorde al estadístico “t” la media 50.67, perteneciente al volumen de agua adsorbido por el tamiz molecular, es un valor afirmativo puesto que forma parte del intervalo de confianza del 95%.

Tabla 21

Análisis de dispersión de datos para el volumen adsorbido por el tamiz molecular

Parámetro	Valor
Media (\bar{x})	50.67
Desviación estándar (s)	10.15
Intervalo de confianza al 95% (μ)	
Superior	54.46
Inferior	46.88

4.2. Análisis cualitativo de alcoholes en la fracción de cabeza y cola

El análisis cualitativo de alcoholes presentes en la fracción de cabeza y cola, se determinó empleando la técnica analítica GC/MS, se reconoció los picos más importantes según el tiempo de retención con ayuda del software TurboMass y las bibliotecas NITS y WR10.

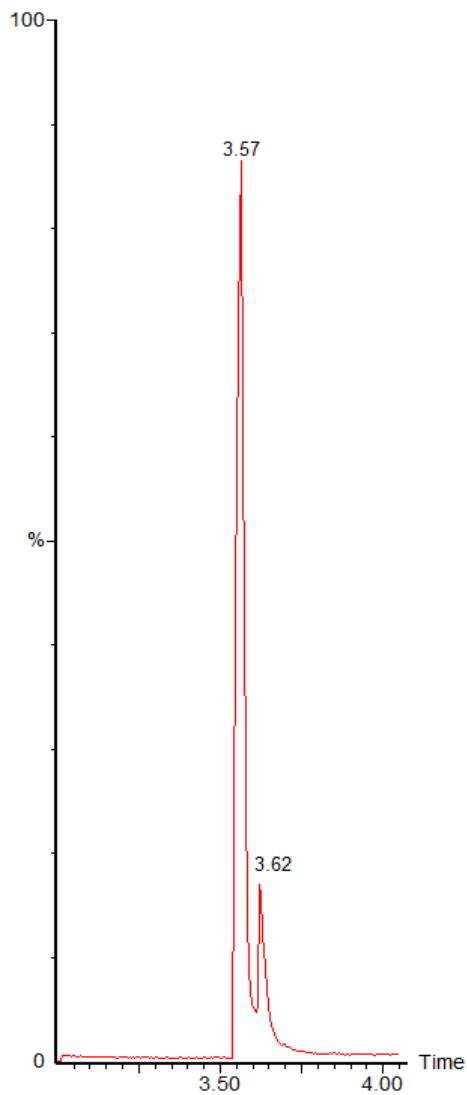
En la Figura 19 se ilustra el cromatograma de la fase 1 líquida de la fracción de cola, donde se observan dos picos importantes correspondiente al compuesto 1-Pentanol y al compuesto 2-metil butanol o también conocido como alcohol amílico activo. Este último compuesto es un isómero del alcohol isoamílico. La Tabla 22 muestra los compuestos identificados en la fase 1 líquida de la fracción de cola mediante sus tiempos de retención.

Figura 19

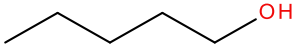
Cromatograma de la fase 1 líquida de la fracción de cola

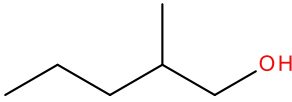
Fusel oil destilado 1 ul en 1000 ul acetona

Muestra 1

**Tabla 22**

Compuestos identificados en la fase 1 líquida de la fracción de cola

Pico	Tiempo de retención	Estructura	Compuesto
1	3.57 min		1-Pentanol

Pico	Tiempo de retención	Estructura	Compuesto
2	3.62 min		2- metil - butanol

La Figura 20 muestra el cromatograma de la fase 2 líquida de la fracción de cola, donde se evidencia dos picos importantes, el primer pico corresponde al alcohol isoamílico o 3-metil-butanol y el segundo pico al compuesto 2-metil-butanol o alcohol amílico activo. La Tabla 23 indica los compuestos identificados en la fase 2 líquida de la fracción de cola mediante sus tiempos de retención.

Tabla 23

Compuestos identificados en la fase 2 líquida de la fracción de cola

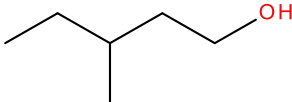
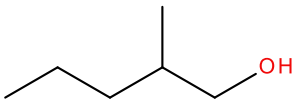
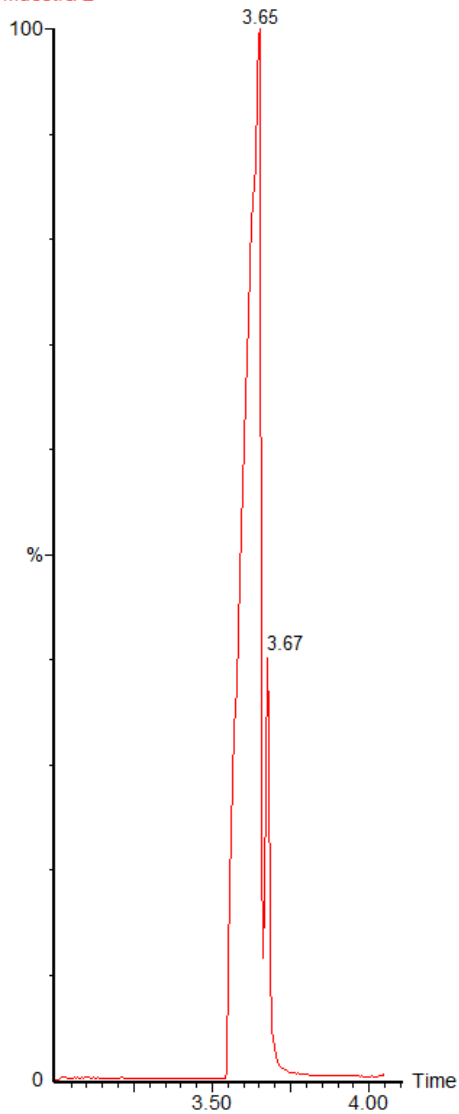
Pico	Tiempo de retención	Estructura	Compuesto
1	3.65 min		3-metil-butanol
2	3.68 min		2- metil - butanol

Figura 20

Cromatograma de la fase 2 líquida de la fracción de cola

Fusel oil destilado 1 ul en 1000 ul acetona

Muestra 2



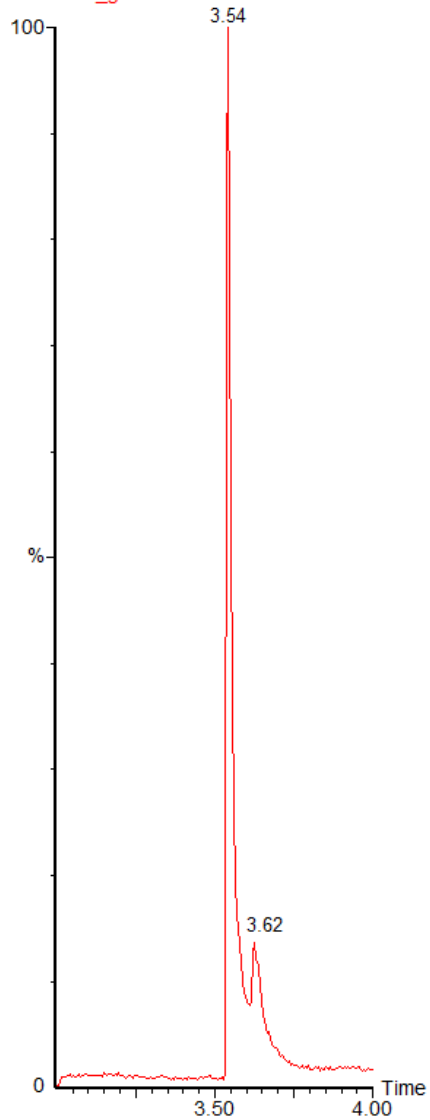
La Figura 21 muestra el cromatograma de la fracción de cabeza, donde se observa dos picos importantes, el primer pico corresponde al componente 1-Pentanol y el segundo pico corresponde al componente 2-metil-butanol o alcohol amílico activo. La Tabla 24 indica los compuestos identificados en la fracción de cabeza mediante sus tiempos de retención.

Figura 21

Cromatograma de la fracción de cabeza

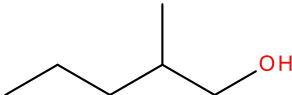
FO destilado 1 ul en 1000 ul acetona, iny 1.0 ul

Muestra 3_g

**Tabla 24**

Compuestos identificados en la fracción de cabeza

Pico	Tiempo de retención	Estructura	Compuesto
1	3.57 min	<chem>CCCCCO</chem>	1-Pentanol

Pico	Tiempo de retención	Estructura	Compuesto
2	3.62 min	 <chem>CC(C)CCO</chem>	2- metil - butanol

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- El aceite de fusel es un subproducto generado en el proceso de destilación de bioetanol. Debido a que está compuesta principalmente por alcoholes superiores, se utilizó como materia prima para la obtención de alcoholes amílicos aplicando técnicas de separación mejorada, logrando que la industrial del bioetanol sea más rentable y menos contaminante para el medio ambiente.
- La destilación por adsorción fija es una técnica de separación muy versátil pues combina simultáneamente, la destilación y adsorción. Se puede emplear para separar los componentes de muestras líquidas azeotrópicas como mezclas de alcohol-agua, haciendo que esta técnica de separación sea muy prometedora para obtener alcoholes amílicos a partir de aceite de fusel.
- El tamiz molecular tipo A de 3 Å adsorbe moléculas con diámetros cinéticos menor o igual al tamaño de poro del tamiz, haciendo que la molécula de agua puede encajar dentro del cristal del tamiz molecular y excluyendo cadenas de hidrocarburos como el etanol, debido a diámetros moleculares mayores. Este hecho conlleva a que este tipo de tamiz molecular sea el adsorbente idóneo para deshidratar aceite de fusel y poder obtener a partir de este último alcoholes amílicos.
- El tamiz molecular de 3 Å además de adsorber agua, puede adsorber otros compuestos con un diámetro cinético menor o igual al tamaño de poro; esto conlleva a que el agente adsorbente haya adsorbido otros compuestos

presentes en el aceite de fusel, haciendo que el volumen de destilado obtenido sea menor al volumen de destilado teórico.

- La capacidad de adsorción del tamiz molecular se ve afectada tras realizar varias separaciones, esto se evidencia en la disminución de volumen adsorbido por el agente adsorbente.
- En base a los cromatogramas obtenidos se puede decir que el tamiz molecular tipo A de 3 Å y el método de separación seleccionado, son candidatos potenciales para separar los alcoholes amílicos presentes en el aceite de fusel.

5.2. RECOMENDACIONES

- En futuras investigaciones se recomienda realizar un Análisis Termogravimétrico (TGA) y un Análisis Térmico Diferencial (DTA) del tamiz molecular de 3 Å, lo que permite averiguar la capacidad de adsorción de dicho agente adsorbente.
- Realizar futuras investigaciones en las que se contemple la obtención y evaluación de adsorbentes de base biológica elaborados a partir de materia prima no convencional, para ser utilizados como agentes deshidratadores en procesos de separación de mezclas azeotrópicas empleando la técnica destilación por adsorción fija.
- Tomar en consideración el aprovechamiento del aceite de fusel para futuras investigaciones, como materia prima precursora en la elaboración de productos de alto valor agregado como solventes industriales, agentes aromatizantes, y plastificantes, ya que está compuesto principalmente por alcoholes superiores.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Asheh, S., Banat, F., & Al-Lagtah, N. (2004). Separation of ethanol–water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(7), 855-864. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Amghizar, I., Vandewalle, L. A., Van Geem, K. M., & Marin, G. B. (2017). New trends in olefin production. *Engineering*, 3(2), 171-178. Recuperado el 11 de Noviembre del 2019.
- Argauer, R. J., & Landolt, G. R. (1972). Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. In: Google Patents. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*: CRC press. Recuperado el 5 de Diciembre del 2019.
- Babu, G., Murthy, R., & Krishnan, V. (1997). Conversion of isoamyl alcohol over acid catalysts: Reaction dependence on nature of active centers. *Journal of Catalysis*, 166(1). Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Banat, F., Al-Asheh, S., & Al-Lagtah, N. (2003). Adsorptive distillation using molecular sieves and low-cost biobased adsorbents for the break-up of the isopropanol–water azeotrope. *Adsorption Science & Technology*, 21(9), 821-830. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Bellussi, G. (2004). Zeolite catalysts for the production of chemical commodities: BTX derivatives. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 154, pp. 53-65): Elsevier. Recuperado el 21 de Noviembre del 2019.
- Bender, M. (2014). An overview of industrial processes for the production of olefins–C4 hydrocarbons. *ChemBioEng Reviews*, 1(4), 136-147. Recuperado el 6 de Noviembre del 2019.

- Cavani, F., Albonetti, S., Basile, F., & Gandini, A. (2016). *Chemicals and fuels from bio-based building blocks*: John Wiley & Sons. Recuperado el 6 de Noviembre del 2019.
- Cejka, J., Corma, A., & Zones, S. (2010). *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*: John Wiley & Sons. Recuperado el 23 de Diciembre del 2019.
- Dörmő, N., Bélafi-Bakó, K., Bartha, L., Ehrenstein, U., & Gubicza, L. (2004). Manufacture of an environmental-safe biolubricant from fusel oil by enzymatic esterification in solvent-free system. *Biochemical Engineering Journal*, 21(3), 229-234. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Douglas C, M. (2009). Design and analysis of experiments. Douglas C. Montgomery. In: Wiley, London. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Dudley, B. (2018). BP statistical review of world energy. *BP Statistical Review, London, UK, accessed Aug, 6, 2018*. Recuperado el 6 de Noviembre del 2019.
- Ferreira, M. C., Meirelles, A. J., & Batista, E. A. (2013). Study of the fusel oil distillation process. *Industrial & engineering chemistry research*, 52(6), 2336-2351. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Ferreira, S. C., Bruns, R., Ferreira, H., Matos, G., David, J., Brandao, G., Souza, A. J. A. c. a. (2007). Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. 597(2), 179-186. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Fiorentino, G., Ripa, M., & Ulgiati, S. (2017). Chemicals from biomass: technological versus environmental feasibility. A review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 11(1), 195-214. Recuperado el 6 de Noviembre del 2019.
- Flanigen, E. M. (1980). Molecular sieve zeolite technology-the first twenty-five years. *Pure and applied chemistry*, 52(9), 2191-2211. Recuperado el 2 de Diciembre del 2019.

- Guzmán Beckmann, L. (2013). Estudio de factibilidad del uso de etanol anhidro en mezclas con gasolina en el Distrito Metropolitano de Quito. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Jae, J., Tompsett, G. A., Foster, A. J., Hammond, K. D., Auerbach, S. M., Lobo, R. F., & Huber, G. W. (2011). Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *Journal of Catalysis*, 279(2), 257-268. Recuperado el 7 de Noviembre del 2019.
- Keil, F. J. (1999). Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Microporous and mesoporous materials*, 29(1-2), 49-66. Recuperado el 25 de Diciembre del 2019.
- Kolesnichenko, N., Yashina, O., Markova, N., Biryukova, E., Goryainova, T., Kulumbegov, R., . . . Yushchenko, V. (2009). Conversion of dimethyl ether into C 2-C 4 olefins on zeolite catalysts. *Petroleum Chemistry*, 49(1), 42-46. Recuperado el 4 de Noviembre del 2019.
- Kücücük, Z., & Ceylan, K. (1998). Potential utilization of fusel oil: A kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction. *Turkish Journal of Chemistry*, 22(3), 289-300. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Kujawski, W., Capala, W., Palczewska-Tulinska, M., Ratajczak, W., Linkiewicz, D., & Michalak, B. (2002). Application of membrane pervaporation process to the enhanced separation of fusel oils. *CHEMICAL PAPERS-SLOVAK ACADEMY OF SCIENCES*, 56(1), 3-6. Recuperado el 2 de Noviembre del 2019.
- Kvisle, S., Nilsen, H., Fuglerud, T., Gronvold, A., Vora, B., Pujado, P., . . . Andersen, J. (2002). Methanol to olefins: state of the art and perspectives. *Erdol Erdgas Kohle*, 118(7/8), 361-365. Recuperado el 23 de Diciembre del 2019.
- Lanzafame, P., Centi, G., & Perathoner, S. (2014). Evolving scenarios for biorefineries and the impact on catalysis. *Catalysis Today*, 234, 2-12. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.

- Lee, J. Y., & Ladisch, M. R. (1987). Polysaccharides as Adsorbents: An Update on Fundamental Properties and Commercial Prospects a. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 506(1), 492-498. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- McCain Jr, W. D. (2017). *Properties of petroleum fluids*: PennWell Corporation. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Mentzel, U. V., Shunmugavel, S., Hruby, S. L., Christensen, C. H., & Holm, M. S. (2009). High yield of liquid range olefins obtained by converting i-propanol over zeolite H-ZSM-5. *Journal of the American Chemical Society*, 131(46), 17009-17013. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Mujiburohman, M., Sediawan, W. B., & Sulisty, H. (2006). A preliminary study: Distillation of isopropanol–water mixture using fixed adsorptive distillation method. *Separation and purification technology*, 48(1), 85-92. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Olson, D., Kokotailo, G., Lawton, S., & Meier, W. (1981). Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(15), 2238-2243. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Patil, A., Koolwal, S., & Butala, H. (2002). Fusel oil: composition, removal and potential utilization. *International sugar journal*, 104(1238), 51-58. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- PerkinElmer.Inc. (2011). Clarus SQ 8 GC/MS Gas Chromatograph/Mass Spectrometer Tutorial. 348. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Pohanish, R. P. (2017). *Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens*: William Andrew. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Sorbent media. (2019). 3A Molecular Sieve. <https://sorbentmedia.com/collections/molecular-sieve/products/3a-molecular-sieve-4x8-bead-1-lb> recuperado el 2 de diciembre del 2019.

- Stöcker, M. (1999). Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and mesoporous materials*, 29(1-2), 3-48. Recuperado el 25 de Diciembre del 2019.
- Teo, W. K., & Ruthven, D. M. (1986). Adsorption of water from aqueous ethanol using 3-ANG. molecular sieves. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25(1), 17-21. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Thompson, R. W. (1998). Recent advances in the understanding of zeolite synthesis. In *Synthesis* (pp. 1-33): Springer. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Torres Galvis, H. M., & de Jong, K. P. (2013). Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: a review. *ACS catalysis*, 3(9), 2130-2149. Recuperado el 6 de Noviembre del 2019.
- Urresta, J. D. (2014). Deshidratación de los alcoholes presentes en el aceite fusel y su conversión en alquenos empleando una zeolita tipo HZSM-5. *Ingeniería y competitividad*, 16(2), 79-90. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Vauclair, C., Tarjus, H., & Schaetzel, P. (1997). Permselective properties of PVA-PAA blended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 125(2), 293-301. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.
- Wade Jr, L. (2013). Organic Chemistry Eight Edition. In: Pearson Education, Inc. Recuperado el 26 de Diciembre del 2019.
- Weitkamp, J., Ertl, G., & Knözinger, H. (1999). *Preparation of solid catalysts*: Wiley-VCH. Recuperado el 4 de Diciembre del 2019.
- Westgate, P. J., & Ladisch, M. R. (1993). Sorption of organics and water on starch. *Industrial engineering chemistry research* 32(8), 1676-1680. Recuperado el 29 de Enero del 2020.

Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., & Chen, J. (2009). *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*: John Wiley & Sons. Recuperado el 18 de Noviembre del 2019.

Yang, R. T. (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*: John Wiley & Sons. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.

Zeolysts International. (2017). Safety data sheet. https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zsm-5/_jcr_content/par/textimage.stream/1505982535351/d6958d27e41404832a0ff6153deda70d0f2ce3d7/cbv-3024e.pdf recuperado recuperado el 2 de diciembre del 2019.

Zhang, H., Cheng, Y.-T., Vispute, T. P., Xiao, R., Huber, G. W. J. E., & Science, E. (2011). Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into olefins and aromatics with ZSM-5: the hydrogen to carbon effective ratio. *4*(6), 2297-2307. Recuperado el 30 de Octubre del 2019.

ANEXOS