



MEJORAMIENTO DEL ETANOL: UNA REFLEXIÓN

David Fernando Ramírez Bejarano

Estudiante del programa de Química
Universidad Santiago de Cali





DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Grupo de Investigación de Catálisis Heterogénea

Tutoría a cargo del Dr. Rajamani Gounder
Universidad de Purdue

Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación
Gobernación del Valle del Cauca
Instituto Financiero para el Desarrollo del
Valle del Cauca INFIVALLE
Universidad Santiago de Cali

Pasantía Internacional "Nexo Global Valle del Cauca"
Santiago de Cali, Colombia
6 de abril de 2021

COMITÉ EDITORIAL DE LA UNIVERSIDAD SANTIAGO DE CALI

Carlos Andrés Pérez Galindo
Rector

Claudia Liliana Zúñiga Cañón
Directora General de Investigaciones

Edward Javier Ordóñez
Editor

DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN

Juan Diego Tovar Cardenas
 librosusc@usc.edu.co



El conocimiento
es de todos

Minciencias

MEJORAMIENTO DEL ETANOL: UNA REFLEXIÓN

Ethanol Improvement: A Reflection

David Fernando Ramírez Bejarano

Estudiante del programa de Química
Universidad Santiago de Cali

 david.ramirez05@usc.edu.co

Resumen. Hoy en día, hay un destacado incremento en el uso de etanol como principal combustible de tipo líquido procedente de diversos tipos de biomasa. Debido al desarrollo industrial y tecnológico de los países, ha incrementado la demanda de combustibles líquidos conformados por compuestos orgánicos de cadena larga, usualmente entre 8 y 22 átomos de carbono. Es por ello por lo que, para suplir dicha necesidad, diversos grupos de investigación se dan la tarea de encaminar sus investigaciones en aras de desarrollar propuestas tangibles que arrojen respuestas a dichas necesidades. Estas investigaciones deben enmarcarse bajo los actuales principios de química verde, una producción mejorada y limpia de combustibles a partir del etanol obtenido por biomasa.

En el marco de la internacionalización y bajo el plan de desarrollo del Departamento del Valle del Cauca “Valle Invencible”, surge el programa “Nexo Global”. Este programa permitió llevar a cabo una pasantía internacional en el grupo de investigación del Dr. Rajamani Gounder en el instituto de ingeniería química de la universidad de Purdue. Dicha estancia brindó los espacios idóneos para el desarrollo del proyecto denominado “Mejora del Etanol” en el cual se busca la comprensión de los procesos durante la mejora estructural del etanol obtenido a partir de biomasa, para poder ser aplicado en la obtención de hidrocarburos de cadena larga con alto potencial de uso como combustible.

Finalmente se comentan observaciones relevantes del proceso y algunas conclusiones importantes de los procesos experimentales desarrollados. De igual forma, se comenta el desarrollo de investigadores integrales gracias a la pasantía internacional.

Palabras Clave: Biomasa, Etanol, Zeolitas, Catálisis, Química verde.

Abstract. Nowadays, there is a significant increase in the use of ethanol as the main liquid fuel from various biomass types. Due to the industrial and technological development of countries, the demand for liquid fuels made up of long-chain organic compounds, usually between 8 and 22 carbon atoms, has increased. That is why, in order to supply this need, several research groups are undertaking efforts in order to develop tangible proposals that provide answers to these needs. This research must be framed under the current principles of green chemistry, an improved and clean production of fuels from ethanol obtained from biomass.

Within the internationalization framework and under the development plan of the Department of Valle del Cauca “Invincible Valley”, the “Global Nexus” program was created. This program made it possible to carry out an international internship in the research group of Dr. Rajamani Gounder at the Institute of Chemical Engineering of Purdue University. This stay provided the ideal spaces for the development of the project called “Ethanol Improvement” which seeks to understand the processes during the structural improvement of ethanol obtained from biomass, in order to be applied to obtain long chain hydrocarbons with high potential for use as fuel.

Finally, relevant observations of the process and some important conclusions of the experimental processes developed are commented. Likewise, the development of integral researchers thanks to the international internship is also commented.

Keywords: Biomass, Ethanol, Zeolites, Catalysis, Green Chemistry.

INTRODUCCIÓN

Cuando se habla de seguridad económica, bajo los objetivos de desarrollo sostenible en materia de recursos y de medio ambiente, relacionando los objetivos “Acción por el clima” y “Energía asequible y no contaminante”, en los cuales se ha incursionado substancialmente con carácter propositivo para la producción de procesos alternos y nuevas fuentes de combustibles partiendo de materias renovables, para así mitigar el consumo imparable de la única fuente hasta ahora útil en generación de energía: el petróleo, al cual constantemente se le disminuye la disponibilidad mundial, posicionándolo cada vez más costoso y menos asequible.(Huber et al., 2006; Lynd et al., 1991) Adicionalmente, otro factor en contra de este tipo de combustibles fósiles o derivados, es que su implementación está asociada a un aumento neto de los niveles de gases de efecto invernadero en todo el mundo.(Stöcker, 2008; Zhang, 2008) Click or tap here to enter text.

Tomando en cuenta los combustibles líquidos utilizados en transporte terrestre y/o espacial, algunos productos obtenidos a partir de la biomasa lignocelulósica, son objetivo de investigación para ser implementados como combustibles debido a que el CO₂ generado en la combustión del mismo, entra en equilibrio de compensación, ya que es capturado por las plantas usándolo en su proceso de fotosíntesis, lo que genera un descenso en conteo neto de CO₂ si se compara con la cifra generada cuando se usan combustibles derivados del petróleo.(Alonso et al., 2010; Stöcker, 2008)Click or tap here to enter text. De igual forma, se le da un valor agregado a la biomasa utilizada en estos procesos, pues de otra forma es considerada como producto de desecho (Alonso et al., 2010; Huber et al., 2006)

Para soporte de ello, en países del primer mundo, como Estados Unidos, en los programas federales de eficiencia energética y energía renovable (en la Ley Pública de 2005) (*ENERGY POLICY ACT OF 2005*, 2005), se enmarcan los estándares pactados para la implementación de combustibles renovables, su regulación, y la promoción del uso de biocombustibles. También, se establecen valores de volumen mínimo para su consumo; dato que fue ampliado en la Ley de Independencia y Seguridad Energética del 2007 (*ENERGY INDEPENDENCE AND SECURITY ACT OF 2007*, 2005), como requisito de objetivo de producción incrementando un marco de productividad de 36 mil millones de galones de combustible renovable por año para 2022. Sin embargo, como es un foco constante de investigación, frecuentes actualizaciones han ocurrido en los últimos 10 años, lo cual ha permitido un consumo mínimo de 19.000 millones

de galones en 2019 (*Federal Register: Renewable Fuel Standard Program: Standards for 2019 and Biomass-Based Diesel Volume for 2020*, n.d.)(Stöcker, 2008).

Enmarcados en la producción de bioetanol de primera generación, principalmente se implementan plantas ricas en hidratos de carbono (es decir, azúcar, almidón), como el maíz, la caña de azúcar, el trigo, la cebada, la patata, la madera, o la remolacha azucarera.(Luque et al., 2008) El etanol (EtOH) obtenido a través de estos cultivos representa el 86% de los biocombustibles producidos en Estados Unidos en 2018 (*Short-Term Energy Outlook*, 2022).

La mayor parte del EtOH que se utiliza actualmente en EE.UU es mezclado con la gasolina bajo niveles estandarizados de hasta aproximadamente el 10% según restricciones gubernamentales, siendo así, inferior a los niveles que son actualmente utilizados en Brasil, cerca del 27%, en donde se mezcla ya sea el etanol puro o también etanol acuoso (USDA Foreign Agricultural Service, 2018).

Por su parte, el beneficio de adicionar etanol a la gasolina radica en términos del aumento del octanaje (número de octano) y también en términos de la disminución de emisiones de CO e hidrocarburos al medio ambiente. No obstante, en lo que respecta a las características de la gasolina, la mezcla generada presenta una menor densidad energética, también una mayor solubilidad del H₂O (lo que genera más fácilmente corrosión) y, por ende, mayores emisiones de CO₂.(Agarwal, 2007)

Ahora, en cuanto a la obtención de etanol, la mayor parte de este compuesto se produce mediante la fermentación de azúcares derivados del almidón de maíz o de la caña de azúcar. A su vez, la motivación para implementar combustibles sostenibles es considerablemente alta en la industria de la aviación, la cual se ha comprometido con el uso de este tipo de combustibles con objetivo de reducir sus emisiones netas de carbono.(Bacha et al., 2007; Wei-Cheng Wang et al., 2016) Los destilados medios utilizados en esta industria comprenden hidrocarburos C₈₋₂₂, lo cuales mediante el uso de la química pueden obtenerse a partir del etanol mediante reacciones de acoplamiento C-C.

Según los enfoques utilizados para la mejora del etanol, pueden separarse mediante dos categorías teniendo en cuenta la reacción inicial de formación de enlaces C-C: eso es, en primer caso, la deshidratación del EtOH seguida de una oligomerización de olefinas, o en segundo caso, la deshidrogenación del EtOH seguida de la aldolización. Por su parte, la oligomerización del C₂H₄ y de las olefinas superiores puede ser catalizada por ácidos o complejos de metales de transición, e incluso compuestos estructurales



de tipo zeolitas con presencia de dichos metales de transición. Sin embargo, pese a que los hidrocarburos obtenidos son estructuralmente similares a los combustibles convencionales, aquellos que resultan con grupos oxigenados después de las reacciones, pertenecen al grupo de especies polares que carecen de miscibilidad con los combustibles de hidrocarburos. Es por ello por lo que aquellos productos oxigenados deberán requerir un proceso adicional, como la hidrodesoxigenación, antes de que puedan utilizarse en los combustibles.

Considerando los conceptos y la problemática tratada, este artículo de reflexión pretende comentar de manera expositiva, los procedimientos experimentales desarrollados en aras de aportar en el proyecto de mejoramiento del etanol usando minerales sintéticos aluminosilicatos microporosos de tipo Zeolita con presencia de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición; visionado los productos obtenidos como posibles sustituyentes de los convencionales combustibles para aeronaves. Esto, desarrollado gracias a la de pasantía de investigación internacional en el marco del proyecto "Nexo Global" Valle del Cauca, en el grupo de investigación del profesor Rajamani Gounder del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Purdue-en el estado de Indiana, en los Estados Unidos de América.

REFLEXIÓN

Bajo la estructura de beneficiario del programa "Nexo Global" actuando como estudiante de química en la facultad de ciencias básicas de la Universidad Santiago de Cali, llevando a cabo actividades como líder del grupo de investigación QUIBIO (Química y Biotecnología) donde la línea de investigación primaria es el desarrollo de materiales con aplicabilidades dentro de la química verde y procesos renovables, tuve la oportunidad de participar y ser acreedor del programa de intercambio académico en la Universidad de Purdue. Esta experiencia se consolida como un proceso de fortalecimiento de las competencias académicas investigativas mediante la incursión en actividades experimentales dentro de un grupo de categoría internacional, como lo es el grupo de investigación en Catálisis Heterogénea del Profesor Rajamani Gounder el cual se especializa en el entendimiento y comprensión de los procesos más fundamentales que suceden durante el proceso de catálisis con compuestos orgánicos, y en mi caso particular, con el etanol. Específicamente, en esta investigación, el etanol era sometido a la interacción con estructuras aluminosilicadas microporosas, como las Zeolitas, donde se desarrollaban in-situ, procesos catalíticos. El uso de este material como catalizador está ampliamente reportado en la literatura

debido a su uso en el desarrollo de una química amigable y un desarrollo sostenible; generando así una amplia utilización en diversos grupos de investigación no solo internacionales, sino también colombianos.

Actuar experimentalmente bajo las directrices del profesor Gounder en el departamento de ingeniería química de la Universidad de Purdue durante seis meses, guiado por la asistencia de Jeremy Arvey y de Boen Cao, estudiantes de 5^{to} y 3^{er} año de doctorado respectivamente; fortaleció la comprensión de todo el proceso experimental que concierne al trabajo con materiales catalíticos de tipo Zeolita, desde su proceso de elaboración sintética en donde se desarrollaban montajes de laboratorio bajo parámetros establecidos de preparación de soluciones, concentraciones de reactivos, tiempo de reacción, presión, temperatura y velocidad; seguidamente, la caracterización del material tanto estructural como física y química, mediante el uso de técnicas instrumentales; hasta finalmente, llegar a su testeo catalítico. desarrollando actividades metodológicas en reactores de flujo, principalmente, donde se acondicionaban velocidades de los flujos, composición de los reactivos, y tiempos de exposición catalítica.

Durante el proceso de investigación, se buscó disponer metales alcalinos, alcalinotérreos y/o de transición en la estructura tridimensional del catalizador brindándole al material diferentes cualidades catalíticas al momento de su evaluación. Este proceso fue llevado a cabo mediante dos métodos sintéticos, el primero fue la impregnación de humedad incipiente (IWI por sus siglas en inglés) la cual consistía en disponer gota a gota una solución del metal sobre el soporte catalítico (zeolita) hasta saturarlo, luego se permite tiempo de secado en el horno, y se procede a calcinar. La segunda metodología desarrollada, involucró un tiempo de contacto de 24 horas donde se estabilizaba la zeolita y la solución acuosa que contenía el metal, a este método se le denomina intercambio iónico, o por sus siglas en inglés (IE), seguidamente, se permite tiempo de secado y calcinación para su respectiva caracterización fisicoquímica y estructural.

La siguiente etapa del proceso metodológico, constaba del protocolo establecido para la caracterización del material catalítico mediante la implementación de al menos tres técnicas analíticas, por un lado, la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente o por sus siglas en inglés (ICP-MS), utilizada en la determinación cuantitativa de los metales cargados. La segunda técnica utilizada es la desorción de amoníaco programado por temperatura o por sus siglas en inglés (NH₄-TPD) buscando determinar la cantidad de sitios ácidos tipo Brønsted. y, para corroborar la estructura tridimensional del catalizador y posibles altera-

ciones en el proceso sintético, se implementó la espectroscopia de difracción de rayos X o por sus siglas en inglés (XRD).

Concluyendo el protocolo de caracterización, la evaluación de la capacidad catalítica es llevada a cabo mediante pruebas en un reactor de flujo donde se hacía pasar etileno con o sin adición de hidrógeno molecular, controlando variables como temperatura, presión, y tiempo, generando químicamente nuevos compuestos orgánicos los cuales se reconocían mediante la caracterización estructural usando espectrometría de masas acoplada a gases masas como técnica cromatográfica o por sus siglas en inglés (CG-MS). Al caracterizar estos nuevos compuestos orgánicos, se podía relacionar el consumo del etileno de partida y la distribución de compuestos orgánicos de cadena alargada obtenidos en el extremo final del reactor. Subsecuentemente, se pudo considerar el consumo de reactivo, y a su vez, la cantidad de producto denominado como la selectividad a los productos formados. Esto permitió entender posibles rutas mecanísticas propiciadas por los catalizadores según la modificación de los metales en el proceso sintético, lo que genera tendencias reactivas que pueden participar en la toma de decisiones en las mejoras al desarrollo del proyecto.

El desarrollo metodológico durante la estancia en la universidad de Purdue fue llevado a cabo mediante la constante comparación de las características bien conocidas para los catalizadores, en este caso Zeolitas, tales como su estructura, el tamaño del poro tridimensional, el sistema de canales que se forman en los anillos de 12 miembros, lo que garantiza accesibilidad a los sitios ácidos, y, por consiguiente, una elevada estabilidad térmica y una alta acidez (Bok et al., 2020; Shutkina et al., 2015); contrastado con las propiedades catalíticas reportadas en la literatura para los metales implementados en este proyecto. Donde algunos favorecen cierto tipo de reacciones de hidrogenación, otros de condensación, deshidrogenación, etc. (Sun et al., 2017) Logrando construir, de la mano con los resultados experimentales obtenidos, unos catalizadores con excelentes porcentajes de rendimientos en las reacciones, y buenas selectividades para la formación de hidrocarburos estructuras compuestas por 8-22 carbonos, los cuales eran el objetivo en nuestro trabajo.

CONCLUSIÓN

Planteados los aspectos previos, en lo que respecta al proyecto, se consolidaron materiales con diversos porcentajes de metales sustituidos de tipo alcalinos, alcalinotérreos y de transición, con características estructurales idóneas y que al ser implementados en el reactor de flujo brindaron resultados esperados sobre

los compuestos orgánicos de cadena larga, con algunas anotaciones para mejorar las relaciones necesarias para una mejor eficiencia catalítica.

A su vez, la pasantía brindó el espacio necesario para el desarrollo de conocimientos y técnicas experimentales útiles para la formulación y desarrollo de proyectos de investigación con aplicabilidad en el territorio vallecaucano. Es considerablemente grande el impacto que genera la implementación de materiales catalíticos que tengan la capacidad de soportar metales, y que, a su vez, presenten la propiedad de convertir el etanol obtenido mediante la fermentación de biomasa, en compuestos de cadena larga hidrogenados con las mismas características que presentan los combustibles de transporte y de aeronaves. Pues con ello, se está incursionando en investigaciones enmarcadas en los objetivos de desarrollo sostenible, bajo los principios de química verde, y de así serlo, tal como es el caso del valle del Cauca, una gran pertinencia al tener la caña de azúcar como uno de los principales cultivos de la región.

De igual forma, la pasantía internacional en el marco del proyecto "Nexo Global" permitió expandir los conocimientos en una segunda lengua, además de propiciar interacciones que brindaron espacios de afianzamiento en las diversas habilidades del inglés. Brindando con esto un incremento en las posibilidades de los estudiantes para cursar un programa de posgrado con carácter internacional y de segunda lengua, para con ello poder difundir conocimientos de gran valor en los grupos investigativos de nuestras universidades orígenes, al mismo tiempo que incita a participar aquellos estudiantes en programas de investigación que promuevan el desarrollo sostenible de un departamento y país que así lo necesita.

REFERENCIAS

- Agarwal, A. K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(3), 233-271. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2006.08.003>
- Alonso, D. M., Bond, J. Q., & Dumesic, J. A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, 12(9), 1493-1513. <https://doi.org/10.1039/C004654J>
- Bacha, J., Freel, J., Gibbs, A., Gibbs, L., Hemighaus, G., Hoekman, K., Horn, J., Ingham, M., Jossens, L., Kohler, D., Lesnini, D., Mcgeehan, J., Nikanjam, M., Olsen, E., Organ, R., Scott, B., Sz-tenderowicz, M., Tiedemann, A., Walker, C., ... Mills, J. (2007). *Diesel Fuels Technical Review*.



- Bok, T. O., Andriako, E. P., Knyazeva, E. E., & Ivanova, I. I. (2020). Engineering of zeolite BEA crystal size and morphology via seed-directed steam assisted conversion. *RSC Advances*, 10(63), 38505–38514. <https://doi.org/10.1039/D0RA07610D>
- Energy Independence And Security Act Of 2007*, (2005).
- Energy Policy Act Of 2005*, (2005).
- Federal Register: Renewable Fuel Standard Program: Standards for 2019 and Biomass-Based Diesel Volume for 2020*. (n.d.). Retrieved March 4, 2022, from <https://www.federalregister.gov/documents/2018/12/11/2018-26566/renewable-fuel-standard-program-standards-for-2019-and-biomass-based-diesel-volume-for-2020>
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106(9), 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/CR068360D>
- Luque, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., & Romero, A. A. (2008). Biofuels: A technological perspective. *Energy and Environmental Science*, 1(5), 542–564. <https://doi.org/10.1039/B807094F>
- Lynd, L. R., Cushman, J. H., Nichols, R. J., & Wyman, C. E. (1991). Fuel ethanol from cellulosic biomass. *Science*, 251(4999), 1318–1323. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.251.4999.1318>
- Short-Term Energy Outlook*. (2022).
- Shutkina, O. v., Ponomareva, O. A., & Ivanova, I. I. (2015). One-step synthesis of cumene from benzene and acetone over a bifunctional catalyst. *Catalysis in Industry*, 7(4), 282–286. <https://doi.org/10.1134/S2070050415040133>
- Stöcker, M. (2008). Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(48), 9200–9211. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200801476>
- Sun, Z., Vasconcelos, A. C., Bottari, G., Stuart, M. C. A., Bonura, G., Cannilla, C., Frusteri, F., & Barta, K. (2017). Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(2), 1738–1746. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.6B02494>
- USDA Foreign Agricultural Service. (2018). *Global Agricultural Information Network*.
- Wei-Cheng Wang, L. T., Yanan Zhang, E. T., & Warner, and M. B. (2016). Review of Biojet Fuel Conversion Technologies. *National Renewable Energy Laboratory*. <https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66291.pdf>
- Zhang, Y. H. P. (2008). Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35(5), 367–375. <https://doi.org/10.1007/S10295-007-0293-6>
- Cita recomendada**
- Ramírez Bejarano, D. F. (2022). Mejoramiento del Etanol: una reflexión. *Nexo Global. Artículos de reflexión*, pp. 1-7.