

# Estudio de pre-factibilidad para la producción de 2,5-DMF como biocomponente energético renovable y limpio para mejorar el octanaje de los biocombustibles de Refinería Talara – PETROPERÚ S.A.

Prefactibility study for 2.5 DMF productions as a clean renewable energetic component for improving the octanaje number of the Talara refinig biofuels PETROPERU S. A.

**Gian Percy Lozano Flores\***

RECIBIDO: 20/07/2012 - APROBADO: 26/09/2012

## RESUMEN

Es de mucha importancia el interés científico en el desarrollo de nuevas tecnologías para la conversión de recursos renovables en energía sustentable, productos químicos y biomateriales, ya que envuelve cuestiones ambientales, políticas, y económicas asociadas a la dependencia que la sociedad tiene por el uso del petróleo como materia prima. El petróleo tiene además otros usos como materia prima de aproximadamente 95% de los productos químicos que contienen carbono usados en nuestra sociedad. En virtud de esto, el interés en el estudio de los componentes furánicos es verificar su viabilidad de producción, preparación y aplicación de los mismos. En esta investigación se presenta una ruta híbrida (enzimática y química) del área sucro-química, para la producción de 2,5-Dimetilfurano (DMF), como biocomponente energético renovable limpio para mejorar el octanaje de los biocombustibles de Refinería Talara – PETROPERU S.A., usando como materia prima la biomasa. Comparado con el etanol, el 2,5-Dimetilfurano (DMF) tiene una densidad energética más alta (de 40% más), un punto de ebullición más alto (20°C encima), y no es soluble en el agua. La tecnología desarrollada crea una nueva ruta para transformar recursos renovables abundantes oriundos de la biomasa en un biocombustible líquido conveniente para el sector de transporte, pudiendo así disminuir la necesidad en petróleo y combustibles de origen fósil. Se estima también la conversión de diferentes residuos lignocelulósicos en DMF, destacando el bagazo de caña como principal atractivo para la producción de 0,119L de DMF/kg de bagazo seco, siendo el Dpto. de Piura una localidad clave para el desarrollo.

**Palabras clave:** Combustibles, componentes furánicos, 2,5-Dimetilfurano, biocombustible, residuos lignocelulósicos.

## ABSTRACT

There exists a great scientific concern for developing new technologies in order to convert renewable resources into sustainable energy, chemicals and biomaterials due to environmental, political, and economic reasons and also due to the close dependence of the human race to petroleum. About 95 percent of carbon-containing chemicals use petroleum as raw material thus increasing interest in the study of the furan components for finding their production feasibility, preparation and applications thereof. In this research we present an hybrid route (enzymatic and chemical), of the sucro-chemical area, for the production of 2,5-dimethylfuran (DMF) as a clean renewable energetic bio component for improving octane rating of biofuels at The Talara Refinery of PETROPERU S.A. Compared to ethanol, the 2,5-dimethylfuran (DMF) carries higher energy density (more than 40%), higher boiling point (20 °C above) and it is not soluble in water. The new technology creates a new method to transform abundant renewable biomass into a convenient sustainable liquid biofuel for the transport sector., reducing the need for oil and fossil fuels. It is also possible the conversion of different DMF lignocellulose residues, highlighting the bagasse as main attraction for the production of 0.119 L of DMF/kg of dry bagasse. Piura is a key place for this project.

**Keywords:** Fuels, furan components, 2,5-dimethylfuran, biofuel, lignocellulosic residues, furan components, 2,5-dimethylfuran, biofuel, lignocellulosic residues.

\* Troubleshooting in process, refining and bioprocesses. Refinería Talara - PETROPERÚ S.A. E-mail: chemicaldream8@gmail.com

## I. INTRODUCCIÓN

El departamento de Piura es una zona costera con actividades económicas diversas, tales como: la pesca, minería, cerámica, comercio y agricultura. También es importante destacar que en los últimos años se ha venido desarrollando proyectos que han fusionado la agricultura con la producción de energía renovable limpia, dando origen a Caña Brava y Maple, empresas que apostaron por el desarrollo de una tecnología limpia para la producción de Alcohol Carburante o Etanol Anhidro para su uso como biocombustible. También debemos tener en cuenta la cantidad de residuos celulósicos producidos por la Agricultura, los cuales también formarían pieza clave para la generación de biocombustibles de segunda generación. Adicionalmente, la disminución de las reservas de combustibles fósiles y el crecimiento de las preocupaciones por el calentamiento global indica que las fuentes sostenibles son necesarias en el futuro próximo.

Teniendo en cuenta las características de un combustible para que sea útil, debe cumplir con propiedades físicas y químicas específicas, tales que permitan el almacenamiento apropiado y combustión eficiente, estas propiedades son primordiales de los combustibles líquidos obtenidos del procesamiento del petróleo, el cual es una fuente no renovable. Como mencionamos anteriormente, contamos actualmente en Piura con la producción de Etanol Anhidro o Carburante, el único combustible líquido renovable actualmente producido en grandes cantidades.

Gracias a estudios realizados por prestigiosas universidades del mundo, se ha llegado a determinar que el etanol sufre de varias limitaciones, tales como baja densidad de energía, alta volatilidad y disuelto en agua produce contaminación. Esta fue la principal razón que nos llevo a plantear como alternativa la producción de 2,5-Dimetilfurano (DMF), mediante un Proceso Catalítico para uso como biocomponente renovable limpio y así aumentar el grado de octanaje y mejorar la combustión de los

biocombustibles. Comparado con el Etanol Anhidro, el 2,5-Dimetilfurano (DMF) tiene una densidad de energía 40% más alta, punto de ebullición de 92°C, lo cual previene las pérdidas por evaporación y, a pesar de contar con un punto de ebullición mayor al del Etanol, su evaporación durante el proceso de producción requiere aproximadamente 1/3 menos de la energía necesaria para evaporar el etanol. El 2,5 DMF es químicamente estable y al no ser soluble en agua no contamina las aguas de los tanques de las refinerías o, en caso de derrame accidental; 2,5 DMF no se disolvería en agua, evitando la difusión del producto en el ambiente y facilitando su recuperación. Por estas razones el proyecto convierte al 2,5-DMF en un biocomponente eficaz, compatible con los combustibles fósiles y adecuado su uso para motores de combustión interna actuales, potencialmente mejor que el Etanol, lo cual contribuiría a ser menos dependientes de los combustibles fósiles, dando una propuesta para reutilizar en un proceso alternativo la biomasa mejorando la calidad de vida y protegiendo el ambiente.

## II. DISEÑO EXPERIMENTAL

1. Deshidratación ácida de soluciones de Fructuosa (30%) y de Glucosa (10%).
2. Hidrogenólisis en fase vapor.
3. Deshidratación ácida de soluciones de Xilosa (10%).
4. Balance de materia y energía del proceso.
5. Medición de octanaje del 2,5-DMF y etanol carburante.
6. Medición del octanaje del biocombustible formulado con 2,5-DMF.

## III. MÉTODOS Y RESULTADOS

Los métodos de análisis empleados fueron tres, de ellos se presentan los resultados en las tablas N.º 1, 2 y 3.

## 1. Deshidratación ácida en Reactor Batch

Tabla N.º 1. Resultados de la deshidratación ácida de Fructuosa (30%) y Glucosa (10%) a HMF

Test	Azúcar	Fase orgánica	Sal (%)	[HCl] (mol.L <sup>-1</sup> )	Conversión (%)	Selectividad (%)
1	Fructuosa	2-butanol		0a 0,25	58	66
2	Fructuosa	2-butanol	5	0,25	65	77
3	Fructuosa	2-butanol	15	0,25	65	85
4	Fructuosa	2-butanol	25	0,25	75	88
5	Fructuosa	2-butanol	35	0,25	74	89
6	Fructuosa	2-butanol	35a	0,25	71	79
7	Fructuosa	1-butanol	0	0,25	52	71
8	Fructuosa	1-butanol	35	0,25	85	82
9	Fructuosa	1-butanol	35	0,12	80	83
10	Fructuosa	1-butanol	35	0,06	88	82
11	Fructuosa	1-butanol	35	0,03	77	84
12	Fructuosa	1-butanol	35	0,01	64	84
13	Fructuosa	1-hexanol	0	0,25	50	64
14	Fructuosa	1-hexanol	35	0,25	78	72
15	Fructuosa	MIBC	0	0,25	50	71
16	Fructuosa	MIBC	35	0,25	72	77
17	Fructuosa	Tolueno:2-butanol (5:5)	0	0,25	64	78
18	Fructuosa	Tolueno:2-butanol (5:5)	35	0,25	74	88
19	Fructuosa	-	0	0,25	44	55
20	Fructuosa	-	35	0,25	59	57
21	Glucosa	2-butanol	5	0,25	30	36
22	Glucosa	2-butanol	35	0,25	56	48

Condiciones de reacción: T=180°C y (Vorg/Vaq)=3,2.

Porcentaje másico de sal. (a) usado(Vorg/Vaq)=1,6.

**Fuente:** Gian Percy Lozano Flores.

Tests realizado en Laboratorios de Refinería Talara – PETROPERÚ S.A.

## 2. Deshidratación ácida en Reactor Batch.

Tabla N.º 2. Resultados de la deshidratación ácida de soluciones de xilosa (10%) a HMF

Azúcar	Composición de la fase acuosa (masa/masa)	Solvente orgánico (masa/masa)	pH	Tiempo h:min	Rendimiento (%)
Xilosa	5:5 Agua: dimetilsulfóxido	7:3 MIBC:2-butanol	1,0	0:12	71,0
Xilosa	5:5 Agua:dimetilsulfóxido	7:3 MIBC:2-butanol	1,5	0:27	82,0
Xilosa	5:5 Agua:dimetilsulfóxido	7:3 MIBC:2-butanol	2,0	0:55	53,0

Condiciones: HCl como catalizador y temperatura 170°C.

Fuente: Gian Percy Lozano Flores.

## 3. Análisis Cracking - Hidrogenólisis.

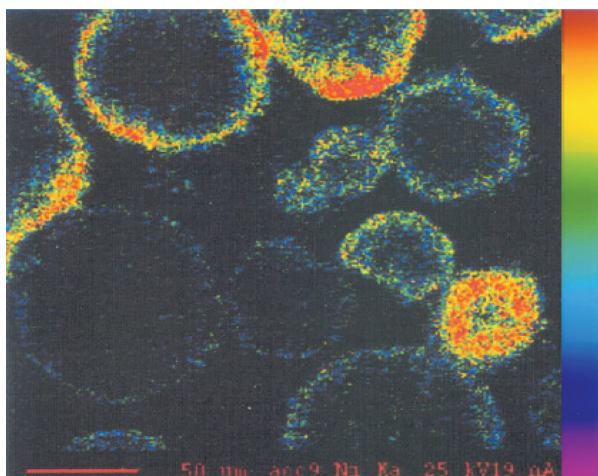
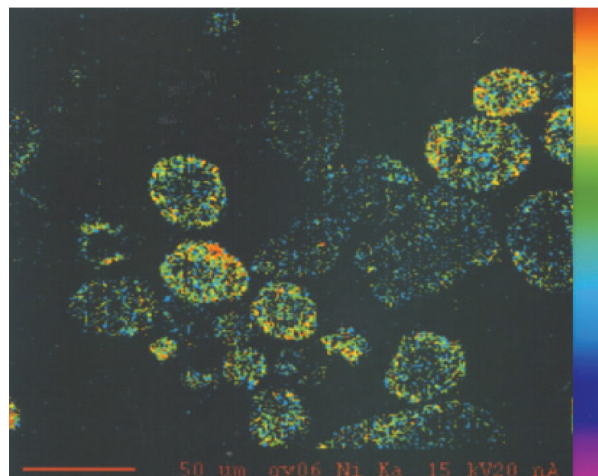
**Tabla N.º 3.** Resultados de la Reacción de Hidrogenólisis en el Reactor de fluidizado, del HMF a DMF.

Test	Catalizador	Solvente	Presión (psi) H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)*	Alimentación HMF (%)	Rendimiento DMF (%)
1	CuCrO <sub>4</sub>	1-Butanol	250,19	1,5	52,0
2	3:2 CuRu/C	1-Butanol	250,19	1,5	77,0
3	3:2 CuRu/C	1-Butanol	50,19	1,5	62,0
4	3:2 CuRu/C	1-Hexanol	100,42	1,5	78,0
5	3:2 CuRu/C	1-Hexanol	100,42	10,0	78,0
6	3:2 CuRu/C	1-Butanol	250,19	10,0	76,0
7	3:2 CuRu/C	1-Butanol	250,19	10,0	79,0
8	3:2 CuRu/C	1-Butanol	250,19	10,0	76,0
9	3:1 CuRu/C	1-Butanol	250,19	1,5	72,0

\*Flujo de hidrogeno.

**Fuente:** Gian Percy Lozano Flores. Tests realizado en Laboratorios de Refinería Talara – PETROPERÚ S.A.**Asesor:** Uriel Navarro Uribe, Gerente del dpto. Desarrollo tecnológico GRACE DAVISON

Las figuras 1, 2 y 3 fueron tomadas por el visor atómico integrado en el PFR.

**Figura N.º 1.** Hidrogenólisis con alto flujo de hidrógeno.**Figura N.º 2.** Hidrogenólisis con flujo moderado de hidrógeno.

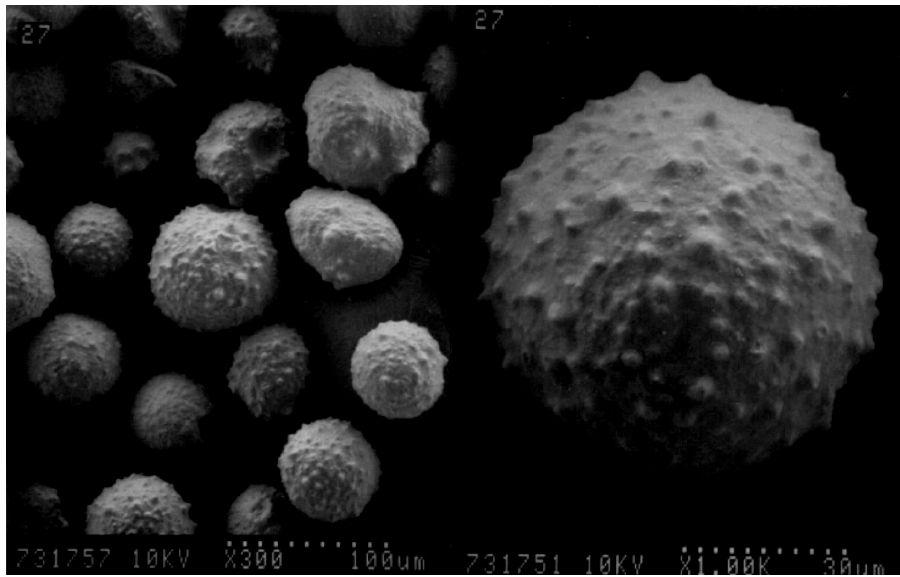


Figura N.º 3. Estos son los efectos de la superficie del catalizador de Cu:Ru, (envenenamiento y ampyamiento) si no es blindado con C.

#### IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Para la deshidratación de la Fructuosa (30%) y Glucosa (10%) a HMF:

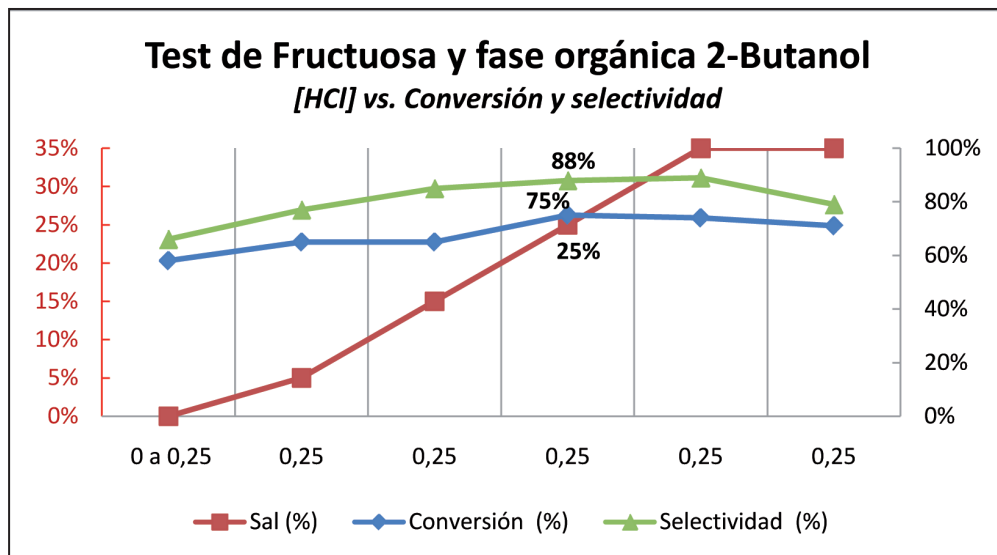


Figura N.º 4. Resultados de la deshidratación ácida usando 2-butanol.

Fuente: Tesis del Ing. Gian Percy Lozano Flores.

Como vemos en la Figura N.º 4 son los resultados obtenidos en el test n.º 04 de la tabla n.º 01, se obtiene una conversión de 75% si trabajamos con 0.25 [HCl] (mol.L<sub>-1</sub>), y un 25% de NaCl en masa, cuya selectividad es de 88% si se usa 2-Butanol.

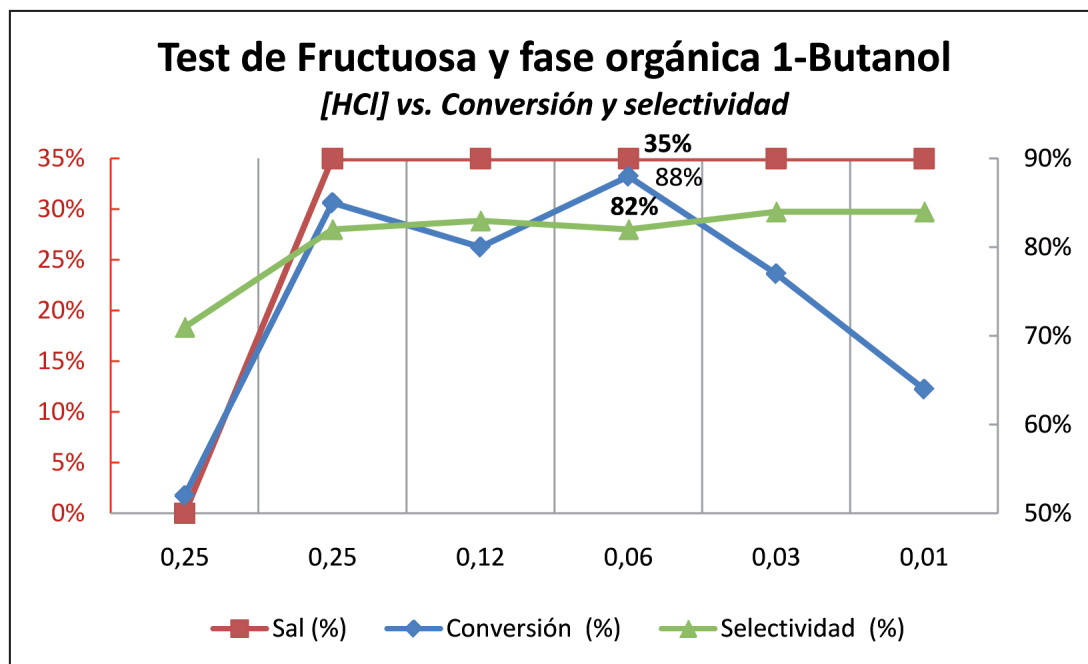


Figura N.º 5. Resultados de la deshidratación ácida usando 1-butanol.

Fuente: Tesis del Ing. Gian Percy Lozano Flores.

Como vemos en la figura N.º 5 son los resultados obtenidos en el test n.º 10 de la Tabla N.º 01, se obtiene una conversión de 88% si trabajamos con 0.06 [HCl] (mol.L<sub>-1</sub>), y un 35% de NaCl en masa, cuya selectividad es de 82% si se usa 1-Butanol. (Para tratar la Fructuosa) También se hicieron las pruebas empleando otros agentes extractores y los valores óptimos para emplearlos son los siguientes: en el test n.º 14 de la tabla n.º, se obtiene una conversión de 78% si trabajamos con 0.25 [HCl] (mol.L<sub>-1</sub>), y un 35% de NaCl en masa, cuya selectividad es de 72% si se usa 1-Hexanol. (Para tratar la Fructuosa)

En el test N.º 16 de la Tabla N.º 01, se obtiene una conversión de 72% si trabajamos con 0.25 [HCl] (mol.L<sub>-1</sub>), y un 35% de NaCl en masa, cuya selectividad es de 77% si se usa MIBC. (Para tratar la Fructuosa)

En el test N.º 18 de la Tabla N.º 01, se obtiene una conversión de 74% si trabajamos con 0.25 [HCl] (mol.L<sub>-1</sub>), y un 35% de NaCl en masa, cuya selectividad es de 88% si se usa Tolueno: 2-Butanol (5:5). (Para tratar la Fructuosa)

En el test N.º 20 de la Tabla N.º 01, se obtiene una conversión de 59% si trabajamos con 0.25 [HCl] (mol.L<sub>-1</sub>), y un 35% de NaCl en masa, cuya selectividad es de 57% sin el uso de un agente extractor. (Para tratar la Fructuosa)

En el test N.º 22 de la Tabla N.º 01, se obtiene una conversión de 56% si trabajamos con 0.25 [HCl]

(mol.L<sub>-1</sub>), y un 35% de NaCl en masa, cuya selectividad es de 48% si se usa 2-Butanol. (Para tratar la Glucosa)

Las condiciones de reacción fueron:  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 3.2$ , para obtener los resultados mencionados.

#### Para la deshidratación de la Xilosa (10%) a HMF:

Se optimizó la deshidratación empleando como catalizador HCl, llevando el sistema a una temperatura de  $170^{\circ}\text{C}$ , con un contenido en la fase acuosa de Agua: dimetilsulfóxido (5:5 en masa), empleando como solvente orgánico MIBC:2-Butanol (7:3 en masa), controlando el pH del sistema a 1.5, se determinó que a 27min se obtiene un rendimiento de 82% a HMF. Siendo esta ruta con estos valores el más óptimo.

#### Para la Hidrogenólisis HMF a DMF:

En el test N.º 01 de la Tabla N.º 03 se utilizó catalizador  $\text{CuCr}_4$ , como solvente 1-Butanol y con un flujo de hidrógeno de  $250.19\text{cm}^3/\text{min}$ , cuya alimentación de HMF es de 1.5% en masa obteniéndose un rendimiento de 52% a 2,5-DMF.

Del test N.º 02 al N.º 08, de la Tabla N.º 03 se utilizó para ambos el catalizador de Cu:Ru/C en una proporción de 3:2 en masa, como solvente el 1-Butanol siendo el test N.º 07 el que nos dió mejores resultados, empleando un flujo de hidrógeno de  $250.19\text{cm}^3/\text{min}$ , cuya alimentación de HMF fue de 10% en masa obteniéndose un rendimiento de 79% a 2,5-DMF.

## V. CONCLUSIONES

Se logró producir a nivel de laboratorio el 2,5 DMF, obteniendo rendimientos entre el 77 y 79% por Hidrogenólisis en el reactor de flujo.

Se demostró que el 2,5 DMF es un biocomponente energético renovable pues se produce a partir de los residuos orgánicos de la biomasa que no alteran el ciclo ecológico si es usado convenientemente, y limpio pues no contamina el agua por su naturaleza hidrofóbica (baja solubilidad en  $H_2O_{(L)}$  2,3g/L) y biodegradable en el suelo. Mientras se comprobó que la solubilidad del Etanol Carburante en el agua es infinita.

Se demostró mediante pruebas de laboratorio, que su punto de volatilización  $94^{\circ}C$  es más elevado que el Etanol Carburante por esta razón no se difunde en el aire con facilidad.

Se comprobó que la densidad energética es de  $30kJ/cm^3$ , mientras que la del etanol es de  $24kJ/cm^3$ , siendo próxima a la densidad energética de la gasolina ( $32,0 - 34,6kJ/cm^3$ ).

Se demostró que mediante las pruebas en la máquina de Research Octan Number, que el 2,5-DMF tiene un RON de 180.6, mientras que el Etanol Carburante tiene un RON de 129, siendo superior el índice de octanaje del 2,5-DMF en 51.6 de RON con respecto al Etanol Carburante.

Al tener un RON de 180.6 en el blending mejora el RON de los biocombustibles propuestos y al tener una densidad energética 40% mayor a la del etanol en eficiencia y rendimiento es más compatible con la nafta, obteniendo un biocombustible de óptima calidad.

Gracias a lo mencionado, si se adiciona el 7.8% en el blending, aumenta 3.5 RON y si le queremos aumentar 2.5 de RON, para que el aumento sea igual al aumento dado por el blending con Etanol Carburante, pero a diferencia de éste con una mayor eficiencia y rendimiento se debe formular con el 5.6% de DMF.

Es viable ya que se cuenta con las materias primas para su producción, dentro del proyecto de modernización de RFTL se contempla la instalación de una planta de hidrógeno la cual tiene un excedente de hidrógeno disponible y un excedente de ácido sulfúrico el cual puede ser reutilizada por la empresa para la producción de DMF. Abordando el tema de legislaciones, RFTL cuenta con todos los permisos y estudios medioambientales para la producción de estos procesos que se propone, facilitando de esta forma su viabilidad en un futuro próximo.

Se identificó en este trabajo que el sector industrial ha dirigido su atención a la utilización de derivados

furánicos, como materia prima de polímeros, biocomponentes y biocombustibles, siendo expresivo el aumento del número de patentes en esta década, comparada con la década anterior, acerca de este asunto. Estados Unidos es el país con mayor número de patentes desarrolladas en virtud de sus leyes mucho más rígidas en relación a los materiales ambientalmente aceptables. Se destaca también a la empresa holandesa Furanix Technologies B.V., con un elevado número de depósitos en el año 2009, utilizando HMF y furfural como potenciales precursores renovables para la producción de productos químicos. En fin, la aplicación de los derivados furánicos con fines renovables ya es una realidad industrial.

A la cantidad de bagazo de caña excedente, producida en el sector, prevista en el año 2020 será de 48,0 millones de toneladas. Siendo esta cantidad de bagazo destinada a la producción de DMF conforme la tecnología desarrollada, este se puede agregar a la fuente de energía nacional, con 2.9 billones de litros de este DMF ya sea como biocomponente para el blending de los biocombustibles de la Refinería Talara o como solo biocombustible en un futuro.

Análogamente también se estimó la cantidad de DMF producida a partir de residuos excedentes de las cosechas de arroz, trigo y maíz en el año 2020. Con esto, el volumen de DMF antes previsto o determinado aumentaría a 6,43 billones de litros, el equivalente en energía al 30% de la demanda de gasolina en el mercado nacional para el año 2020. Pero realmente esta cantidad sería producida y utilizada por Refinería Talara como biocomponente para mejorar el blending y formulación de sus biocombustibles.

Es una propuesta para la conversión de los diferentes residuos lignocelulósicos, estudiados en este trabajo en DMF, siendo el bagazo de caña la materia prima más atractiva. Además de esto, el bagazo de caña se encuentra procesado dentro de la unidad y en unidades industriales accesibles del medio, no acarrearía problemas serios de logística.

La Refinería Talara – PETROPERU S.A. instalada en la ciudad de Talara – Punta Pariñas, departamento de Piura, podrá agregar en el blending de sus biocombustibles (o como futuro biocombustible) el volumen de 8,5 millones de litros de DMF al año 2020.

## VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. BARKER, P.E; CHING, C.B.A (1980). Continuous liquid chromatographic process for the separation of glucose/fructose mixtures. *Int. Conq. Scand. Chem. Eng. (proc)*, p.357- 365

2. BARLOW, M.T.; SMITH, D.J.; STEWARD, D.G. (1983). **Fuel composition**. European patent EP0082689
3. BETANCUR, G.J.V. **Avanços em biotecnologia de hemicelulose para produce de etanol por Picchiastipitis**. 2005.123f. Tesis (Maestría en Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos). Escuela de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
4. BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H. (2003). Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. *Green Chemistry*, v.5, p.280
5. MACEDO, I.C. (2005). Sugar cane's energy—Twelve studies on Brazilian sugar cane agribusiness and its sustainability. São Paulo: Única
6. MILCENT, P.F. Contribuição ao estudo da hidrólisis continuada de sacarose por catálisis heterogénea en lecho de resina trocadora de iones. *Exposita*, 1989. 262p. Tesis de maestría. Universidade Federal do Paraná.
7. OLSSON, L.; HAHN-HÄGERDAL, B. (1996). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for Ethanol production. *Enzyme and Microbial Technology*. v.18, p.312-331.
8. ONDREY, G. "The path to biorefineries". *Chemical Engineering*, v.113(4), 2006. OTHMER, K. *Encyclopedia of chemical technology*, vol.11. 3rd ed.; p.347-60, 1980.
9. RAGAUSKAS, A.J. et al. (2007). The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science*, v.311, p.484-489.
10. ROSSEL, C.E.V. (2005). O setor **sucroalcooleiro e a produção de etanol. Transformações após o Protocolo de Kioto**. In: III WORKSHOP BRASIL-JAPÓN EN ENERGÍA, AMBIENTE Y DESARROLLO SUSTENTABLE. Campinas: UNICAMP. Disponible en: <http://www.cori.unicamp.br>.
11. ZHANG, Z.C.; SU, Y.; BROWN, H.M.; HUANG, X.; ZHOU, X.; AMONETTE, J.E. (2009). Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. *Applied Catalysis A: General*, v.36, n.1, p.117-122.
12. ZHANG, Y.H.P.; LYND, L.R. (2004). Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulose systems. *Biotechnology and Bioengineering*. v.88, n.7, p.797-824.