

Producción catalítica de levoglucosan a partir de pirolisis de residuos de sorgo

Catalytic production of levoglucosan from pyrolysis of sorghum waste

Presentación: 23/10/2024

Orlando N. Guiñazú

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional.

nicolas.guiazu@gmail.com

Laura E. Moyano

INFIQC, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Cs. Qs., Universidad Nacional de Córdoba.

lauramoy99@gmail.com

Horacio Falcon

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional.

hfalcon@frc.utn.edu.ar

Resumen

En esta investigación se estudió el efecto del catalizador y la relación másica catalizador/biomasa en la pirolisis rápida de residuos provenientes de la fabricación de harinas de sorgo para la obtención de productos de valor agregado. Se seleccionó como catalizador la Zeolita Ultra-estable (USY), con diferentes relaciones másicas biomasa/catalizador y la temperatura de reacción de 450°C. La reacción de pirolisis se llevó a cabo en un reactor horizontal de cuarzo de lecho fijo a escala de laboratorio, ubicado dentro de un horno. Por medio del análisis de los productos de reacción del biolíquido llevados a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS) se determinó un rendimiento a Levoglucosano de 46,7% y selectividad de un 74,6%. Este compuesto (Levoglucosano) es muy valioso por sus aplicaciones en la fabricación de plásticos, productos farmacéuticos, resinas, o como base química de Furfural, Levoglucosenona, Sorbitol, entre otros.

Palabras clave: Biomasa; Residuos; Pirólisis; Levoglucosan; Zeolitas

Abstract

In this research, the effect of the catalyst and the catalyst/biomass mass ratio in the fast pyrolysis of waste from the production of sorghum flour to obtain value-added products was studied. Ultra-stable Zeolite (USY) was selected as the catalyst, with different catalyst/biomass mass ratios and reaction temperature of 450°C. The pyrolysis reaction was carried out in a laboratory-scale horizontal fixed-bed quartz reactor, located inside an oven. Through the analysis of the reaction products of the bioliquid carried out in a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC-MS), a Levoglucosan yield of 46,7% and selectivity of 74,6% were determined. The catalyst/biomass mass ratio significantly affects the yield. This compound (Levoglucosan) is very valuable for its applications in the manufacture of plastics, pharmaceutical products, resins, or as a chemical base for Furfural, Levoglucosenone, Sorbitol, among others.

Keywords: Biomass; Waste; Pyrolysis; Levoglucosan; Zeolite

Introducción

La biomasa lignocelulósica se puede convertir de manera efectiva mediante la tecnología de pirólisis rápida en compuestos con un alto valor agregado (Lachos-Pérez et ál., 2020). Sin embargo, se han encontrado varias

propiedades desventajosas para el bio-oil, incluyendo una composición química compleja, que inhibe las aplicaciones prácticas del bio-oil de manera directa. En consecuencia, muchas investigaciones se han centrado en la pirólisis selectiva, que tiene como objetivo elegir la materia prima adecuada y controlar el proceso de pirólisis para obtener combustibles o bio-oil de alta calidad enriquecidos con productos químicos específicos de valor agregado (Qiu et ál., 2022).

El sorgo es uno de los cereales que está adquiriendo cada vez mayor relevancia en el mundo, debido a su potencial agronómico, nutricional y capacidad de adaptación a diversas condiciones de suelo y clima, lo que ha reportado enormes beneficios en la industria alimentaria, especialmente dirigida a la ganadería (Mathur et ál., 2017). Se sabe que los residuos de sorgo pueden ser transformados eficientemente por procesos térmicos en bioaceites y biocarbón con características interesantes (Poncio et ál., 2020).

Recientemente ha aumentado el interés industrial en la producción de Levoglucosano (LGO) y otros azúcares anhidros (Li et ál., 2020) (Téllez et ál., 2021). Este creciente interés se debe a varios factores. El LGO es potencialmente útil en la industria química para la fabricación de plásticos, surfactantes, productos farmacéuticos, propelentes y resinas, y como sustituto económico de materiales como el sorbitol.

En este trabajo, estudiamos el efecto de pirólisis térmica y catalítica de Sorgo Rojo a $T=450$ °C, bajo diferentes proporciones de biomasa/catalizador, empleando Zeolita Ultra-estable (USY) como catalizador. Los bioaceites fueron analizados exhaustivamente por cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas.

Experimental

Acondicionamiento y caracterización de la biomasa

Se utilizó un híbrido de Sorgo Rojo (Sorgo Rojo SII). Los granos de Sorgo fueron provistos por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (Estación Experimental Anguil, La Pampa, Argentina) y Praga S.R.L (Alejo Ledesma, Córdoba, Argentina). Las muestras de sorgo se acondicionaron con un 12% de humedad, 24 h antes y se descascararon por abrasión, usando un descascarador de arroz de laboratorio (PAZ-DTA1, Brasil). El tiempo de abrasión se estableció en 180 s. Los residuos de sorgo consistieron exclusivamente en cascara obtenida del descarillado del grano.

Se determinó la presencia de material soluble (extractivos) (con agua según TAPPI 207 y con etanol según TAPPI 264), la lignina con el método Klason (norma TAPPI 222), la celulosa con el método Kurschner-Hoffer y por último la hemicelulosa se obtuvo por diferencia entre las anteriores. Para completar se determinaron la humedad (TAPPI 210) y el contenido de cenizas (TAPPI 211) de las muestras estudiadas.

Caracterización del catalizador

El catalizador zeolítico del tipo Zeolita Ultra-estable (USY), se caracterizó texturalmente por sortimetría BET y para evaluar el tipo de sitios ácidos, se realizaron mediciones espectrales FT-IR de piridina adsorbida en la muestra.

Experimentos de pirólisis catalítica y no-catalítica

Los experimentos de pirólisis rápida + tratamiento catalítico de los residuos de Sorgo Rojo (SR) se llevaron a cabo en un reactor horizontal de cuarzo y de lecho fijo, ubicado dentro de un horno (Figura 1). En una prueba típica, la muestra de biomasa sólida y el catalizador se colocaron dentro del reactor, que a través de un reactor auxiliar que tiene una estrangulación, permite separar físicamente la biomasa del catalizador.

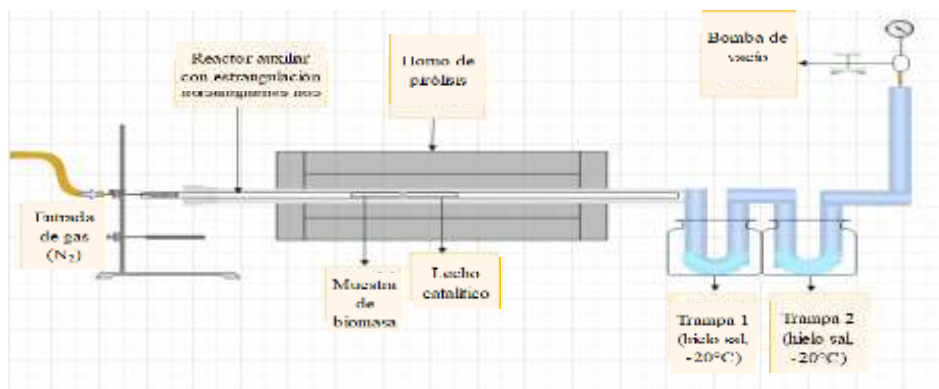


Figura 1. Imagen del equipo de pirólisis rápida + tratamiento catalítico en un solo reactor (“one-pot”)

Un extremo del reactor, opuesto a la entrada de la muestra, está conectado a una bomba de vacío, lo que permite tiempos de residencia muy cortos de los productos formados (< 1 s). Una vez que los productos primarios emergen de la zona de pirólisis, quedan atrapados a temperaturas criogénicas (-20 °C) evitando reacciones secundarias. El flujo de gas de arrastre, nitrógeno ultra seco, ayuda a la transferencia de los productos formados a la zona de condensación. Los experimentos se realizaron con 3 g de biomasa seca, con diferentes cargas de biomasa/catalizador: 10, 20, 30 y 40% p/p, a una presión de 360 mmHg y un flujo de N_2 de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En estas condiciones, se introduce el reactor auxiliar en la zona de calentamiento del reactor, fijándose en 15 min. los tiempos de reacción. La composición química del biolíquido se determinó mediante cromatografía de gases en un equipo Shimadzu QP2020 acoplado a un espectrómetro de masas con columna capilar HP-5 de $30 \text{ m} \times 0,250 \text{ mm}$. La identificación de los productos se realizó por comparación con la librería NIST considerando una coincidencia superior al 80%. Para cada reacción se establecieron los rendimientos de la fracción líquida y sólida por peso directo y la fracción gaseosa se calculó por diferencia.

Resultados y discusión

Caracterización de la biomasa

Se determinó el contenido de humedad de la muestra según el procedimiento establecido en la norma TAPPI210. Se sometió la muestra a un proceso de extracción en un equipo tipo Soxhket según normas TAPPI 207 y TAPPI 264, primero con agua durante 6,5 horas para extraer principalmente azúcares y luego con etanol durante 16 horas para dejarla libre de extractivos (Guiñazú et ál., 2022). Posteriormente se determinó la composición relativa de la biomasa: lignina por el método Klason (TAPPI 222), celulosa por el método Kurschner-Hoffer y hemicelulosa por diferencia. Para completar se determinó el contenido de cenizas (TAPPI 211) de las muestras.

Caracterización del catalizador

Se llevó a cabo la caracterización textural del catalizador por sortimetría BET obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis Textural del catalizador

Área superficial aparente (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Diámetro de poros (nm)
583,56	0,74	4,76

La constante BET (C) obtenida de 975, indico que este material es microporoso del tipo IV y con un bucle de histéresis de tipo H3 según la clasificación IUPAC. El área superficial se obtuvo por la pendiente y la intersección con el eje y en el gráfico de adsorción. El volumen del microporo fue de $0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$, según el análisis del diagrama t con una intersección de 155,07; que es 0,74 del volumen total.

También se evaluó el tipo de sitios ácidos con mediciones espectrales FT-IR de piridina adsorbida en la muestra y desorbida a distintas temperaturas (250, 350 y 400 °C). En la tabla 2 se muestran los valores de área de los tipos de

sitios ácidos y las relaciones entre ellos.

Tabla 2. FT IR con adsorción de piridina

Temperatura	L	B	L/B	B/L	L/(L+B)
250°C	3,054	0,799	3,821	0,262	0,793
350°C	1,808	0,021	84,526	0,012	0,988
400°C	0,302	0,044	6,846	0,146	0,873

La determinación del tipo de sitios ácidos presentes en los catalizadores es de suma importancia, ya que de esto depende el tipo de reacciones en que puede ser aplicado (Guiñazú et ál., 2023). La Zeolita ultra-estable (USY), posee sitios ácidos de Lewis y de Brönsted. La combinación de estos sitios permite la existencia de diferentes caminos de reacción, favoreciendo la formación de compuestos determinados. Las propiedades físicas de los catalizadores también son de importancia en cuanto a la actividad de estos y su selectividad. De aquí puede concluirse que es necesario emplear catalizadores heterogéneos de poros espaciosos para lograr degradar la biomasa y obtener una alta proporción de bio-líquido. Como acabamos de discutir, es importante considerar al mismo tiempo el área accesible que el catalizador ofrece a las moléculas que provienen de la pirólisis, la concentración de los sitios ácidos y también la fuerza de estos. Si el área accesible es baja la concentración de la fracción sólida es elevada. De esta manera se corrobora que la existencia de barreras difusionales, son las responsables de la menor degradación de la biomasa cuando se emplea catalizadores heterogéneos.

Rendimiento de los productos de pirólisis

En la Figura 2 se muestra los rendimientos (% p/p) de los productos sólidos, líquidos y gaseosos, obtenidos de la pirólisis térmica y catalítica de Sorgo Rojo a T=450 °C, bajo diferentes proporciones de biomasa/catalizador.

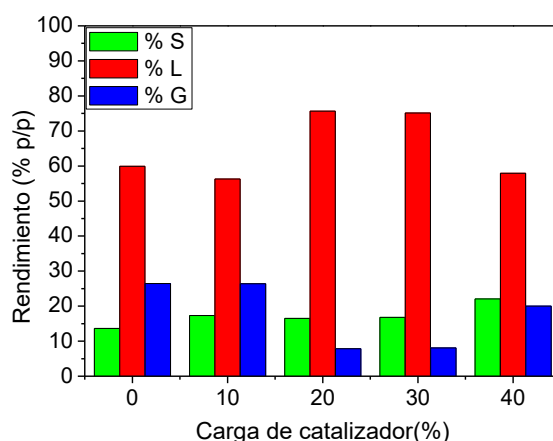


Figura 2. Rendimientos (%) de los productos de pirólisis catalítica y no catalítica de Sorgo Rojo a T=450 °C.

Para la pirólisis sin catalizador, el porcentaje de bio-líquido formado es menor que cuando se utiliza catalizador. Se observó que el empleo de una carga de catalizador entre el 20 y 30% p/p generó un aumento del porcentaje de bio-líquido, alcanzando un máximo de rendimiento del 74% y un rendimiento en fase gaseosa del 11,1%. Cuando la proporción de biomasa/catalizador fue del 40%, el rendimiento de bio-líquido producido por pirólisis disminuyó a un valor del 59,05% y el rendimiento en fase gaseosa fue del 20,1%.

Composición del bio-líquido

Los compuestos del bio-líquido producidos por pirólisis térmica y catalítica de Sorgo Rojo a T=450 °C, se analizaron mediante GC-MS. Las selectividades y los rendimientos de los compuestos que conforman las familias de

compuestos presentes en el bio-líquido obtenido utilizando distintas cargas de catalizador se resumen en las figuras 5a y 5b. El examen de los resultados revela un aumento constante en la selectividad hacia la familia de anhidroazúcares del 80%, con el aumento de la carga biomasa/catalizador, mientras que el rendimiento exhibe un aumento inicial seguido de una disminución posterior

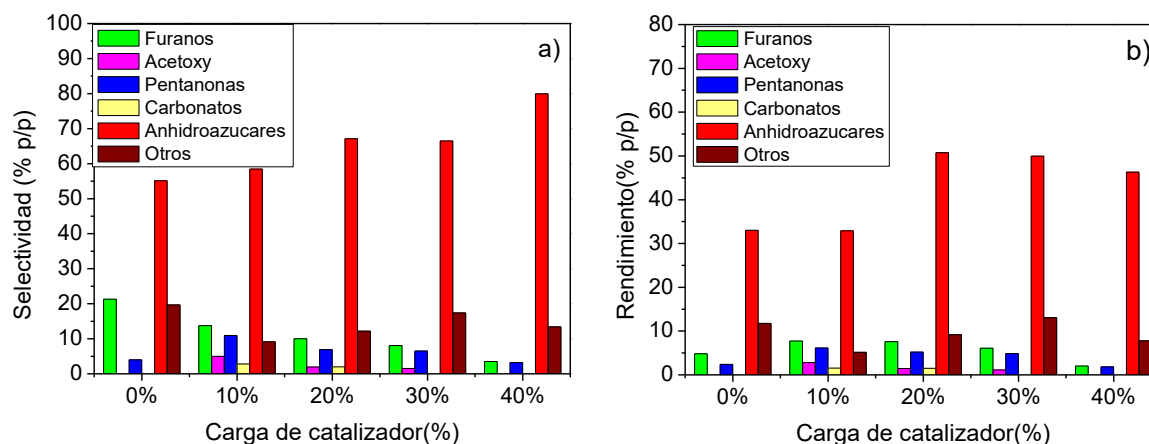


Figura 5. a) Selectividad de las familias de compuestos en el biolíquido b) Rendimiento de las familias de compuestos

En la tabla 3 se detallan los rendimientos de cada compuesto que conforman el bio-líquido utilizando distintas cargas de catalizador/Biomasa 10, 20, 30 y 40%. Se observó una diferencia significativa en el rendimiento a Levoglucosano del 46,7% para una carga biomasa/catalizador del 20%.

Tabla 3. Rendimientos de los compuestos del biolíquido

Compuestos	0%	10%	20%	30%	40%
Furfural	1,97	3,44	2,78	2,38	0,96
2-Furanmetanol	7,93	3,07	2,15	2,55	1,06
1-(acetyloxy)-2-propanona	-	1,27	-	-	-
Ciclopentanona	-	1,67	1,33	1,52	0,88
3-metil-ciclopentanona	-	1,11	1,34	1,54	-
Carbonato de propileno	-	1,56	1,49	-	-
1-(acetyloxy)-2-butanona,	-	1,52	1,43	1,13	-
5-metil-2-Furancarboxaldehído	-	1,22	1,34	1,14	-
2-Vinilfurano	-	-	1,28	-	-
3-Metilciclopentan-1,2-diona	2,36	2,28	2,52	1,80	0,96
Pentanal	-	1,078	-	-	-
1,4:3,6-Dianhidro-alfa-d-glucopiranososa	4,60	2,160	-	1,83	1,47
2,3-Anhidro-d-galactosa	-	0,985	1,29	-	-
5-Hidroximetilfurfural	2,85	-	-	-	-
2,3-Anhidro-d-mannosa	-	2,66	2,78	2,16	1,61
1,6-Anhidro-beta-D-glucopiranososa (levoglucosano)	28,40	27,08	46,7	45,90	43,19
Otros compuestos	11,76	5,13	9,19	13,07	7,75

Conclusiones

Se estudió la pirólisis rápida de residuos de sorgo rojo, con la incorporación de un sistema catalítico como estrategia tendiente a obtener productos de mayor valor agregado. Durante el proceso, la presencia del catalizador Zeolita ultra-estable (USY), en una proporción de biomasa/catalizador del 20% p/p, T=450 °C produjo un aumento de bio-líquido y un incremento hacia productos de importancia, tales como anhidroazúcares. El

mayor rendimiento del compuesto orgánico correspondió a Levoglucosano con un valor del 46,7%. Los resultados obtenidos por espectroscopia FT IR para la adsorción de piridina, permitieron elucidar el tipo de sitios ácidos en la superficie y la cantidad de estos presentes en el catalizador. Los resultados provisionales de este estudio sugieren que el catalizador Zeolita ultra-estable (USY), puede ser usado como catalizador en pirólisis de residuos biomásicos, para obtener compuestos de mayor valor agregado. La tecnología de pirólisis rápida permite convertir los residuos agroindustriales en bio-líquidos, pudiendo ser utilizados como combustibles alternativos o como materia prima de alto valor para las industrias química y farmacéutica.

Referencias

Guiñazú, O.N., Poncio, C.E., Cabanas, L., Mayer, S., Moyano, E., Renzini, S., Falcón, H. (2022) "Determinación de la Composición de la Fibra de Batata para su uso en la Obtención de Productos de Mayor Valor Agregado Mediante Pirólisis" 10^o Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia, Villa María, 1 al 4 de noviembre, 440-444.

Guiñazú, O.N., Poncio, C.E., Sánchez Faba, E., Moyano, L.E., Eimer, G., Falcón, H." (2023). "Evaluation of Catalytic Properties of Mesoporous Materials type Ce-SBA-15 for Transformations of Biomass into Chemical Products" Actas del WCCE -11th Word Congress of Chemical Engineering, Buenos Aires, Argentina, 4 al 8 de Junio, 229-232.

Lachos-Perez, D., Martins-Vieira, J.C., Missau J., Anshu, K., Siakpebru, O.K., Thengane, S.K., Morais, A., Hiromitsu Tanabe, E., Assumpção Bertuol, D. (2023). "Review on Biomass Pyrolysis with a Focus on Bio-Oil Upgrading Techniques" *Analytica*, 4, 182–205.

Li K. Wang B., Bolatibieke D., Nan D., Zhang Z., Cui M., Lu Q., (2020). "Catalytic fast pyrolysis of biomass with Ni-P-MCM-41 to selectively produce Levoglucosenone". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 148, 104824.

Mathur S., Umakanth A.V., Tonapi V.A., Sharma R., Sharma M.K. (2017). "Sweet sorghum as biofuel feedstock: recent advances and available resources". *Biotechnology for Biofuels*, (10), 146, 2–19.

Poncio, C.E., Guiñazú, O.N., Mayer, S., Cabanas, L., Falcón, H. (2020) "Efecto del Uso de Catalizadores Ácidos Sobre la Distribución de Productos en la Pirólisis de Residuos Provenientes del Procesamiento de Sorgo" 10^o Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia, Villa María, 21 al 25 de junio, 251-256.

Qiu, B., Tao, X., Wang, J., Liu, Y., Li, S., Chu, H. (2022) "Research progress in the preparation of high-quality liquid fuels and chemicals by catalytic pyrolysis of biomass: A review". *Energy Conversion and Management*, 261, 115647

Tellez J.F., Silva M.P., Simister R., Gomez L.D., Fuertes V.C., De Paoli J.M., Moyano E.L. (2021). "Fast pyrolysis of rice husk under vacuum conditions to produce levoglucosan". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (156) 105105.