

Separación de *bio-oil* en familias homogéneas de compuestos fenólicos según su tamaño molecular y polaridad para la obtención de combustibles de aviación

Arianna Sabina, Noemí Gil-Lalaguna, Isabel Fonts, Alfonso Cornejo, José Luis Sánchez

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, España.
Tel. +34-976762707, e-mail: asabina@unizar.es

Resumen

En este estudio se fijó como objetivo separar el *bio-oil* procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica en grupos más homogéneos en cuanto a tamaño molecular y grupos funcionales. Se logró fraccionar este líquido de pirólisis en subfracciones homogéneas de compuestos fenólicos y ácidos grasos, usando la técnica de Cromatografía Líquida Flash. Estos compuestos son una materia prima adecuada para la obtención de combustibles de aviación de origen renovable mediante procesos de hidroxigenación.

Introducción y objetivos

La industria de aviación es responsable del 2% de las emisiones globales de CO₂ y se enfrenta al urgente desafío de la descarbonización. La producción de Combustibles Sostenibles de Aviación (SAF) es una de las formas de reducir las emisiones de CO₂ hasta en un 80% en comparación con los combustibles fósiles tradicionales [1]. Una alternativa aceptable para la producción de SAF es el uso de cuatro familias de hidrocarburos: aromáticos, cicloalcanos, iso-alcanos y n-alcanos. Debido a la propia estructura fenólica de la lignina (uno de los principales componentes de la biomasa), la descomposición térmica de la biomasa lignocelulósica puede ser una opción viable para la obtención de compuestos aromáticos de origen renovable mediante la hidroxigenación de los compuestos fenólicos. Sin embargo, en el proceso de pirólisis no sólo se obtienen compuestos fenólicos, sino que la biomasa se descompone dando lugar a un producto líquido (*bio-oil*) que contiene una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos, tales como aldehídos, cetonas, ácidos, furanos, fenoles, metoxifenoles, azúcares anhidros, lignina pirolítica y otros oligómeros [2], con diferentes grupos funcionales y tamaño molecular.

En este trabajo se pretende estudiar el fraccionamiento de *bio-oil* procedente de pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica con el objetivo de separar grupos más homogéneos en cuanto a tamaño molecular y grupos funcionales, concretamente monómeros fenólicos y compuestos grasos, que puedan ser la base para procesos de hidroxigenación optimizados para la producción de fracciones específicas de SAF (aromáticos, alcanos o cicloalcanos).

Materiales y Métodos

Se utilizó *bio-oil* proveniente de la empresa holandesa Biomass Technology Group (BTG) que, inicialmente, fue separado en 4 fracciones mediante el procedimiento de extracciones sucesivas con agua y diclorometano: (i) fracción soluble en agua y soluble en diclorometano (SA-SDCM), (ii) fracción insoluble en agua y soluble en diclorometano (IA-SDCM), (iii) fracción soluble en agua e insoluble en diclorometano (SA-IDCM), (iv) fracción insoluble en agua e insoluble en diclorometano (IA-IDCM).

Posteriormente, las fracciones SA-SDCM e IA-SDCM fueron separadas por tamaño molecular mediante cromatografía líquida flash, utilizando el equipo Interchim Puriflash 5.150 con una columna de 50 cm de longitud rellena con resina Bio-Beads SX3 (BioRad) y equilibrada en diclorometano (DCM). De esta manera se logró separar la fracción SA-SDCM del *bio-oil* en 3 subfracciones y la fracción IA-SDCM en 4 subfracciones: (i) subfracción más pesada con peso molecular (PM) superior al orden de tetrámeros (H); (ii) con PM del orden de tetrámeros (T); (iii) compuestos con PM del orden de dímeros (D) y (iv) monómeros (M). Posteriormente, cada una de estas subfracciones fueron separadas también de acuerdo a su polaridad,

mediante cromatografía líquida flash en una columna de sílice tipo SI-HP (25 G) de 15 μm (presión de 22 bar), y utilizando como disolvente sucesivos gradientes de DCM, acetonitrilo y metanol.

Las subfracciones separadas por tamaño molecular fueron analizadas mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) para medir la distribución del peso molecular, y mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) para analizar cualitativa y cuantitativamente la concentración de grupos funcionales. Además, las subfracciones monoméricas (formadas por compuestos relativamente volátiles) se analizaron mediante la técnica de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS) para profundizar en el estudio de su composición.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los cromatogramas correspondientes a la separación por tamaño molecular de las fracciones SA-SDCM e IA-SDCM del bio-oil, teniendo en cuenta los intervalos de tiempos de elución que habían sido definidos inicialmente mediante la separación de compuestos modelos (estructuras fenólicas con diferente tamaño molecular). De acuerdo a los resultados del análisis por SEC (Figura 2), se pudo observar que las fracciones extraídas inicialmente con DCM (SA-SDCM e IA-SDCM) presentan cromatogramas con picos bastante anchos, lo que indica una mezcla heterogénea de compuestos en cuanto a su tamaño molecular. Estas fracciones fueron separadas de manera eficaz en la primera etapa de cromatografía flash, obteniendo claras diferencias en los perfiles de distribución de pesos moleculares de cada subfracción (H, T, D, M). Respecto a su composición química, los espectros de ^{13}C -NMR de estas subfracciones indicaron una clara presencia de fenoles y compuestos grasos en las fracciones monoméricas (ver Figura 3).

En la Figura 4 se muestran los cromatogramas obtenidos en la separación por polaridad de las distintas subfracciones H, T, D y M derivadas tanto de la fracción SA-SDCM (Figura 4A) como de la fracción IA-SDCM (Figura 4B), indicando las subfracciones que se recogieron de cada una (F_i). Las subfracciones procedentes de la separación por polaridad de SA-SDCM-M e IA-SDCM-M se analizaron mediante GC/MS, observando en alguna de ellas una importante concentración de pequeños

compuestos aromáticos (fenólicos) y de ácidos grasos. En la Tabla 1 se muestran estos compuestos identificados y su porcentaje en peso. Específicamente, el 100% de los compuestos identificados en la subfracción SA-SDCM-M-F1 son fenoles, resaltando el más abundante el 2-metoxi-5-metilfenol con un 51%, mientras que el 60% de la subfracción SA-SDCM-M-F2 son compuestos grasos, donde el 40% corresponde al ácido palmítico. En el caso de la subfracción IA-SDCM-M-F2, el 86% son compuestos fenólicos y el compuesto isoeugenol representa el 19%. Estos resultados mostraron que gran parte de los monómeros fenólicos y los ácidos grasos se lograron concentrar en 3 subfracciones del *bio-oil* mediante la separación por tamaño molecular y polaridad.

Conclusiones

El método desarrollado para fraccionar el *bio-oil* en función de su tamaño molecular y polaridad ha dado lugar a subfracciones más homogéneas; con la subfracción SA-SDCM-M (bajo peso molecular) se obtuvo una subfracción rica en derivados de guaiacol (100%) y otra rica en ácidos grasos (60%) y con IA-SDCM-M se obtuvo una subfracción rica en derivados de guaiacol (86%). Estos compuestos son candidatos ideales para someterse a hidrodesoxigenación, un proceso que puede eliminar grupos oxigenados, produciendo así compuestos aromáticos, cicloalcanos o compuestos grasos hidrogenados, necesarios en la producción de SAF. En general, este método ofrece una forma eficaz de utilizar el *bio-oil* para la producción de SAF, contribuyendo así a la reducción de las emisiones netas de gases de efecto invernadero en la aviación.

REFERENCIAS

- [1]. SHAHRIAR, MD.F. and KHANAL, A. The current techno-economic, environmental, policy status and perspectives of sustainable aviation fuel (SAF). *Fuel*. 2022, 325, 124905. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124905>.
- [2]. EL BARI, H., FANEZOUNE, C., DORNEANU, B., ARELLANO-GARCIA, H., MAJOZI, T., ELHENAWY, Y., BAYSSI, O., HIRT, A., PEIXINHO, J., DHAHAK, A., GADALLA, M., KHASHABA, N., ASHOUR, F. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Recent advances and comprehensive overview. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2024, 178, 106390. Available from: <https://10.1016/j.jaap.2024.106390>.

FIGURAS Y TABLAS

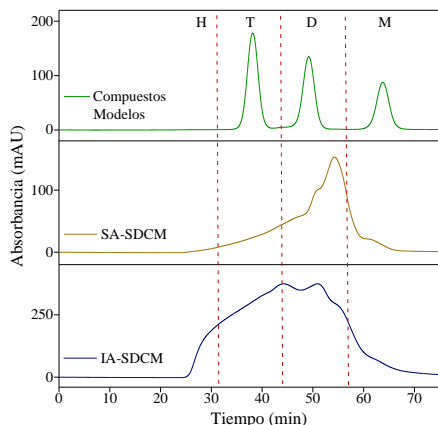


Figura 1. Cromatografía líquida flash: separación de compuestos modelo con diferentes PM: PM≈Pesado (H), PM≈Tetrámeros (T), PM≈Dímeros (D), y PM≈Monómeros (M) para establecer intervalos de tiempo de elución, aplicados a la separación de las fracciones SA-SDCM y IA-SDCM del bio-oil.

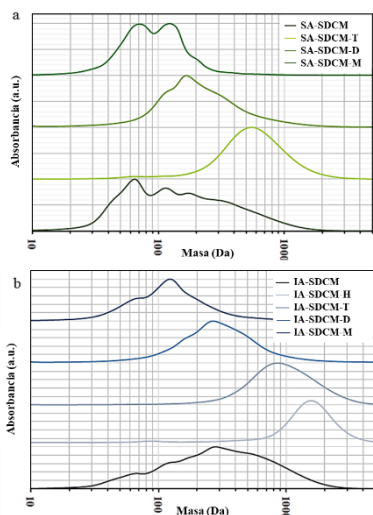


Figura 2. Cromatogramas SEC de las fracciones separadas por tamaño molecular a) fracciones SA-SDCM y b) fracciones IA-SDCM.

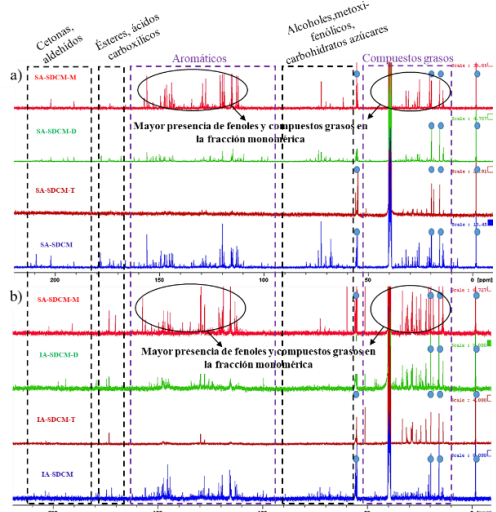


Figura 3. Espectros de ^{13}C -NMR para a) fracciones SA-SDCM y b) fracciones IA-SDCM. Los círculos azules indican señales estándar internas.

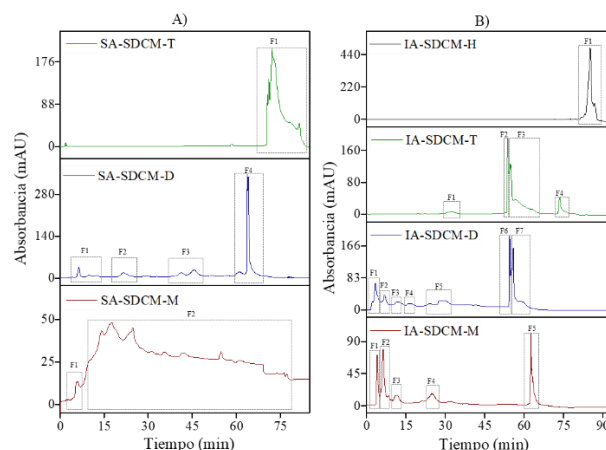


Figura 4. Cromatografía líquida flash: A) Separación por polaridad de las fracciones: (A) SA-SDCM (T, D, M) y (B) IA-SDCM (H, T, D, M).

Tabla 1. Compuestos más abundantes presentes en las subfracciones monoméricas que se obtuvieron tras el fraccionamiento por polaridad, identificados por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS).

Subfracciones monoméricas	Subfracción tras la separación por polaridad	Compuestos más abundantes	% en peso
SA-SDCM-M	F1	2-Metoxi-5-metilfenol	51
		Guaiacol	22
		Vanilina	10
		Eugenol	5
		Otros fenoles	12
	F2	Ácido palmítico	40
		1-Monopalmitina	11
Ácido esteárico		9	
IA-SDCM-M	F2	m-Cresol	7
		Otros	33
		Isoeugenol	19
		Eugenol	18
		Vanilina	12
		Homovanilato de metilo	10
		Otros	41

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación (PID2020-114936RB-I00), así como del Gobierno de Aragón (Ref. T22_23R). A. Sabina agradece la ayuda FPI (PRE2021-097946) financiada por MCIN/AEI/FSE+.