

SEPARACIÓN DE COMPUESTOS DEL BIO-OIL SEGÚN SU PESO MOLECULAR Y POLARIDAD PARA LA OBTENCIÓN DE FRACCIONES HOMOGÉNEAS

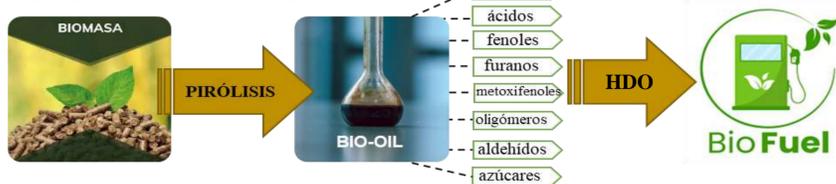
Arianna Sabina, Jorge Pequerul, Isabel Fonts, Noemí Gil-Lalaguna, José Luis Sánchez

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) - Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.

Tel. +34-976762707, e-mail: asabina@unizar.es

INTRODUCCIÓN



Objetivo: Desarrollar un método de fraccionamiento para separar el bio-oil producido en la pirólisis de biomasa en fracciones más homogéneas respecto a tamaño molecular y polaridad. Para ello se han utilizado las técnicas de Cromatografía Líquida Flash y Cromatografía en Capa Fina aplicadas a compuestos fenólicos presentes habitualmente en el bio-oil. Se busca obtener fracciones de bio-oil enriquecidas en compuestos específicos, que puedan ser refinadas posteriormente mediante hidrodeseoxigenación (HDO) catalítica de una forma más eficaz.

Materiales



- (i) soluble en agua y soluble en diclorometano (SA_SDCM)
- (ii) insoluble en agua y soluble en diclorometano (IA_SDCM)
- (iii) soluble en agua e insoluble en diclorometano (SA_IDCM)
- (iv) insoluble en agua e insoluble en diclorometano (IA_ISDCM)



Disolventes

- Diclorometano
- Ciclohexano
- Hexano
- Tolueno
- Tetrahidrofurano
- Acetato de etilo
- Isopropanol
- Acetona
- Acetonitrilo
- Metanol
- Acetato de isopropilo

METODOLOGÍA

Procedimiento experimental

- 1 Fraccionamiento por peso molecular**

 - Interchim Puriflash 5.150
 - Columna de 50 cm relleno: resina Bio-Beads SX3
 - Equilibrada en diclorometano (DCM)
 - Caudal: 2.75 mL/min
- 2 Cromatografía en Capa Fina (TLC)**

 - Placa de gel de sílice con indicador fluorescente UV
 - Lámpara universal UV CAMAG
 - Disolventes orgánicos
 - Compuestos fenólicos patrones
- 3 Fraccionamiento por polaridad**

 - Interchim Puriflash 5.150
 - Columna de sílice PF-15SIHP-F0025
 - Software TLC to Flash & Prep
 - Caudal: 15 mL/min
- 4 Cromatografía de gases/masas (GC-MS)**

 - Agilent Technologies 7890A GC System con detector 5975C inert MSD

RESULTADOS

1 Fraccionamiento por peso molecular

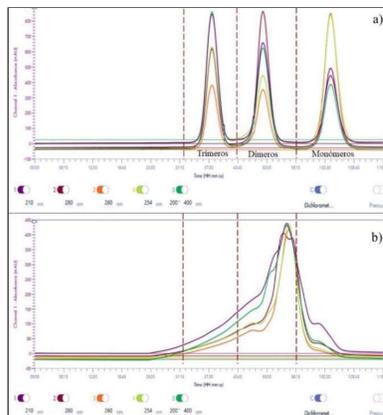


Figura 1. Cromatografía Líquida Flash: a) Separación de compuestos modelo con diferente PM para establecer intervalos de tiempos de elución; b) Separación de la fracción SA_SDCM del bio-oil en 3 subfracciones de diferente PM: PM≈trímeros, PM≈dímeros y monómeros.

2 Cromatografía en Capa Fina (TLC)

Tabla 1. Compuestos fenólicos utilizados y factores de retención (Rf) obtenidos en TLC con dos disolventes.

Grupo	Nº. Ref.	Compuesto	Rf DCM	Rf DCM-ACN (98-2 wt. %)
A (Apolares)	1	p-cresol	0.27	0.4
	4	Guaiacol	0.47	0.52
	5	Fenol, 3-etil	0.3	0.38
	11	Eugenol	0.54	0.54
	40	Guaiacol, 5-metil	0.42	0.56
P (Polares)	3	Fenol	0.26	0.39
	7	Catecol	0.11	0.15
	13	Vanilina	0.2	0.27
	14	Apocinina	0.16	0.23
	35	Catecol, 3-metil	0.12	0.19

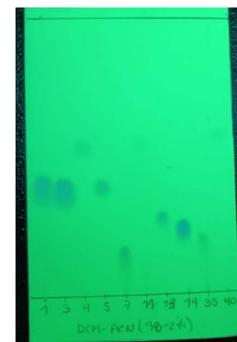


Figura 2. Placa de TLC con el análisis de los diferentes compuestos fenólicos y mezcla de disolventes diclorometano-acetonitrilo (98-2 wt. %).

3 Fraccionamiento por polaridad

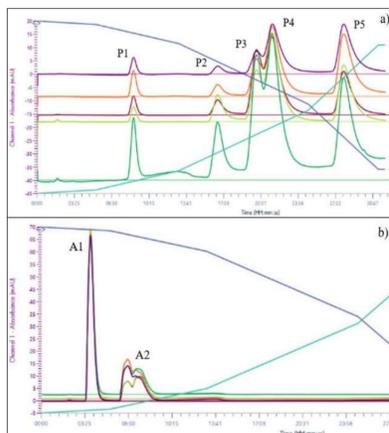


Figura 3. Cromatografía Líquida Flash: Separación de las mezclas de fenoles por polaridad: a) Grupo P de fenoles y b) Grupo A de fenoles.

4 Análisis de cromatografía de Gases/Masas (GC/MS)

Tabla 2. Compuestos fenólicos identificados en los grupos P y A mediante el análisis GC/MS.

Compuesto fenólico	P1: Fenol	P2: Catecol, 3-metil	P3: Catecol	P4: Vanilina	P5: Apocinina
Grupo P	<chem>Oc1ccccc1</chem>	<chem>Oc1cc(O)c(C)cc1</chem>	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	<chem>COc1ccc(O)cc1=O</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(O)c(OC)c1</chem>
Compuesto fenólico	A1		A2		
	Guaiacol	Guaiacol, 5-metil	Eugenol	p-cresol	Fenol, 3-etil
Grupo A	<chem>COc1ccc(O)cc1</chem>	<chem>COc1ccc(O)c(C)c1</chem>	<chem>CC=Cc1ccc(O)c(O)c1</chem>	<chem>Oc1ccc(C)cc1</chem>	<chem>Oc1ccc(CC)cc1</chem>

CONCLUSIONES

El método desarrollado ha permitido separar de acuerdo a su polaridad 5 compuestos fenólicos de alta polaridad presentes en el bio-oil. Por otra parte, los compuestos fenólicos de menor polaridad se han conseguido separar en dos subfracciones, según sus grupos funcionales. El estudio realizado contribuye al conocimiento científico sobre el fraccionamiento y separación de compuestos presentes en el bio-oil, así como a la comprensión de las propiedades y aplicaciones de las fracciones resultantes.

REFERENCIAS

- MANRIQUE, R., TERREL, E., KOSTETSKEY, P., CHEJNE, F., OLARTE, M., BROADBELT, L. and GARCIA-PEREZ, M. Elucidating biomass-derived pyrolytic lignin structures from Demethylation reactions through density functional theory Calculations. Energy Fuels. 2023, 37, 5189–5205.
- FONTS, I., ATIENZA-MARTINEZ, M., CARSTENSEN, H. H., BENES, M., PIRES, A. P. P., GARCIA-PEREZ, M. and BILBAO, R. Thermodynamic and Physical Property Estimation of Compounds Derived from the Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Materials. Energy Fuels. 2021, 35, 17114–17137.
- STANKOVIKJ, F., MCDONALD, A. G., HELMS, G. L., OLARTE, M. V. and GARCIA-PEREZ, M. Characterization of the Water-Soluble Fraction of Woody Biomass Pyrolysis Oils. Energy Fuels. 2017, 31 (2), 1650–1664.
- LÁZARO GARCÍA, CRISTINA, "Desarrollo de aditivos para biocombustibles a partir de residuos lignocelulósicos." Trabajo Fin de Grado 2022. Universidad de Zaragoza.