

Hidrogenación de levoglucosano presente en bio-oil en diferentes medios de reacción

Leticia Micaela Agüero¹, Noemí Gil-Lalaguna¹, Alfonso Cornejo Ibergallartu²

¹ Afiliación: Grupo 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: laguero@unizar.es

²Afiliación: Dpto. de Ciencias-INAMAT². Ed. 'Los Acebos', Campus de Arrosadía.

Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain .

Resumen

En este trabajo se estudió la hidrogenación de una fracción de bio-oil lignocelulósico, rica en levoglucosano, a 180 °C, durante 3 h y en presencia de dos medios de reacción, metanol o agua, obteniendo, respectivamente, una conversión del 44,0 y 84,0 % mol.

Introducción

La pirólisis rápida de la biomasa es un proceso de conversión de los materiales lignocelulósicos en un líquido llamado bio-oil (BO). Este BO puede emplearse como materia prima para la obtención de combustibles y aditivos de combustibles de origen biológico. Este BO es una mezcla compleja que contiene ácidos, aldehídos, cetonas, alcoholes, sacáridos, fenoles, oligómeros de lignina y agua, lo que dificulta su posterior tratamiento. Entre estos compuestos, los sacáridos presentes (5-10 % masa) pueden, en los posteriores procesos de refinado del BO, generar problemas como alto consumo de hidrógeno, y la desactivación del catalizador por formación de coque en ellos [1].

Debido a estos problemas, se realiza un proceso de separación de forma a separar los sacáridos de los compuestos aromáticos con el fin de facilitar el proceso de refinado de la fracción que contiene principalmente ácidos carboxílicos, fenoles y oligómeros de lignina [2, 3].

En la fracción acuosa encontramos uno de los compuestos mayoritarios obtenidos en la pirólisis de la celulosa (componente de la biomasa): el levoglucosano (LV) (1,6-anhidro- β -D-glucopiranos). El LV se trata de un interesante compuesto plataforma para la industria química [3].

Un compuesto que puede ser sintetizado a partir de la hidrogenación de LV es el sorbitol (SB) [4] (Figura 1), un polialcohol de seis carbonos, cuyas aplicaciones incluyen tanto la industria alimentaria

como edulcorante (posee alrededor del 60 % del poder edulcorante de la sacarosa), como la industria cosmética por sus propiedades como humectante, texturizador y suavizante [5]. Actualmente, la producción del SB se basa únicamente en la hidrogenación de la glucosa (GL), la cual se obtiene a partir de materiales comestibles como el arroz y el maíz, por lo que su obtención a partir de precursores no alimenticios, como el BO, constituye el antecedente para la presente investigación [4].

Materiales y métodos

El BO procedente de la pirólisis rápida de madera pino, suministrado por la empresa *Biomass Technology Group* (BTG), fue sometido a un proceso de fraccionamiento por polaridad (FP) con agua destilada y diclorometano (DCM), adquirido de *Carlo Erba Reagents*.

La extracción se inició con la adición de agua a 5,0 g de BO en la proporción 1:10 en masa (BO:agua), seguido de 30 minutos en el baño ultrasonidos y, por último, 5 minutos de centrifugación a 3500 rpm. La fase acuosa (SA:soluble en agua) fue filtrada con un papel de filtro (Prat Dumas France, tamaño de poro: 20-25 μ m). El proceso de FP se realizó por duplicado. Al volumen de SA, se le agregó 1,5 veces su volumen de DCM, para posteriormente separar por decantación la fracción únicamente soluble en agua (SA_IDCM: insoluble en DCM) y la también soluble en DCM (SA_SDCM: soluble en DCM).

La proporción de SA_IDCM respecto del BO fue determinada tras eliminar el agua a 40 °C en un multieaporador (*LabTech MultiVap 10, Cromlab Instruments*).

Tras el fraccionamiento del bio-oil, la fracción SA_IDCM fue sometida a hidrogenación en un reactor Parr (*Series 4590 Micro Stirred Reactors*) de 25 mL. Para ello, se disolvieron 1,0 g de SA_IDCM en 10,0 g de agua destilada o de metanol (*Carlo Erba Reagent*), y se añadió 0,1 g de Ru/C (*Sigma Aldrich*)

como catalizador. La reacción se llevó a cabo a 180 °C por 3 h con 30 bar de H₂ (presión inicial). Estas condiciones a baja temperatura favorecen la conversión de compuestos como el LV a sus polialcoholes más estables [5, 6].

Tanto la fracción SA_IDCM como los productos de la reacción se analizaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un Agilent 1100 empleando como fase estacionaria REZEX RHM Monosaccharide H⁺ (300 × 7,8 mm, Phenomenex) y H₂O (0,4 mL/min, 75 °C) como fase móvil y utilizando la señal de un detector de índice de refracción (RID).

Resultados

Del proceso de ELL se obtuvo que la fracción SA_IDCM constituye alrededor de un 25,2 % en masa de BO. De los datos obtenidos del análisis HPLC se observó que el LG constituye aproximadamente un 10,0 % en masa de la fracción SA_IDCM. Estos datos en conjunto indican la presencia de 2,52 g LG en 100 g de BO.

Respecto del contenido inicial de LV, la conversión del LV fue del 44 %, con una selectividad a SB del 80 % y del 20 % a GL, cuando el medio de reacción fue metanol. En lo que respecta al medio de reacción acuoso, la conversión del LV aumentó hasta el 84% con selectividades del 67 % a SB y un 33 % a GL.

La mayor conversión en medio acuoso responde a que, la reducción procede sobre el grupo carbonilo de la GL que no está presente en el LV. El medio acuoso fuerza la hidratación de LV a GL, lo que hace que aumente la conversión de este [4]. Sin embargo, el hidrógeno es más soluble en metanol que en medio acuoso, lo que hace que la selectividad del proceso a SB sea mayor.

Conclusiones

Tras someter al BO procedente de la pirólisis rápida de madera de pino a un proceso de FP, se obtuvo un rendimiento de fracción soluble en agua e insoluble en DCM (SA_IDCM) del 25,2%. En esta fracción se concentra mayoritariamente el levoglucosano (LV).

En las mismas condiciones de reacción a 180 °C durante 3 h y 30 bar de H₂ (presión inicial), el LV presente en la fracción SA_IDCM presentó una conversión, en medio acuoso, del 84,0 %, con una selectividad a SB del 67,0 %. En cambio, disuelta en metanol, solo el 44,0 % de LV reaccionó, con una selectividad a SB del 33,0 %.

REFERENCIAS

- [1]. YU, Y.; CHUA, Y. W.; WU, H. Characterization of pyrolytic sugars in bio-oil produced from biomass fast pyrolysis. *Energy & Fuels*, 2016, vol. 30, núm. 5, pp. 4145–4149. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00464.
- [2]. FONTS, I.; LÁZARO-PAU, J. L.; et al. Bio-oil fractionation according to polarity and molecular size: characterization and application as antioxidants. *Energy & Fuels*, 2024, vol. 38, núm. 19, pp. 18688–18704. doi: 10.1021/acs.energyfuels.4c02641
- [3]. ITABAIANA JUNIOR, I.; AVELAR DO NASCIMENTO, M.; DE SOUZA, R. O. M. A.; DUFOUR, A.; WOJCIESZAK, R. Levoglucosan: a promising platform molecule? *Green Chem.*, 2020, vol. 22, núm. 18, pp. 5859–5880. doi: 10.1039/D0GC01490G
- [4]. YIN, W.; TANG, Z.; VENDERBOSCH, R. H.; ZHANG, Z.; CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, F.; HEERES, H. J. A One-Step Synthesis of C6 Sugar Alcohols from Levoglucosan and Disaccharides Using a Ru/CMK-3 Catalyst. *ACS Catalysis*, 2016, vol. 6, núm. 7, pp. 4411–4422. doi: 10.1021/acscatal.6b00296
- [5]. SANNA, A.; VISPUTE, T. P.; HUBER, G. W. Hydrodeoxygenation of the aqueous fraction of bio-oil with Ru/C and Pt/C catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015 (publicado online en 2014), vol. 165, pp. 446–456. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.10.013
- [6]. SILVEIRA, M. M.; JONAS, R. The biotechnological production of sorbitol. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, vol. 59, núm. 4-5, pp. 400–408. doi: 10.1007/s00253-002-1046-0
- [7]. HAN, Y.; GHOLIZADEH, M.; TRAN, C.-C.; KALIAGUINE, S.; LI, C.-Z.; OLARTE, M. V.; GARCIA-PEREZ, M. Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review. *Fuel Processing Technology*, 2019, vol. 195, 106140. doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106140.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación (PID2023-145092OB-I00), así como al Gobierno de Aragón (T22_23R). Leticia Micaela Agüero agradece la ayuda FPI (PRE2024-UZ-03) financiada por MCIN/AEI/FSE+.

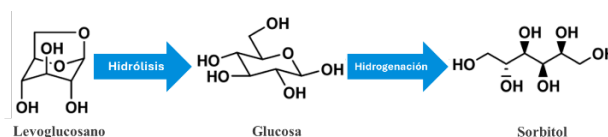


Figura 1. Ruta simplificada de conversión de levoglucosano a sorbitol [4].

