

Valorización de granos de destilería para su aprovechamiento a moléculas de mayor valor agregado

Valorization of dried distilled grains with solubles (DDGS) for obtaining molecules with a higher value

Presentación: 4 y 5 de octubre de 2022

Doctorando:

Gaston Bianco

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional-Argentina
gbianco@frc.utn.edu.ar

Directora:

Candelaria Leal Marchena

Codirectora:

Liliana Pierella

Resumen

En este trabajo se presentará un resumen del plan de tesis doctoral que consiste en valorizar los desechos de la producción de bioetanol (granos de destilería) mediante pirólisis térmica y catalítica a los fines de obtener productos de mayor valor agregado. Se busca obtener bio-oils con características especiales que contengan compuestos de alto valor. Para ello se desarrollarán y caracterizarán mediante diversas técnicas analíticas (XRD, FTIR, SEM-EDAX, TEM, BET, AA o ICP, TPR, UV-Reflectancia Difusa, XPS, entre otras) los materiales catalíticos, tales como alúminas nanoestructuradas, zeolitas microporosas, redes órgano-metálicas y óxidos mixtos con estructura perovskita.

Además, se presentarán los avances realizados hasta el momento en lo que respecta a la caracterización y acondicionamiento de la biomasa. Se describirá brevemente el primer diseño experimental respectivo a la pirólisis térmica de los granos de destilería llevado a cabo.

Palabras clave: Pirólisis, Biomasa, Bio-oil, Catálisis

Abstract

This work will summarize the doctoral thesis plan consisting in the valorization of the residues preventient from the bioethanol production (Dried distilled grains with solubles) through thermal and catalytic pyrolysis, with the aim of obtaining products with higher value. The research consists in obtaining bio-oils with specific characteristics that contains higher value molecules. To achieve this it will be developed and characterized through analytic techniques (XRD, FTIR, SEM-EDAX, TEM, BET, AA o ICP, TPR, UV-Reflectance Diffuse, XPS) the catalytic materials, such as nanostructured aluminas, zeolites, metal-organic frameworks and mixed oxides with perovskite structure.

Besides, it will be presented the progress and experiments done by the moment, referring to the characterization and conditioning of the biomass.

Keywords: Pyrolysis, Biomass, Bio-oil, Catalysis

Introducción

En la actualidad, el bioetanol ha adquirido importancia dado que es uno de los biocombustibles más utilizados y es un recurso renovable, ya que proviene de la biomasa. Disminuye en gran medida las cantidades utilizadas de nafta, lo que lleva a una reducción en el empleo y la importación de hidrocarburos, favoreciendo el uso de recursos naturales renovables, además de contribuir a disminuir la generación de gases efecto invernadero. La producción mundial de bioetanol 2018 fue de 105.900 millones de litros.

La principal fuente de bioetanol es actualmente el maíz y el trigo. La burlanda o granos de destilería, DDGS - Distillers Dried Grains with Solubles-, es obtenida como subproducto del proceso de molienda seca del maíz para la producción de bioetanol. Está compuesta principalmente por proteínas, aceites, fibras, minerales, vitaminas y agua. Durante el proceso de producción, el almidón del grano de maíz se convierte en etanol usando enzimas y levaduras. Después de separar el etanol en la destilación, el mosto resultante es centrifugado obteniéndose por un lado burlanda húmeda y por otro lado, una fracción líquida llamada destilado de maíz. Alrededor del 30% en peso de la materia prima del grano se convierte en DDGS, que actualmente posee utilidad como alimento para el ganado debido a su alto contenido de proteínas (Avelar, 2010; Randall, 2010).

Sin embargo, el alto contenido de fibra limita su uso para dietas de animales y crías de ganado. Frente a esta situación y con el notable aumento en la producción etanol y en consecuencia, la generación de DDGS durante los últimos años, se ha comenzado a investigar nuevos usos y aplicaciones de éstos para la obtención de combustibles y/o productos químicos de alto valor (Alves, 2011; Tavasoli, 2009).

Una alternativa para el tratamiento y la valorización del DDGS es la pirólisis de los mismos. Este proceso consiste en la degradación térmica en ausencia de oxígeno, proceso que da como resultado una fracción sólida (bio-carbón), una líquida (bio-oil) y una gaseosa (Bridwater, 1996).

Del proceso pirolítico se genera en proporciones variables, de acuerdo a las condiciones de reacción, una fracción sólida compleja compuesta principalmente por carbón, inorgánicos e hidrocarburos, que puede ser empleada como combustible sólido, fertilizante de suelos y como adsorbente. Es posible modificar las características y mejorar las propiedades de este carbón en función de los parámetros empleados en la pirólisis (Apaydin-Varon, 2012). Lei y col. (2011) estudiaron la pirólisis térmica de DDGS mediante microondas y encontraron que la fase líquida obtenida se encontraba compuesta principalmente de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos principalmente de bencenos, fenoles, y naftaleno. Este tipo de compuestos tienen infinidad de usos como intermediarios de Química Fina. Wang y col. (2012) determinaron la composición y variación de la fase líquida obtenida en función de diferentes temperaturas de pirolisis. A bajas temperaturas (~350°C) los principales componentes de la pirolisis térmica de DDGS son algunos ácidos pequeños (como ácido acético), alcoholes (como 1,3-propanodiol), ácidos grasos y ésteres de los ácidos grasos. Cuando la temperatura de pirólisis es de 490°C, el contenido de monosacáridos es particularmente alto, (como levoglucosano). El levoglucosano es intermediario de alto valor utilizado para la síntesis de medicamentos (Liao, 2006). A mayores temperaturas (530°C) el contenido de fenoles, ácidos grasos y ésteres aumentan notablemente. Los ésteres de ácidos grasos pueden usarse como aditivos de combustibles gracias a su propiedad hidrofóbica. Los ácidos grasos pueden convertirse a cortes hidrocarburos dentro del rango de combustibles después de tratamientos de desoxigenación, y éstos también pueden ser utilizados como materia prima para la síntesis de tensioactivos.

El empleo de catalizadores durante la pirólisis permite mejorar las propiedades y composición de la fase líquida. En este sentido, se ha reportado el empleo de catalizadores de alúmina con níquel aplicados en pirolisis catalítica de DDGS para la producción de biocombustibles y/o productos de valor agregado (Liu, 2014). Zhang y col. (2018) emplearon como catalizadores ZSM-5/MCM-41 jerarquizados aumentando significativamente el rendimiento de hidrocarburos en la fase líquida, en relación con la pirolisis térmica. Mihalcik y col. (2011), utilizaron diferentes zeolitas, y corroboraron que la del tipo H-ZSM-5 en su forma protónica mejora el rendimiento de los bio-oils a hidrocarburos aromáticos. Se ha reportado también el empleo de óxidos como catalizadores de pirólisis de DDGS obteniéndose mayor proporción de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, con una gran reducción de ácidos grasos y ésteres (Wang, 2012). También es conocido que temperaturas moderadas entre 450-600°C y períodos cortos de residencia en la reacción favorecen la producción de compuestos líquidos, aumentando el corte del bio-oil (Ates, 2014).

Independientemente de la biomasa que se utilice, la calidad y el rendimiento de los productos obtenidos a partir de la pirólisis es dependiente al tiempo de residencia, el tamaño de partícula, la humedad en la materia prima, el tipo de biomasa, la temperatura, la velocidad de calentamiento, la presión, la velocidad de flujo del gas

portador y el tipo de reactor, entre otras; por lo que la optimización de las condiciones de pirólisis resulta un aspecto importante para la producción de bio-carbón, bio-oil y/o gas de alta calidad como sub-productos. La determinación de los parámetros cinéticos correspondiente a la pirólisis de biomasa nos daría información sobre qué procesos tienen lugar e implicaría el conocimiento del mecanismo de reacción y de su cinética correspondiente (Conesa, 2011).

De lo anteriormente expuesto, se plantea la pirólisis (térmica y catalítica) de los granos de destilería, residuos obtenidos de la producción de bioetanol, para la obtención de bio-oil y/o compuestos de alto valor agregado. En el caso de pirólisis catalítica se emplearán catalizadores heterogéneos modificados con metales de transición y otros obtenidos de acciones colaborativas; planteando que el uso de éstos mejorará la tecnología puramente térmica, minimizando la distribución de productos, permitiendo alcanzar mayor selectividad hacia aquellos de particular interés, además de reducir los tiempos de reacción y las temperaturas del proceso (Lerici, 2013).

Desarrollo

Las reacciones pirolíticas se realizarán en un reactor tubular de cuarzo (Figura 1), compuesto por un tubo de 300 mm de longitud y 9 mm de diámetro interno. Se emplearán partículas de cuarzo para aumentar la transferencia de calor, sobre éstas se depositará el catalizador y la biomasa. El reactor se ubicará dentro de un horno eléctrico conectado a un programador de temperatura. Se empleará N_2 como gas de arrastre y la recolección de productos líquidos y gaseosos se realizará mediante la conexión de la salida del reactor a una trampa para productos líquidos sumergida en un baño refrigerante y otra para productos gaseosos no condensables.

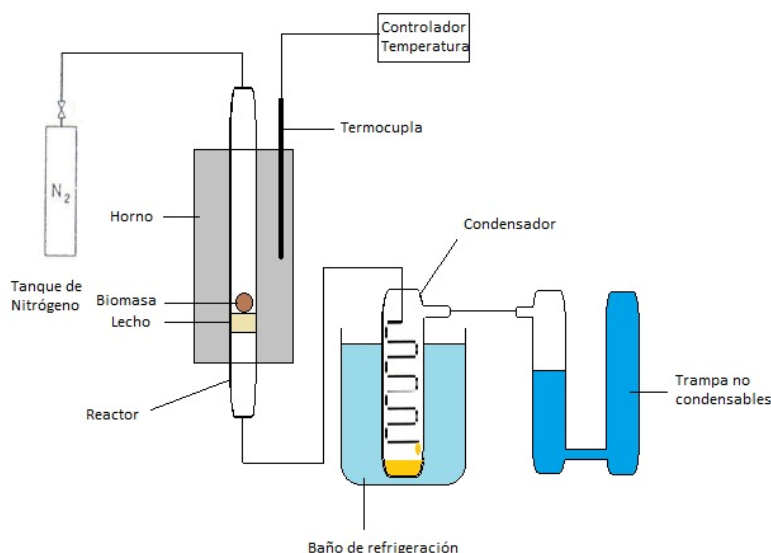


Figura 1: Esquema del sistema de reacción

En cuanto a la actividad catalítica, se sintetizarán materiales mesoporosos del tipo óxido de aluminio (Al_2O_3) con estructura de nanohebras empleando una ruta hidrotérmica. Se evaluarán diferentes variables durante la síntesis: influencia de pH (es clave para evitar que se formen aglomeraciones y lograr la nanoestructura); efecto de las temperaturas (influyen en las características texturales y físico-químicas de los materiales resultantes), formas de calentamiento (tratamientos estáticos o dinámicos); tiempo, entre otras. La zeolita FAU comercial será provista por Sigma-Aldrich. Se incorporarán diferentes funciones activas de metales de transición (Fe, Co, Cu, entre otros) a los soportes sólidos. El dopaje de los mismos se realizará por impregnación vía húmeda a partir de sus sales correspondientes (acetatos, nitratos, cloruros, sulfatos) con la cantidad de metal que se desea incorporar. Se estudiará el grado de incorporación de los cationes controlando: fuente precursora, pH, tiempo, temperaturas, etc. Posteriormente se efectuarán tratamientos térmicos, a los efectos de generar especies activas del tipo iónicas, nanoclusters de óxidos o elementos metálicos sobre las matrices. Además, se emplearán otros materiales catalíticos como estructuras organometálicas (MOF-5 y MIL-101) sintetizadas por otra línea de trabajo dirigida por la Dra. C. Leal Marchena; como así también óxidos mixtos con estructura perovskita sintetizados por el grupo de la Dra. G. Pecchi Sánchez de la Universidad de Concepción-Chile, con quien se trabaja en colaboración.

A los efectos de determinar cristalinidad, estructura, tamaño y morfología de los cristales, tipo de sitios activos, composición elemental, acidez, etc; se propone la caracterización de los materiales por las siguientes técnicas: Absorción Atómica (AA); Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS); Espectroscopia Láser Raman; Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimetría (TGA); Superficie específica por adsorción de nitrógeno a 77K; Microscopía electrónica de barrido (SEM); Desorción térmica de O₂; Reducción Térmica Programada (TPR); Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) por adsorción de moléculas sonda; Difracción de Rayos X (XRD); Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR); Espectroscopia de Reflectancia Difusa UltraVioleta-Visible (UV-Vis-DRS), plasma de acoplamiento inductivo ICP, entre otras.

La pirólisis térmica se realizará evaluando diferentes variables operativas, tales como: tiempo de residencia, tamaño de partícula de la biomasa, humedad en la materia prima, temperatura, velocidad de calentamiento, velocidad de flujo del gas de arrastre, entre otras. Se realizará un adecuado diseño de experiencias, evaluando las diferentes variables a los fines de determinar las condiciones óptimas de trabajo, conjuntamente con el sistema, la biomasa y los materiales catalíticos empleados. Los productos líquidos y gaseosos serán identificados y cuantificados por CG (Perkin Elmer 500) y CG-Masas (equipo disponible en el grupo del Dr. J. Uranga, FCQ-UNC con quien se trabaja en colaboración).

Resultados

En cuanto a los avances experimentales, se ha iniciado con la adecuación de la biomasa provista por la empresa Porta S.A. y caracterización de la misma. Los procesos de adecuación consistieron en una serie de 6 lavados consecutivos con agua destilada, desechando el líquido sobrenadante y conservando los sólidos. Luego se secó a diferentes temperaturas hasta peso constante, y se procedió con la molienda y tamizado. Para la operación de tamizado y separación por tamaño, se utilizaron los tamices de malla (U.S. Standard Sieve) N°8 y N°30, obteniendo 2 rangos de tamaños de partículas.

Para determinar el comportamiento térmico de la biomasa se realizó un análisis termogravimétrico (TGA). Las condiciones del ensayo fueron: en atmósfera inerte con flujo de N₂ de 50ml/min; rampa de calentamiento de 10 °C/min; rango de T°: 25-1000°C. El equipo utilizado fue una termobalanza TA Instruments, modelo Discovery. Se evaluaron dos tipos de muestras con el mismo tamaño de partículas (0,5mm ≤ Ø ≤ 2,5mm): una sin lavar y otra lavada. Los resultados se presentan en la Figura 2.

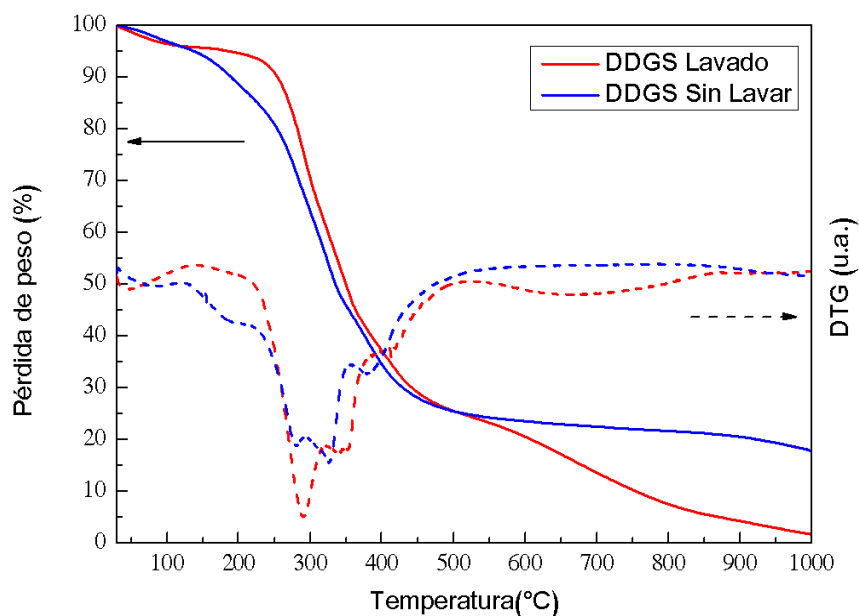


Figura 2: Análisis termogravimétricos de burlanda (DDGS) lavada y sin lavar, con sus respectivas derivadas de la pérdida de masa

La pérdida de masa observada hasta los 100 °C se atribuye al contenido de humedad del material. Está reportado que la hemicelulosa, celulosa y lignina se descomponen a diferentes temperaturas. La primera se descompone a bajas temperaturas, ocurriendo la mayor parte de la misma en el rango de temperaturas entre 220-315 °C. La segunda lo hace en un rango más estrecho, por lo general entre 315-400 °C, mientras que la tercera se descompone en un amplio rango de temperaturas, desde temperatura ambiente hasta 900 °C (Dhyani, 2018).

El pico que se observa en la curva DTG a los 360 °C se debe a la despolimerización de la celulosa coincidiendo con lo observado por otros autores (Widayatano, 2016). La diferencia a temperaturas superiores a los 600°C entre las biomásas (lavada y sin lavar) se debe a la expulsión de metales alcalinos, compuestos clorados y sulfuros que se produce en los sucesivos lavados de la biomasa (Arvelakis, 2002). En el caso de la muestra sin lavar, estas sales producen un mayor porcentaje de cenizas inorgánicas que no se logran eliminar con el incremento de temperatura.

Se realizaron reacciones pirolíticas puramente térmicas evaluando el tamaño de partícula, la temperatura de secado (para eliminar la humedad remanente de los granos) y el tratamiento previo (lavado y sin lavar). En la Tabla 1 se presentan los niveles ensayados de cada una de estas variables:

Temperatura de Secado	Tamaño de partícula	Lavado
70°C	0,5mm ≤ Ø ≤ 2,5mm	SI
80°C	Ø ≤ 0,5mm	NO
105°C		

Tabla 1: Variables y niveles ensayados

Actualmente se están procesando los resultados obtenidos en estas primeras reacciones realizadas.

Conclusiones

De lo anteriormente expuesto, se plantea la valorización de residuos provenientes de la producción de bioetanol para obtener moléculas de mayor valor agregado mediante el proceso de pirolisis térmica y catalítica. Se sintetizarán y emplearán catalizadores heterogéneos del tipo mesoporosos, zeolíticos y otros obtenidos de acciones colaborativas modificados a los fines de evaluar el efecto de las diferentes estructuras tanto en la incorporación de las especies activas (como metales de transición) como en la actividad catalítica. Se plantea que el uso de éstos mejorará las condiciones de reacción, reduciendo la distribución de productos, permitiendo alcanzar mayor selectividad hacia aquellos de particular interés. Se pretende lograr determinar cuales serán las mejores condiciones para la reacción, priorizando el rendimiento del bio-oil.

Referencias

- Alves, J. O., Zhuo, C., Levendis, Y.A., Tenório, J.A.S. (2011). Catalytic conversion of wastes from the bioethanol production into carbon nanomaterials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (3-4), 433-444. doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.001
- Apaydın-Varol, E., Pütün, A.E. (2012). Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 29-36. doi.org/10.1016/j.jaap.2012.07.001
- Arvelakis, S., Koukios, E.G. (2002). Physicochemical upgrading of agroresidues as feedstocks for energy production via thermochemical conversion methods. *Biomass and Bioenergy*, 22, 331-348. doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00056-3
- Ateş, F., Miskolczi, N., Sarıcaoğlu, B. (2015). Pressurized pyrolysis of dried distillers grains with solubles and canola seed press cake in a fixed-bed reactor. *Bioresource Technology*, 177, 149-158. doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.163
- Avelar, E., Jha, R., Beltranena, E., Cervantes, M., Morales, A., Zijlstra, T.R. (2010). The effect of feeding wheat distillers dried grain with solubles on growth performance and nutrient digestibility in weaned pigs. *Animal Feed Science and Technology*, 160(1-2), 73-77. doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2010.06.009
- Bridgwater, A.V. (1999). Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1-2), 3-22. doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00005-4

- Chandrasekaran, A., Ramachandran, S., Subbiah, S. (2018). Modeling, experimental validation and optimization of *Prosopis juliflora* fuelwood pyrolysis in fixed-bed tubular reactor. *Bioresource Technology*, 264, 66-77. doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.013
- Conesa, J.A., Domene, A. (2011). Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions. *Thermochimica Acta*, 523 (1-2), 176-181. doi.org/10.1016/j.tca.2011.05.021
- Dhyani, V., Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129 (B), 695-716. doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035
- Lei, H., Ren, S., Wang, L., Bu, Q., Julson, J., Holladay, J., Ruan, R., (2011). Microwave pyrolysis of distillers dried grain with solubles (DDGS) for biofuel production. *Bioresource Technology*, 102, 6208-6213. doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.050
- Lerici, L., Renzini, M.S., Sedran, U., Pierella L. (2013). Tertiary Recycling of Low-Density Polyethylene by Catalytic Cracking over ZSM-11 and BETA Zeolites Modified with Zn²⁺: Stability Study. *Energy & Fuels*, 27 (4), 2202-2208. DOI: 10.1021/ef302099e
- Liao Y., Wang, S., Ma, X. (2006). Simulation on Process of Levoglucosan Formation during Cellulose Pyrolysis. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 26(2), 1-6. <http://www.cifp.ac.cn/EN/Y2006/V26/I2/1>
- Liu, W., Wang, X., Hu, C., Tong, D., Zhu, L., Li, G. (2014). Catalytic pyrolysis of distillers dried grain with solubles: An attempt towards obtaining value-added products. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 6371-6383. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.208
- Mihalcik, D., Mullen, C., Boateng, A. (2011). Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 224-232. doi.org/10.1016/j.jaap.2011.06.001
- Randall, K.M., Drew, M.D. (2010). Fractionation of wheat distiller's dried grains and solubles using sieving increases digestible nutrient content in rainbow trout. *Animal Feed Science and Technology*, 159 (3-4), 138-142. doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2010.05.011
- Tavasoli, A., Ahangari, M. G., Soni, C., Dalai, K. A. (2009). Production of hydrogen and syngas via gasification of the corn and wheat dry distiller grains (DDGS) in a fixed-bed micro reactor. *Fuel Processing Technology*, 90, 472-482. doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.02.001
- Wang, Z., Ren, P., Lin, W., Song, W. (2012). Composition of the liquid product by pyrolysis of dried distiller's grains with solubles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 242-246. doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.006
- Widayatno, W. B., Guan, G., Rizkiana, J., Yang, J., Hao, X., Tsutsumi, A., Abudula, A. (2016). Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified β -zeolite catalyst with high selectivity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 166-172. doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.006
- Zhang, B., Zhong, Z., Li, T., Xue, Z., Wang, X., Ruan, R. (2018). Biofuel production from distillers dried grains with solubles (DDGS) co-fed with waste agricultural plastic mulching films via microwave-assisted catalytic fast pyrolysis using microwave absorbent and hierarchical ZSM-5/MCM-41 catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 130, 1-7. doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.007