

# Pirólisis térmica de subproductos de la industria del bioetanol de maíz: análisis de condiciones para la optimización del rendimiento del bio-oil

## Thermal pyrolysis of corn bioethanol industry byproducts: parameter conditions analysis for optimization of bio-oil yield

Presentación: 8-9/10/2024

### Doctorando:

**Gastón BIANCO**

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

### Directora:

**Candelaria LEAL MARCHENA**

### Codirectora:

**Liliana PIERELLA**

## Resumen

La pirólisis es una tecnología versátil que contribuye a minimizar los riesgos de calentamiento global y cuando es aplicada a residuos agroindustriales puede desarrollar fuentes de energía alternativas. En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos de la pirólisis térmica del subproducto de la industria del bioetanol de maíz, conocida como "burlanda" y un ajuste de variables experimentales utilizando un sistema de reactor a escala de laboratorio para optimizar el rendimiento del bio-oil. Los resultados muestran que el rendimiento de bio-oil fue máximo a una temperatura de reacción de 550°C, con un caudal de 50 ml min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> y un tiempo de reacción de 10 minutos. Se demostró que el tamaño de partícula pequeño y las temperaturas de secado más altas mejoran la producción de líquido. Se espera que la pirólisis térmica del subproducto de la industria del bioetanol de maíz sea un proceso útil para obtener productos químicos o moléculas de mayor valor agregado.

Palabras clave: Biomasa, burlanda, Pirólisis, bio-oil

## Abstract

Pyrolysis is a versatile technology that contribute to minimize global warming risks and applied to agro industrial residues can develop alternative energy sources. The results of the thermal pyrolysis of corn bioethanol industry byproducts, Dried Distilled Grains with Solubles and a parameter conditioning were studied using a laboratory scale reactor system in order to optimize the bio-oil yield. The results show that the bio-oil yield was the largest at 550°C temperature reaction, with a flow rate of 50ml min<sup>-1</sup> of N<sub>2</sub> and 10 minutes. It was showed that small particle size and higher drying temperatures enhance the production of bio-oil. Thermal pyrolysis of corn bioethanol industry byproducts is expected to be a useful process to obtain high value chemicals.

Keywords: Biomass, DDGS, Pyrolysis, Bio-oil

## Introducción

Actualmente se están desarrollando numerosas investigaciones que utilizan los recursos renovables como la biomasa para sustituir los combustibles fósiles. Sus limitadas emisiones de CO<sub>2</sub>, su amplia disponibilidad y su bajo costo la convierten en una prometedora vía de adaptación al cambio climático y contribuyen al desarrollo de una forma de producir energía más limpia, asequible y sostenible (Hoang, 2021).

Los residuos lignocelulósicos provenientes de la producción de bioetanol son abundantes en América del Sur y en Argentina, donde se produjeron alrededor de 1.158.800 m<sup>3</sup> de etanol en 2022 (Datos Energía - Estadísticas de biodiesel y bioetanol, 2022). Los principales subproductos de la producción de etanol de maíz molido en seco son los granos de destilería secos, los granos de destilería secos con soluble o "burlanda", y la "vinaza" o almíbar de destilería condensado. Estos subproductos contienen abundantes proteínas, aceites, almidones y carbohidratos estructurales de pectina, lignina, celulosa y hemicelulosa. Debido a su alto contenido de proteínas, nutrientes, vitaminas, azúcares y fibra digestible la burlanda es utilizada como alimento valioso para el ganado; sin embargo, su alto contenido de fibra limita su uso en dietas para ganado. La producción de etanol viene en incremento en los últimos años y su uso como combustible líquido renovable ha llevado a una producción masiva de burlanda, lo que respalda aún más la necesidad de encontrar rutas alternativas para valorización.

La pirólisis es una tecnología versátil para convertir biomasa en tres fases diferentes: bio-oil, bio-carbón y bio-gas. Estas fracciones tienen potencial para ser utilizadas como biocombustibles y/o a partir del bio-oil obtener químicos de valor agregado (Branca, 2021). La pirólisis térmica se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, a temperaturas entre 350 y 600 °C con una alta velocidad de calentamiento que permite el craqueo de productos primarios de la biomasa en moléculas más pequeñas con la formación limitada de gas permanente (Chen, 2019).

Los principales componentes de la biomasa: lignina, celulosa y hemicelulosa pueden producir diferentes compuestos mediante pirólisis, según la descomposición de sus moléculas, la temperatura y el tiempo de residencia dentro del reactor (Ansari, 2021). Los mecanismos de reacción son la depolimerización, deshidratación y desoxigenación seguida de descarboxilación y oligomerización. La distribución del producto depende de las condiciones que se realicen durante el proceso de degradación térmica, y podría incluir mezclas de moléculas tales como furanos, fenoles, ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, azúcares e hidrocarburos (alifáticos y aromáticos) (Grams, 2023).

La temperatura es una variable crítica a la hora de analizar la distribución de productos. Según otros autores (Wang, 2012) a bajas temperaturas (~350 °C) los principales componentes de la pirólisis térmica de la burlanda son algunos ácidos pequeños (como el ácido acético), alcoholes (como el 1,3-propanodiol), ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. Cuando la temperatura de pirólisis es de 490°C, el contenido de monosacáridos es particularmente alto (como el levoglucosano). El levoglucosano es un intermedio de alto valor utilizado para la síntesis de fármacos (Chen, 2019). A temperaturas más altas (530°C) el contenido de fenoles, ácidos grasos y ésteres aumenta significativamente. Los ésteres de ácidos grasos se pueden utilizar como aditivos para combustibles debido a su propiedad hidrófoba. Los rendimientos del bio-oil también dependen del tiempo de residencia en el reactor, el caudal del gas portador, el rango de tamaño de las partículas, la composición química y el tratamiento de la biomasa. Estos parámetros son determinantes para obtener una alta conversión a líquidos.

El objetivo de este estudio es determinar las condiciones óptimas sobre la pirólisis térmica de con el fin de obtener el máximo rendimiento de bio-oil. A su vez se pretende analizar la influencia de las variables operativas de proceso, como son el caudal del gas portador, la temperatura de reacción, el tratamiento de la biomasa sobre los productos líquidos resultantes.

## Desarrollo

Los granos de destilería fueron proporcionados por Porta Hnos. S.A. empresa ubicada en Córdoba, Argentina. Antes de los ensayos de pirólisis, la muestra de burlanda se lavó con agua destilada varias veces, se secó a diferentes temperaturas en un horno estático, se molió y tamizó para obtener diferentes fracciones de tamaño de partícula. Los tamaños de partículas obtenidos fueron: 0,5 mm > Diámetro y 0,5 mm < Diámetro < 2,5 mm, denominados (P) y (G), respectivamente (Figura 1). También se evaluaron las temperaturas de secado: 70°C, 80°C y 105°C, durante 24h.

Se realizaron el análisis proximal y de composición para la biomasa. Todos los valores de los resultados de estos análisis se presentan en base seca. Para determinar los contenidos de C, H y N de la biomasa, se utilizó un equipo de análisis elemental marca Exeter modelo CE 440, calibrado con el patrón acetanilida. El contenido de oxígeno se calculó restando todas las fracciones de los demás elementos de la ecuación 1. El poder calorífico superior (HHV) se calculó a partir de los valores de C, H y N de acuerdo con el modelo empleado para la predicción de los poderes caloríficos del combustible de biomasa a partir de la composición elemental (Ecuación 1) (Friedl, 2005).

$$HHV = \frac{(3.55C^2 - 232C - 2230H + 51.2C \times H + 131N + 20600)}{1000} \quad (1)$$



Figura 1: Burlanda lavada y secada a 80°C, tamizada en diferentes tamaños de partícula: (P) a la izquierda, (G) a la derecha.

Las mediciones gravimétricas de fibra de detergente neutro (FDN), fibra de detergente ácido (FDA) y lignina de detergente ácido (LFA) se determinaron utilizando versiones refinadas de los métodos de Van Soest (1963). El contenido de cenizas se determinó en las muestras después de calentarlas a 600 °C en un horno de mufla durante al menos 4 h. La concentración de hemicelulosa y celulosa se calculó de acuerdo con las ecuaciones (2) y (3), respectivamente.

$$\%Hemicelulosa = \%FDN - \%FDA \quad (2)$$

$$\%Celulosa = \%FDA - \%LFA \quad (3)$$

Las reacciones de pirólisis se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de lecho fijo (23mm de diámetro interior, 290mm de longitud) tal como se detalló la anterior publicación de esta editorial (Bianco, 2022). Se emplearon partículas de cuarzo molido (1,18-2,36 mm ASTM - 11/95) para aumentar la transferencia de calor. En todos los casos se empleó 1 g de muestra de biomasa. El reactor se colocó en un horno eléctrico y la temperatura fue monitoreada con un controlador de temperatura PID, con termocupla tipo K. Se utilizó nitrógeno como gas de arrastre y se controló el caudal mediante un medidor de flujo másico EI-Flow Base, Bronkhorst. Previo a las reacciones, se utilizó nitrógeno para purgar el oxígeno del reactor, con el fin de garantizar una atmósfera inerte y evitar reacciones de combustión. Los productos condensables se atraparon en un sistema de condensador de serpentín a -10 °C. Todas las experiencias se repitieron por triplicado y se informan los valores promedio. Los rendimientos de bio-oil, bio-carbón y bio-gas (ecuaciones 4, 5 y 6) se determinaron mediante la diferencia de masa del condensador, el residuo de bio-sólidos y mediante un balance de masa general, respectivamente.

$$Y_{bio-oil}(pp. \%) = \frac{W_{bio-oil}}{W_{biomasa}} * 100 \quad (4)$$

$$Y_{bio-carbón}(pp. \%) = \frac{W_{bio-carbón}}{W_{biomasa}} * 100 \quad (5)$$

$$Y_{bio-gas}(pp. \%) = 100\% - Y_{bio-oil}(pp. \%) - Y_{bio-carbón}(pp. \%) \quad (6)$$

## Resultados

Los análisis proximales y la composición bioquímica de la burlanda se presentan en la Tabla 1. Los porcentajes en de peso (p/p%) de C, H y N obtenidos resultaron similares a otros reportes de la misma biomasa (Gudka, 2012).

El contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina se obtuvieron mediante el cálculo de FDA/FDN/LFA (Tabla 1) y los valores también son comparables a los informados por otros autores sobre la base seca de burlanda (Mullen, 2010). La elevada cantidad de hemicelulosa es un valor esperable ya que, en el proceso de fermentación del bioetanol, este componente es más difícil de fermentar que la celulosa. La masa restante incluye las proteínas crudas, lípidos y carbohidratos no fibrosos que resultan en un 30,26%.

Análisis	Contenido Burlanda (p/p %)
C	50.41
H	6.91
N	6.07
O <sup>a</sup>	35.11
Humedad	4.49
Materia volátil	77.84
Carbono fijo	15.32
Cenizas	2.35
HHV (MJ/kg) <sup>b</sup>	21.15
Hemicelulosa	45.63
Celulosa	16.73
Lignina	5.03

Tabla 1: Análisis proximal, de composición y bio-químico de la burlanda

<sup>a</sup> Calculado por diferencia.

<sup>b</sup> Calculado de acuerdo a la Ecuación (1).

La influencia del tamaño de partícula y la temperatura de secado de la biomasa fue estudiada en relación al rendimiento del bio-oil, y los resultados se presentan en la Figura 2.A. Se encontró que a partículas más pequeñas resulta un mayor rendimiento de bio-oil, independientemente de la temperatura de secado. Esto se explica debido a que un tamaño de partícula más pequeño proporciona una mayor área superficial y propicia un calentamiento uniforme (Akhtar & Saidina Amin, 2012). No hubo diferencias significativas en el rendimiento del bio-oil entre el secado a 105°C y 80°C, pero sí una disminución notable a 70°C debido a la mayor retención de humedad. Por lo tanto, se selecciona el tamaño de partícula pequeño y una temperatura de secado de 80°C para los posteriores análisis.

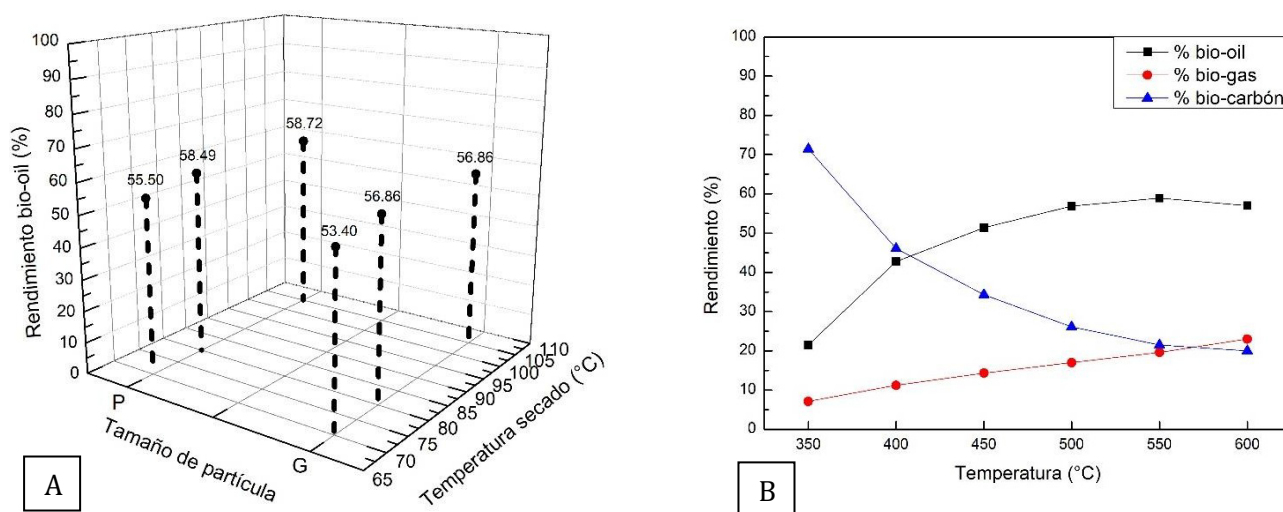


Figura 2. A. Rendimiento (pp. %) de bio-oil vs. Temperatura de secado y tamaño de partícula. B) Rendimiento (pp.%) de los productos de la pirólisis térmica a diferentes temperaturas.

Se estudió también la influencia de la temperatura de pirólisis (de 350°C a 600°C) en los rendimientos de las tres fracciones obtenidas. De acuerdo con otros autores (Liu, 2014), la temperatura es una variable crítica cuando se desea una alta tasa de bio-oil. En la Figura 2.B se puede observar que un incremento de la temperatura genera un mayor rendimiento de líquidos, alcanzando un máximo a 550°C (59.25%). Al seguir incrementando la temperatura, el rendimiento de la fracción líquida decae (56.93%). Las altas temperaturas proporcionan más energía disponible para la ruptura de los enlaces orgánicos, promoviendo así las reacciones de devolatilización de la biomasa, lo que causa un aumento en los rendimientos de bio-oil y una reducción en el rendimiento de sólidos (Xu, 2011). Cuando la temperatura excede los 550°C, se vuelve dominante un sobre-crackeo térmico de compuestos volátiles en moléculas incondensables de bajo peso molecular; este fenómeno causa una disminución de la fracción de bio-oil y, por lo tanto, un aumento en la fracción de gas. La fracción gaseosa aumenta a medida que la temperatura se eleva de 350°C a 600°C, como se mencionó anteriormente.

A continuación, se investigó la influencia de otros dos parámetros en la pirólisis térmica de burlanda: el flujo de N<sub>2</sub> (20 ml min<sup>-1</sup> y 50 ml min<sup>-1</sup>) y el tiempo de reacción (10 min y 15 min). Además, se analizó la combinación de parámetros con las dos temperaturas que presentaron el mejor rendimiento de bio-oil (500°C y 550°C) en un análisis factorial de tres variables a dos niveles cada una, detallado en la Tabla 2.

Tratamiento	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Flujo N <sub>2</sub> [ml/min <sup>-1</sup> ]
I	500	10	20
II	500	10	50
III	500	15	20
IV	500	15	50
V	550	10	20
VI	550	10	50
VII	550	15	20
VIII	550	15	50

Tabla 2. Combinación de parámetros a evaluar en diferentes tratamientos sobre la pirólisis de burlanda.

La Figura 3 presenta los rendimientos de bio-oil, bio-carbón y bio-gas cuando se ensayaron las combinaciones de tratamientos planteadas. Se observan diferencias en los rendimientos de cada una de las fases resultado de las variaciones en el flujo de N<sub>2</sub>. Es bien sabido que el flujo de gases portadores, junto con el tiempo de reacción, influye en el tiempo de residencia en el reactor y en la descomposición de las moléculas y, por lo tanto, en el rendimiento de las diferentes fases (Zhang, 2009). El mayor rendimiento de bio-oil (60.80%) se obtuvo a 550°C, 10 minutos y 50 ml min<sup>-1</sup> de flujo de N<sub>2</sub> (Tratamiento VI).

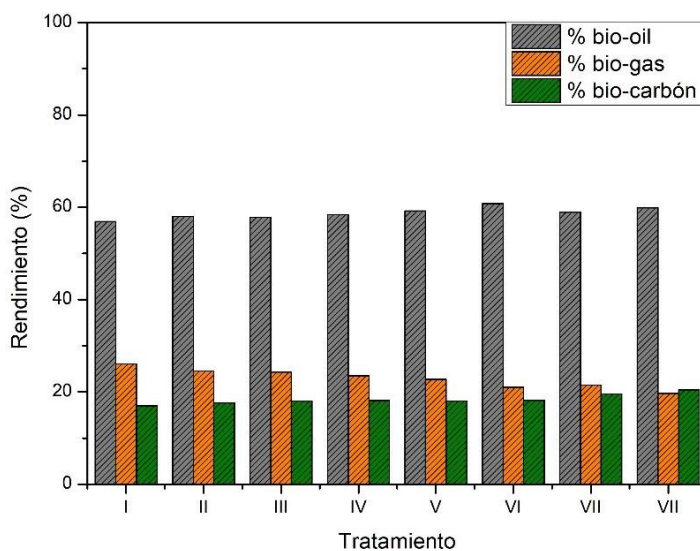


Figura 3. Rendimientos del bio-oil, bio-gas y bio-carbón para cada uno de los tratamientos.

El tiempo de residencia en una reacción pirólítica es un parámetro que influye en los rendimientos de las fracciones obtenidas. En condiciones de pirólisis, los vapores son susceptibles de craqueo secundario, repolimerización y recondensación, lo que lleva a la descomposición y coque de los alquitranes; por lo tanto, son preferibles tiempos de residencia bajos. Como se puede ver en la Tabla 2, al analizar Tratamiento I vs. Tratamiento III (y las comparaciones correspondientes) en un tiempo corto de residencia se reducen las reacciones secundarias ocurren y como consecuencia, se obtiene un rendimiento relativamente bajo de líquidos. Por otro lado, cuando se incrementa el tiempo de residencia el rendimiento de sólidos disminuye, y la fase líquida y los volátiles incrementan.

Se observa una última interesante tendencia: con el aumento del tiempo de residencia junto con el flujo de N<sub>2</sub>, el rendimiento de sólidos disminuye; esto podría atribuirse principalmente a la conversión de biomasa debido a las reacciones primarias de pirólisis. Las reacciones de descomposición secundaria pueden considerarse insignificantes en comparación con las reacciones de conversión primaria de la biomasa (Akhtar & Saidina



## Conclusiones

En el presente estudio se realizó un análisis de las variables en la reacción de pirólisis, como así también del acondicionamiento de la biomasa para optimizar la fase líquida resultante producida a partir de la pirólisis térmica de subproductos de la industria del bioetanol de maíz. El mayor rendimiento de bio-oil se logró a una temperatura de 550°C, con un tiempo de 10 minutos, 50 ml min<sup>-1</sup> de flujo de N<sub>2</sub>, con partículas pequeñas (P) y una temperatura de secado de la biomasa de 80°C. Se verificó la importancia e influencia de las condiciones de reacción y las variables de la biomasa en la pirólisis térmica sobre los rendimientos obtenidos de las diferentes fases.

## Referencias

- Akhtar, J., & Saidina Amin, N. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 16, Número 7, pp. 5101–5109).  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>
- Ansari, K. B., Kamal, B., Beg, S., Wakeel Khan, M. A., Khan, M. S., Al Mesfer, M. K., & Danish, M. (2021). Recent developments in investigating reaction chemistry and transport effects in biomass fast pyrolysis: A review. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 150). Elsevier Ltd.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111454>
- Bianco, G., Leal Marchena, C., & Pierella, L. (2022). Valorización de granos de destilería para su aprovechamiento a moléculas de mayor valor agregado. *AJEA*, 15. <https://doi.org/10.33414/ajea.1098.2022>
- Branca, C., & Di Blasi, C. (2021). Thermal devolatilization kinetics of dry distiller's grains with solubles (Ddgs). *Processes*, 9(11). <https://doi.org/10.3390/pr9111907>
- Chen, X., Che, Q., Li, S., Liu, Z., Yang, H., Chen, Y., Wang, X., Shao, J., & Chen, H. (2019). Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. En *Fuel Processing Technology* (Vol. 196). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180>
- Datos Energía - Estadísticas de biodiesel y bioetanol. (2022). <http://datos.energia.gob.ar/dataset/estadisticas-de-biodiesel-y-bioetanol>
- Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., & Varmuza, K. (2005). Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Analytica Chimica Acta*, 544(1-2 SPEC. ISS.), 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.041>
- Grams, J., Jankowska, A., & Goscianska, J. (2023). Advances in design of heterogeneous catalysts for pyrolysis of lignocellulosic biomass and bio-oil upgrading. En *Microporous and Mesoporous Materials* (Vol. 362). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112761>
- Gudka, B., Darvell, L. I., Jones, J. M., Williams, A., Kilgallon, P. J., Simms, N. J., & Laryea-Goldsmith, R. (2012). Fuel characteristics of wheat-based Dried Distillers Grains and Solubles (DDGS) for thermal conversion in power plants. *Fuel Processing Technology*, 94(1), 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.019>
- Hoang, A. T., Ong, H. C., Fattah, I. M. R., Chong, C. T., Cheng, C. K., Sakthivel, R., & Ok, Y. S. (2021). Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. En *Fuel Processing Technology* (Vol. 223). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106997>
- Liu, W. W., Wang, X. P., Hu, C. W., Tong, D. M., Zhu, L. F., & Li, G. Y. (2014). Catalytic pyrolysis of distillers dried grain with solubles: An attempt towards obtaining value-added products. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(12), 6371–6383. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.208>
- Mullen, C. A., Boateng, A. A., Hicks, K. B., Goldberg, N. M., & Moreau, R. A. (2010). Analysis and comparison of bio-oil produced by fast pyrolysis from three barley biomass/byproduct streams. *Energy and Fuels*, 24(1), 699–706. <https://doi.org/10.1021/ef900912s>
- P. J. Van Soest. (1963). Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin. *Journal of Association of Official Agricultural Chemists*, 46(5), 829–835. <https://doi.org/10.1093/jaoac/73.4.491>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.006>
- Xu, R., Ferrante, L., Hall, K., Briens, C., & Berruti, F. (2011). Thermal self-sustainability of biochar production by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 55–66. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.001>
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H., & Xiao, G. (2009). Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, 100(3), 1428–1434. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.031>