



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



TRABAJO DE TESIS PRESENTADO PARA OBTENER EL
GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA:

**LICUEFACCIÓN HIDROTÉRMICA DE
MADERA DE EUCALIPTO Y PINO PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES**

Autor:
M. Sc. CARMINA REYES PLASCENCIA

FACULTAD DE QUÍMICA

ÁREA DE FISCOQUÍMICA

INSTITUTO POLO TECNOLÓGICO DE PANDO

ÁREA DE ENERGÍAS RENOVABLES

Montevideo, Uruguay
Marzo 2020



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



Trabajo presentado al Programa de Psgrado de PEDECIBA y Facultad de Química de la Universidad de la República, como parte de los requisitos para obtener el título de Doctor en Química

LICUEFACCIÓN HIDROTÉRMICA DE MADERA DE EUCALIPTO Y PINO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

Autor:

M. Sc. CARMINA REYES PLASCENCIA

Director de Tesis:

Prof. NESTOR TANCREDI

Tribunal evaluador:

Dr. JORGE CASTIGLIONI

Ing. Quím. NIKOLAI GUCHIN

Dr. IVÁN JACHMANIÁN

PEDECIBA Química
FACULTAD DE QUÍMICA - ÁREA DE FISCOQUÍMICA
IPTP - ÁREA DE ENERGÍAS RENOVABLES

Montevideo, Uruguay
Marzo 2020

Resumen

El uso desmedido de fuentes de energía fósiles ha provocado desbalances en la composición atmosférica lo que ha causado un efecto invernadero alterando la temperatura del planeta. Esta problemática ambiental, sumada al esperado incremento del precio de los combustibles fósiles en el futuro próximo, plantea la necesidad de explorar nuevas fuentes de energía y por consiguiente desarrollar las tecnologías adecuadas para su producción.

Una alternativa para la producción de energía y combustibles es la biomasa. Sin embargo, suele tener un alto contenido de humedad y de grupos oxigenados en su estructura química, lo que hace que su poder calorífico sea inferior al de los combustibles fósiles y su estabilidad temporal escasa.

El uso de tratamientos termoquímicos o biológicos permite transformar la biomasa en biocombustibles con mayor poder calorífico inferior (PCI), mayor estabilidad temporal y en algunos casos adecuarlos a los sistemas existentes utilizados para combustibles fósiles.

Uno de los tratamientos termoquímicos utilizados es el procesamiento hidrotérmico. En especial, la licuefacción hidrotérmica (LHT) es un proceso termoquímico que consiste en someter la biomasa a temperaturas entre 250-400 °C y alta presión (10-25 MPa) durante tiempos de residencia cortos (0-60 min) en medio acuoso [1] produciendo biocombustibles sólidos, líquidos y gaseosos, conocidos como hydrochar, biocrudo y gas, respectivamente y una solución acuosa rica en compuestos orgánicos disueltos. Al ser un proceso en medio acuoso permite el uso de biomasa húmeda sin necesidad de una operación previa de secado evitando con esto pérdidas energéticas.

Por otro lado, la biomasa a utilizar para fabricación de biocombustibles debe ser abundante y cercana al lugar de transformación para evitar altos costes de transporte. En el caso de Uruguay se estima una producción de residuos lignocelulósicos de 2.2 a 2.8 millones de m³ por año (1.5 a 2 millones de toneladas por año) [2] siendo el eucalipto y el pino las maderas más producidas. Es por esta disponibilidad de biomasa que se decidió estudiar la producción de biocombustibles mediante LHT utilizando estas dos maderas.

En este trabajo se estudió el efecto de las condiciones de reacción en la distribución de los productos de la LHT de madera de pino y eucalipto, así como la influencia de dichas condiciones sobre el PCI de los productos. Para ello se estudió el efecto del tiempo de residencia, la temperatura, la relación solución acuosa:biomasa y el uso de carbonato de potasio y bicarbonato de potasio como catalizadores, así como un análisis de la factibilidad energética del proceso.

Se determinó que los parámetros de reacción influyen en la distribución de productos, siendo los de mayor influencia la relación solución:biomasa a la cual se trabaja y el uso de los catalizadores. Se obtuvieron biocrudos e hydrochar con mayor PCI que la biomasa de partida debido a la disminución del contenido de oxígeno en el material.

Abstract

The excessive use of fossil fuels has caused unbalance in atmosphere composition that has produced a greenhouse effect altering the earth temperature. This environmental problematic, added to the expected increase of fossil fuels cost in the near future, pose the need of exploring new energy sources and therefore to develop adequate technologies to produce it.

An alternative to produce energy and fuel is biomass use. However, it has high moisture content and high oxygen groups in its chemical structure, which makes its heating value lower than the fossil fuels one and shorten its temporal stability.

Thermochemical or biological treatments allow to transform biomass into biofuels with high heating value, higher temporal stability and in some cases they may produce biofuels able to be used in existent fossil fuels systems.

Hydrothermal processes are a kind of thermochemical treatments used currently. Particularly, Hydrothermal liquefaction (HTL) is a thermochemical process which consist in submitting the biomass to temperatures 250-400 °C and high pressure (10-25 MPa) for short times (0-60 min) in aqueous media [1] producing solid, liquid and gas biofuels, known as hydrochar, biocrude, gas and aqueous solution rich in dissolved organic compounds. Because it is a process in aqueous media allows the use of wet biomass without the previous drying operation avoiding then energy losses.

On the other hand, the biomass to be used to produce biofuels must be abundant and nearby to transformation place to avoid high transportation costs. In the case of Uruguay, it is estimated a lignocellulosic residue product of 2.2 to 2.8 millions m³ per year (1.5 to 2 million tons per year) [2] being the eucalyptus and pine the most produced woods. This biomass availability was determinant for choosing these wood materials to perform the present HTL study.

In this work, the effect of reaction conditions on product distribution of eucalyptus and pine HTL was studied, as well as the influence of those con-

ditions on the properties of the LHV products. For this reason, the resident time, temperature, aqueous solution:biomass ratio and the use of potassium carbonate and potassium bicarbonate as catalysts was studied. An analysis of energetic feasibility of the process was also carry out.

It was concluded that the reaction parameters affect the product distribution, being the solution:biomass ratio and catalyst use those of greatest influence. It was obtained biocrudes and hydrochars with higher low heating value than raw biomass due to oxygen content decrease.

Agradecimientos

A las personas e instituciones que apoyaron de alguna u otra forma la realización de esta tesis:

A **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, México por otorgarme la beca de doctorado en el exterior lo que me permitió realizar este trabajo.

A **PEDECIBA Y PEDECIBA Química** por el apoyo económico con la alícuota estudiantil que me permitió asistir a diversos congresos y adquirir algunos materiales de laboratorio para este trabajo.

A **ANCAP** empresa que financió este proyecto y gracias a la cual fue posible adquirir el reactor utilizado en este trabajo.

A **CSIC** por el apoyo económico para presentar este trabajo en el 10th World Congress of Chemical Engineering, uno de los eventos de Ingeniería Química más importantes a nivel mundial.

Departamento Estrella Campos y al Área de Física del DETE-MA por los análisis realizados.

A la **Facultad de Química de la Universidad de la República** por acogerme en esta casa de estudios para realizar mi doctorado.

Al **IPTP** por brindarme un espacio donde realizar este trabajo de doctorado. Muy especialmente a los compañeros y personal del IPTP por generar un ambiente agradable para trabajar.

A el **Dr. Iván Jachmanián**, el **Dr. Jorge Castiglioni** y el **Ing. Quím. Nikolai Guchin** por aceptar formar parte del Tribunal de defensa de esta tesis.

Al **Área de Fisicoquímica** y a cada uno de sus integrantes por acogerme desde el primer día, por sus enseñanzas, su orientación, su apoyo y

su amistad a lo largo de todo el doctorado.

Al **Profesor Nestor Tancredi** darme la oportunidad de realizar este doctorado, por su orientación, por darme la oportunidad de implicarme en diferentes proyectos y confiar en mi para llevarlos a cabo, por todo el aprendizaje que he tenido a lo largo de estos años.

A mi **familia** y a todos **mis amigos** que desde diversos puntos del planeta han creído en mi y me han apoyado siempre.

A mi pareja **Jorge Borges** que durante los últimos años de este doctorado ha estado siempre ahí codo a codo apoyándome continuamente.

A **Hugo Reyes Garcia** y **María Obdulia Plascencia Plascencia**, mis padres, por permitir hacerme cualquier pregunta y ayudarme a encontrar su respuesta, por estimular mi interés por la ciencia que no culmina con este trabajo. Gracias por apoyarme en cada decisión que tomo, porque tengo la certeza que están y estarán siempre ahí para apoyarme y por que gracias a ellos soy la persona que ahora soy.

Índice general

I Producción de Energía y Licuefacción Hidrotérmica	21
1. Introducción	23
2. Biocombustibles	27
2.1. Métodos termoquímicos	29
2.1.1. Combustión	30
2.1.2. Gasificación	32
2.1.3. Torrefacción	34
2.1.4. Pirólisis	35
2.1.5. Métodos Hidrotérmicos	39
2.1.6. Propiedades del agua en el punto crítico	42
2.2. Licuefacción Hidrotérmica	45
2.2.1. Historia	47
2.2.2. Comparación Pirólisis vs LHT	50
3. LHT de materiales lignocelulósicos	55
3.1. Materiales lignocelulósicos	55
3.1.1. Celulosa	58
3.1.2. Hemicelulosa	59
3.1.3. Lignina	60
3.2. Mecanismos de reacción de la LHT	62
3.2.1. Mecanismos de reacción de los constituyentes de la biomasa	63
3.2.2. Mecanismos de reacción para la formación de los productos	71
3.3. Condiciones de reacción en la LHT	73
3.3.1. Biomasa	74
3.3.2. Temperatura	77
3.3.3. Presión	81
3.3.4. Tiempo de reacción o de retención	82
3.3.5. Velocidad de calentamiento	83
3.3.6. Relación Solución:Biomasa	84
3.3.7. Uso de catalizadores	85

4. Madera de Pino y Eucalipto en Uruguay	93
II Licuefacción Hidrotérmica de Biomasa Lignocelulósica	99
5. Definición del Proyecto	101
5.1. Hipótesis y Objetivos de investigación	102
6. Metodología	105
6.1. Materia prima	105
6.1.1. Caracterización de la madera	106
6.2. Proceso de LHT	107
6.2.1. Diseño experimental	107
6.2.2. Descripción del equipo de reacción	110
6.2.3. Proceso de LHT	111
6.2.4. Separación de productos	112
6.2.5. Cálculo de rendimientos	114
6.2.6. Caracterización de productos	115
6.2.7. Determinación de la energía recuperada	117
7. Caracterización de la materia prima	119
8. Resultados de la LHT de Eucalipto	123
8.1. Agua como medio de reacción	123
8.2. Carbonato de potasio	136
8.3. Bicarbonato de potasio	148
8.4. Conclusiones de LHT de eucalipto	165
9. Resultados de la LHT de Pino	171
9.1. Agua como medio de reacción	171
9.2. Carbonato de potasio	181
9.3. Bicarbonato de potasio	192
9.4. Conclusiones de LHT de pino	202
10. Rendimientos Energéticos	209
11. Conclusiones y Perspectivas Futuras	215

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	11
III Anexo I. Protocolo para ensayos de LHT	221
IV Anexo II. Comparación de poder calorífico inferior	225
V Anexo III. Resultados del Eucalipto	229
VI Anexo IV. Resultados del Pino	235
VII Anexo V. Publicaciones y Congresos durante el Doctorado	241

Índice de figuras

1.1. Consumo energético por combustible.	23
1.2. Consumo mundial de energía en cuatrillones de BTU.	24
2.1. Métodos de producción de biocombustibles	29
2.2. Procesos homólogos secos y húmedos.	31
2.3. Etapas de la combustión	32
2.4. Rendimiento de los productos de procesos termoquímicos. . .	37
2.5. Temperatura y tiempo de reacción de los procesos hidrotér- micos.	40
2.6. Cambios de la densidad, constante dielectrica y constante de disociación del agua en función de la temperatura.	42
2.7. Propiedades del agua como solvente en condiciones cercanas al punto crítico.	43
2.8. Efecto de la temperatura en la constante de disociación del agua a 25MPa.	45
2.9. Publicaciones sobre Métodos Hidrotérmicos.	50
2.10. Productos de los procesos de Pirólisis Rápida o Licuefacción Hidrotérmica	51
3.1. Relación Celulosa, Hemicelulosa y Lignina en diferentes cuer- pos vegetales.	56
3.2. Pared celular y su composición.	57
3.3. Estructura de la celulosa	58
3.4. Estructura de la hemicelulosa y sus monómeros	60
3.5. Estructura del monómero de lignina.	60
3.6. Estructura de la lignina y sus monómeros	61
3.7. Licuefacción hidrotérmica (LHT) de la hemicelulosa.	64
3.8. Degradación de la celulosa	65
3.9. Mecanismos de reacción de la lignina.	67
3.10. Productos de la lignina.	68
3.11. Mecanismos de reacción mediante radicales libres.	70
3.12. Producción de gas, biocrudo e hydrochar mediante LHT.	71
3.13. Composición del gas en función de la temperatura.	79

3.14. Rendimiento de biocrudo en función de la temperatura. . . .	80
3.15. Rendimiento de biocrudo en función del tiempo de reacción. . .	82
6.1. Equipo de reacción para LHT.	110
6.2. Esquema del reactor para LHT.	111
6.3. Esquema de reuperación de gas despues de la LHT.	112
6.4. Esquema de separación de los productos de LHT.	113
7.1. ATG madera de Eucalipto.	119
7.2. ATG madera de Pino.	120
7.3. Diagrama Van Krevelen para distintas biomاسas.	122
8.1. Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando agua como medio de reacción.	124
8.2. Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción. . .	125
8.3. Composición de la fase gaseosa utilizando agua como medio de reacción.	126
8.4. Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción. . .	127
8.5. Van Krevelen de biocrudos utilizando agua como medio de reacción.	128
8.6. PCI de biocrudos obtenidos utilizando como medio agua. . .	129
8.7. Muestras de biocrudo.	130
8.8. Rendimiento del hydrochar en función de la relación solu- ción:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción.	130
8.9. Humedad del hydrochar producido utilizando como medio agua.131	
8.10. Cenizas del hydrochar producido utilizando como medio agua. 132	
8.11. Van Krevelen de hydrochar utilizando agua como medio de reacción.	133
8.12. Muestras de hydrochar utilizando como medio agua.	134
8.13. PCI de hydrochar obtenidos utilizando como medio agua. . .	135
8.14. Distribución de productos de LHT en agua.	135
8.15. Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	136
8.16. Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como me- dio de reacción.	137
8.17. Composición de la fase gaseosa utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	138
8.18. Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como me- dio de reacción.	139

8.19. Van Krevelen de biocrudos utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	141
8.20. PCI de biocrudos obtenidos utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.	142
8.21. Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	142
8.22. Humedad del hydrochar producido utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.	144
8.23. Cenizas del hydrochar producido utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.	144
8.24. Van Krevelen de hydrochar utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	146
8.25. Muestras de hydrochar utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.	146
8.26. Muestras de hydrochar utilizando relación solución biomasa 6:1.	147
8.27. PCI de hydrochar obtenidos utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.	147
8.28. Distribución de productos de LHT utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M	148
8.29. Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	149
8.30. Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	149
8.31. Composición de la fase gaseosa utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	150
8.32. Análisis ATG en atmósfera de nitrógeno del K_2CO_3	152
8.33. Análisis ATG en atmósfera de nitrógeno del $KHCO_3$	153
8.34. Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	155
8.35. Van Krevelen de biocrudos utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	157
8.36. PCI de biocrudos obtenidos utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M.	157
8.37. Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución acuosa solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	158
8.38. Humedad del hydrochar producido utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M.	160
8.39. Cenizas del hydrochar producido utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M.	160

8.40. DRX de catalizadores, blanco y cenizas.	161
8.41. Van Krevelen de hydrochar utilizando solución acuosa solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.	163
8.42. Muestras de hydrochar utilizando como medio solución de KHCO_3 1 M.	164
8.43. PCI de hydrochar obtenidos utilizando solución de KHCO_3 1 M.	164
8.44. Distribución de productos de LHT utilizando solución de KHCO_3 1 M	165
8.45. Efecto de la relación solución:biomasa y catalizador en el rendimiento del gas, el biocrudo y el hydrochar obtenidos, utilizando el promedio de los rendimientos obtenidos a ambas temperaturas y tiempos.	166
8.46. Tendencias del rendimiento de productos.	169
9.1. Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando agua como medio de reacción.	172
9.2. Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción. . .	172
9.3. Composición de la fase gaseosa utilizando agua como medio de reacción.	173
9.4. Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción. . .	174
9.5. Diagrama Van Krevelen de biocrudos utilizando agua como medio de reacción.	176
9.6. PCI de biocrudos obtenidos utilizando como medio agua. . .	176
9.7. Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción.	177
9.8. Humedad del hydrochar producido utilizando como medio agua.	178
9.9. Cenizas del hydrochar producido utilizando como medio agua.	178
9.10. Diagrama Van Krevelen de hydrochar utilizando agua como medio de reacción.	180
9.11. PCI de hydrochars obtenidos utilizando agua como medio de reacción.	180
9.12. Distribución de productos de LHT en agua.	181
9.13. Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	182
9.14. Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	182
9.15. Composición de la fase gaseosa utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	183

9.16. Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	184
9.17. Diagrama Van Krevelen de biocrudos utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	185
9.18. PCI de biocrudos obtenidos utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.	186
9.19. Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	187
9.20. Humedad del hydrochar producido utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.	188
9.21. Cenizas del hydrochar producido utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.	188
9.22. Diagrama Van Krevelen de hydrochars producidos utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.	190
9.23. PCI de hydrochar obtenidos utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.	190
9.24. Distribución de productos de LHT obtenidos en solución acuosa 1 M de K_2CO_3	191
9.25. Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando solución acuosa solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	192
9.26. Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	193
9.27. Composición de la fase gaseosa utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	194
9.28. Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	194
9.29. Diagrama Van Krevelen de biocrudos obtenidos utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	196
9.30. PCI de biocrudos obtenidos utilizando como medio solución de $KHCO_3$ 1 M.	197
9.31. Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	197
9.32. Humedad del hydrochar producido utilizando como medio solución de $KHCO_3$ 1 M.	198
9.33. Cenizas del hydrochar producido utilizando como medio solución de $KHCO_3$ 1 M.	199
9.34. Diagrama Van Krevelen de hydrochar utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción.	200

9.35. PCI de hydrochar obtenidos utilizando como medio solución de KHCO_3 1 M.	201
9.36. Distribución de productos de LHT utilizando como medio solución de KHCO_3 1 M	201
9.37. Efecto de la relación solución:biomasa y catalizador en el rendimiento del gas, el biocrudo y el hydrochar obtenidos, utilizando el promedio de los rendimientos obtenidos a ambas temperaturas y tiempos.	203
9.38. Tendencias del rendimiento de productos.	207
9.39. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del pino y de los hydrochar de pino obtenidos a 0 min y 300 °C.	208
10.1. Energía Recuperada en los productos de eucalipto usando agua como medio de reacción.	209
10.2. Energía Recuperada en los productos de eucalipto usando solución de K_2CO_3 1 M como medio.	210
10.3. Energía Recuperada en los producto de eucaliptos usando solución de KHCO_3 1 M como medio.	210
10.4. Energía Recuperada en los productos de pino usando agua como medio.	211
10.5. Energía Recuperada en los productos de pino usando solución de K_2CO_3 1 M como medio.	212
10.6. Energía Recuperada en los productos de pino usando solución de KHCO_3 1 M como medio.	212
11.1. Rendimiento de los productos obtenidos utilizando ambas biomasa.	216
11.2. Rendimiento de los productos obtenidos utilizando eucalipto como biomasa.	231
11.3. Perfiles de temperatura y presión obtenidos durante la LHT de eucalipto.	234
11.4. Rendimiento de los productos obtenidos utilizando pino como biomasa.	237
11.5. Perfiles de temperatura y presión obtenidos durante la LHT de pino.	240

Acrónimos

RFA	Reformado en fase acuosa
ATG	Análisis termogravimétrico
DGF	Dirección General Forestal
DP	Grado de polimerización
DRX	Difracción de rayos X
HHV	Poder calorífico superior
HMF	5-(hidroximetil)furfural
CHT	Carbonización hidrotérmica
GHT	Gasificación hidrotérmica
GCHT	Gasificación catalítica hidrotérmica
LHT	Licuefacción hidrotérmica
OS	Compuestos orgánicos solubles en agua
PCI	Poder calorífico inferior
GASC	Gasificación en agua supercrítica
VHT	Vaporización hidrotérmica
WGS	Reacción de desplazamiento de agua

Parte I

Producción de Energía y Licuefacción Hidrotérmica

Capítulo 1

Introducción

La incorporación de nuevas fuentes de energía está ligada directamente a la historia de la humanidad. Desde la utilización del fuego o los animales de carga, hasta el uso de combustibles fósiles, el desarrollo de tecnologías que permitan utilizar fuentes de energía externas al ser humano, le ha permitido generar trabajo excedente y poder dedicarse a diversas actividades, lo cual permite el desarrollo cultural y económico de las sociedades.

Un ejemplo de lo anterior es el gran uso de energías fósiles que se dio a partir del siglo XIX, ligado a la Revolución Industrial, que permitió un acelerado desarrollo demográfico y económico. En la actualidad, la principal fuente de energía sigue siendo el uso de combustibles fósiles. Como se puede ver en la Figura 1.1 su uso representa el 80 % de la energía consumida en la actualidad [3].

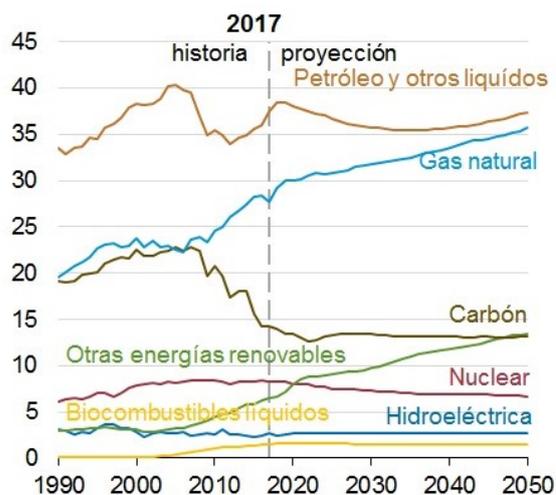


Figura 1.1: Consumo energético por combustible [3].

Según los pronósticos de la Administración de Información de la Energía de EEUU, EIA por sus siglas en inglés, el consumo energético lejos de disminuir aumentará 28 % entre el 2015 y el 2040, (Figura 1.2) según el reporte *International Energy Outlook 2017* [4]. El mayor aumento del consumo de energía se espera que sea por parte de los países no miembros de la OECD debido a su fuerte crecimiento económico y de población.

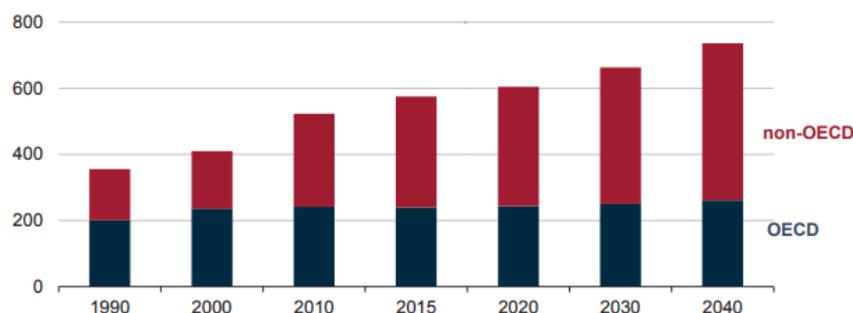


Figura 1.2: Consumo mundial de energía en cuatrillones de BTU [4].

El uso masivo de energías fósiles ha intensificado la liberación de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Desde 1970, las emisiones de CO_2 han aumentado 90 % [3] y de estas emisiones se estima que el 80 % corresponden a la producción de energía [5]. Este aumento en la concentración de gases de efecto invernadero está directamente relacionado al aumento de temperatura del planeta. Si no somos capaces de estabilizar y enseguida reducir las emisiones de estos gases, el cambio climático afectará a la biodiversidad planetaria, al nivel de los océanos y a la producción agrícola, entre otros aspectos fundamentales para el bienestar humano y de los demás seres vivos.

Las acciones que se pueden llevar a cabo para reducir las emisiones de gas de efecto invernadero son: mejorar la eficiencia energética de los procesos, capturar CO_2 mediante diferentes métodos y utilizar fuentes de energía con baja o nula producción de CO_2 . Es en este último esfuerzo que se centra el presente trabajo. Para ello se plantea la producción de biocombustibles a partir de biomasa lignocelulósica.

La producción de biocombustibles y bioenergía no solamente tiene un alto impacto en materia medioambiental, sino que también es un importante motor de generación de empleos e impulso de la economía global. Según la FAO el volumen de empleos necesarios para la producción de recursos a partir de la biomasa es cinco veces mayor que el necesario para la producción de combustibles fósiles [6]. Se espera que dichos empleos sean generados en mayor medida en las zonas rurales de los países en desarrollo ya que es el

lugar donde la biomasa está disponible en mayor medida. Desde un punto de vista social, esta generación de puestos de trabajo ayudará a mitigar la migración de habitantes de las zonas agrícolas a las grandes urbes y generará desarrollo económico en el espacio rural.

Desde un punto de vista medioambiental, los biocombustibles, al ser producidos utilizando materia orgánica, pueden mitigar las emisiones de CO₂ si se hace un adecuado manejo y aprovechamiento de la biomasa, y si el modelo de producción de la biomasa y del biocombustible es adecuado con el medio ambiente y los recursos (agua y suelo). A diferencia de los combustibles fósiles, el uso de la biomasa como combustible es considerado libre de emisiones de CO₂. Esto se debe a que la biomasa utiliza el mismo CO₂ para su crecimiento que el liberado en el momento de su combustión completa, cerrando de esta manera el ciclo del carbono con cero emisiones netas, lo que mantiene constante su concentración.

Este trabajo consta de dos secciones. La primera esta constituida por los siguientes capítulos: capítulo 2, en el que se aborda la importancia del desarrollo de los biocombustibles, se presentan las tecnologías existentes para la producción de biocombustibles a partir de materia orgánica, enfatizando en los procesos termoquímicos que permiten la obtención de biocombustibles líquidos (pirólisis y LHT), ya que el objetivo de este trabajo es la producción de un biocombustible líquido. También se detallan las propiedades del agua en condiciones cercanas al punto crítico, las cuales son fundamentales para el entendimiento de los procesos de LHT. En el capítulo 3 se aborda la constitución de los materiales lignocelulósicos y sus propiedades fisicoquímicas. Posteriormente se exponen los mecanismos de reacción de los principales constituyentes de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina y la influencia de las condiciones de reacción en el proceso de LHT de materiales lignocelulósicos. El capítulo 4 versa sobre la producción y disponibilidad de madera de pino y eucalipto en Uruguay.

En la sección II del trabajo se los resultados experimentales de la LHT de madera de eucalipto y pino. En el capítulo 5 se presenta la definición del proyecto de investigación, las hipótesis y los objetivos de trabajo. En el capítulo 6 se describe la metodología utilizada para alcanzar los objetivos planteados. En el capítulo 7 se presentan los resultados de la caracterización de la materia prima. Posteriormente los resultados experimentales tanto para la madera de eucalipto como para la de pino se encuentran en el capítulo 8 y 9 respectivamente. En el capítulo 10 se estudia la recuperación energética de los productos y su viabilidad energética. Finalmente, el capítulo 11 corresponde a las conclusiones obtenidas y las perspectivas de trabajo futuro en esta línea de investigación.

Capítulo 2

Biocombustibles

Existen diversas definiciones de biomasa, pero en general se considera que es un material orgánico con un tiempo de formación relativamente reciente. Una definición oficial es la dada por la FAO [7] que describe a la biomasa como “un material de origen biológico con exclusión de material embebido en las formaciones geológicas y transformado en fósil”, mientras que los biocombustibles según esta misma organización son los “combustibles producidos directa o indirectamente de la biomasa” [7].

Se estima que anualmente se producen 1.2×10^{11} ton de biomasa vegetal seca con un contenido de energía almacenada de 2.2×10^{21} J [8]. Sin embargo, es importante recalcar que toda esta biomasa no puede ser destinada para la producción de energía, ya que estas cifras consideran los bosques, selvas, plantas con finalidad de alimentación, etc. No obstante al excluir estas zonas el suministro potencial de bioenergía anual sería de 1.9×10^{20} J, lo que corresponde al 30% del consumo anual de energía estimado en el 2020 por la EIA que es de 6.33×10^{20} J [4].

Por otro lado, algunas de las características de la biomasa, como su baja densidad energética, la baja relación H/C y la alta relación O/C debido a la gran cantidad de grupos hidroxilos que contiene [9], su alta humedad, y su baja estabilidad temporal debido a la degradación biológica, hacen necesaria la transformación de la biomasa a biocombustibles que faciliten su almacenamiento, transporte y uso y faciliten el uso de la infraestructura actualmente utilizada para los combustibles fósiles.

Los biocombustibles suelen estar clasificados por generaciones [10]. La primera generación también es conocida como biocombustibles convencionales. Estos biocombustibles son producidos a partir de almidones, azúcares, grasas animales o aceites vegetales, compuestos que suelen estar relacionados con biomasa comestible. Por ejemplo el bioetanol que se produce vía la

fermentación de azúcares o el biodiesel que se produce vía la esterificación de aceites. Debido a que la materia prima de su producción suele ser comestible, su utilización conlleva dilemas éticos, como el uso de suelo agrícola con fines energéticos y la utilización de fuentes de alimento para producción de energía.

Los biocombustibles de segunda y tercera generación no utilizan biomasa comestible como materia prima para su fabricación. La segunda generación de biocombustibles son producidos a partir de una amplia gama de biomasa: materiales lignocelulósicos, desechos sólidos municipales, lodos de plantas de tratamientos de aguas, entre otros. El precio de esta biomasa suele ser significativamente menor que la biomasa utilizada para la producción de biocombustibles de primera generación, pero su producción requiere de procesos más complicados ya que su estructura es compleja. Las técnicas para la producción de estos compuestos pueden ser bioquímicas o térmicas según la fuente que se utilice para la transformación de la biomasa. Sin embargo, las tecnologías para su producción aún se encuentran en desarrollo.

Finalmente, los biocombustibles de tercera generación son los producidos utilizando algas y su producción está ligada al contenido de lípidos de las microalgas. Algunos autores como Bhaskar [11] agregan una cuarta generación de biomasa que es la referente a los organismos genéticamente modificados. Al igual que para los biocombustibles de segunda generación, la tecnología para su producción aún no está plenamente desarrollada.

En términos generales para la producción de los biocombustibles existen dos rutas: bioquímica y termoquímica, tal como se ve en la Figura 2.1. Las tecnologías bioquímicas utilizan microorganismos, como bacterias o levaduras para la transformación de la biomasa, mientras que las rutas termoquímicas utilizan calor. Por ambas rutas es posible obtener biocombustibles gaseosos, líquidos y sólidos, no obstante las rutas termoquímicas suelen ser más rápidas [12].

Los métodos bioquímicos son la fermentación y la digestión tanto aerobia como anaerobia. Durante la fermentación el azúcar de la biomasa es convertido en etanol con la ayuda de levaduras. En el caso de los materiales lignocelulósicos es necesario realizar un pretratamiento de hidrólisis, ya sea ácida, enzimática o hidrotérmica, para degradar la celulosa y la hemicelulosa en azúcares simples que puedan ser fermentados por las levaduras [12]. En la digestión diversos microorganismos descomponen la materia orgánica para producir calor, un digestato sólido y gases, que pueden ser dióxido de carbono si la digestión se lleva a cabo en presencia de oxígeno o dióxido de carbono (25 %-40 %) y metano (50 %-70 %) si la digestión es anaerobia.

En los procesos termoquímicos la conversión de la biomasa está dada por el uso de calor, puede ser en ausencia o no de oxígeno. Estos procesos, representados en la Figura 2.1, se dividen en húmedos o secos según el contenido de humedad máximo que la biomasa puede contener para ser utilizada en los mismos.

Los procesos termoquímicos serán abordados con mayor profundidad en el siguiente apartado, debido a que en estos métodos se centra el presente trabajo.

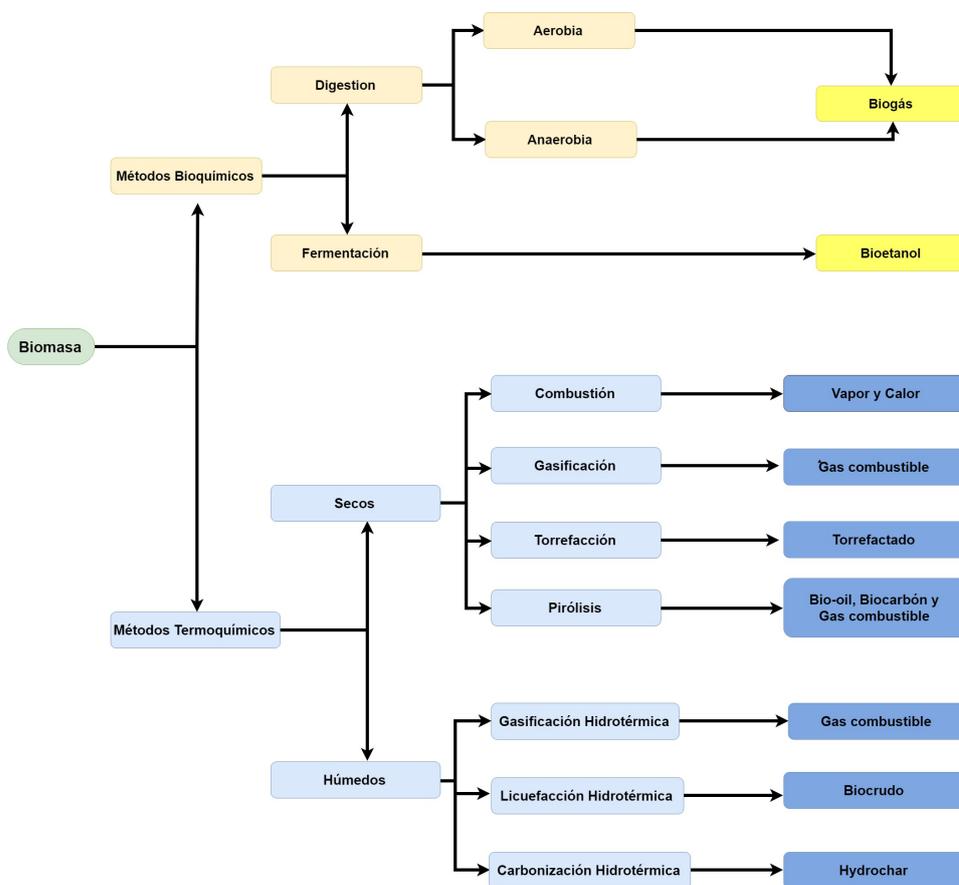


Figura 2.1: Métodos de producción de biocombustibles. *Adaptación de Basu, 2013 [12] y Sigaar, 2014 [13].*

2.1. Métodos termoquímicos

Los procesos termoquímicos utilizan el calor para la transformación de la biomasa en productos químicos y energía. Se dividen en secos y húmedos

según el contenido de agua que puede contener la biomasa para su adecuado funcionamiento.

Los procesos secos admiten poca cantidad de agua en la biomasa para su correcto funcionamiento. Entre los métodos secos encontramos: combustión, gasificación, torrefacción y pirólisis. Los métodos húmedos permiten utilizar biomasa con alto contenido de agua ya que se llevan a cabo en medio acuoso, es por esto que son conocidos como métodos hidrotérmicos. Estos últimos se dividen en gasificación, licuefacción y carbonización, según las condiciones de presión o temperatura utilizadas y el tipo de producto principal obtenido.

En el caso de la gasificación y la pirólisis la biomasa requiere tener un contenido de humedad inferior a 15-20 % [14] para que el proceso sea eficiente, mientras que un contenido alto de humedad en la combustión dificulta el proceso y decrece la recuperación de energía, ya que parte de la energía que proviene de las reacciones de oxidación de la biomasa es utilizada para evaporar el agua.

Los métodos termoquímicos húmedos pueden ser alimentados por biomasa con alto contenido de agua, por lo que un preproceso de secado de la materia prima no es necesario, evitando con ello pérdidas energéticas. Los procesos hidrotérmicos se llevan a cabo a alta presión (20 a 300 bar) y temperatura moderada (200 a 700 °C) [13]. Según sea el rango de temperatura y presión utilizado se favorecerá el rendimiento de una fase en los productos, llamándose gasificación cuando el producto deseado es gas, licuefacción cuando lo que se pretende es obtener un líquido combustible o carbonización cuando el objetivo es la fase sólida.

Los procesos secos pueden encontrar sus homólogos en los procesos húmedos según sean las características de los productos, lo cual es mostrado en la Figura 2.2. Por ejemplo, en el proceso de gasificación y gasificación hidrotérmica se producen principalmente gases combustibles, para la pirólisis rápida y la licuefacción hidrotérmica el producto principal es un líquido oleoso conocido como biocrudo o bio-oil y en el caso de la torrefacción, la pirólisis lenta y la carbonización hidrotérmica se producen un sólido rico en carbono conocido como torrefactado, biochar o hydrochar respectivamente.

2.1.1. Combustión

La combustión es uno de los métodos de transformación de la biomasa con fines energéticos más antigua que existe. Actualmente, más del 90 % de la energía utilizada en el mundo es producida vía combustión ya sea de biomasa o fuentes fósiles [15]. La combustión puede definirse como una reacción exotérmica en donde el combustible es oxidado por oxígeno, que

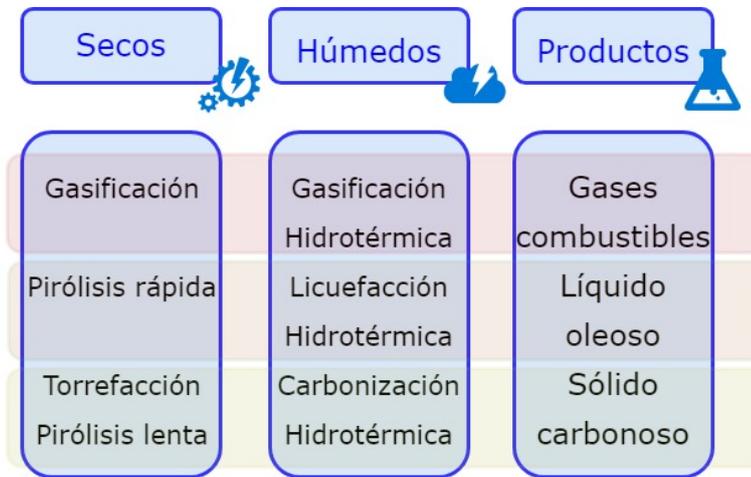


Figura 2.2: Procesos homólogos secos y húmedos.

generalmente proviene del aire, para producir un flujo de gases calientes [16]. En la Ecuación 2.1 se encuentra representada la combustión de carbono, la cual produce 393.77 kJ por mol de carbono consumido. En el caso de que la combustión sea completa los principales productos son dióxido de carbono, agua y energía.



El comportamiento de la biomasa durante la combustión varía, aunque se ha reportado que existe solo una pequeña variación de la temperatura de descomposición para diferentes biomasa [17]. Cuando la biomasa como madera, pastos, miscanthus o paja se somete a temperaturas próximas a 300 °C se descompone en compuestos volátiles y carbón, los cuales posteriormente entran en combustión. Al llegar a 500 °C aproximadamente el 85 % de la biomasa es transformada en gases no condensables. Sin embargo para que la combustión sea completa el proceso debe llevarse a cabo a 800-1000 °C [18]. Se ha reportado sin embargo, que el contenido de cenizas y el comportamiento de estas varía entre las diferentes biomasa.

La biomasa es gasificada antes que la reacción de combustión se lleve a cabo debido a su gran contenido de compuestos volátiles. La presencia de estos compuestos en la biomasa depende de su origen encontrándose en el rango de 70-86 % [11], esta es una cantidad superior al contenido de volátiles de los combustibles fósiles sólidos.

Por ello la combustión de biomasa puede ser descrita como un proceso en dos etapas. La primera es la desvolatilización/gasificación de la biomasa

y posteriormente su oxidación, tal como se muestra en la Figura 2.3.

El calor obtenido mediante la combustión depende de la energía contenida en la biomasa de partida y la eficiencia de la reacción.

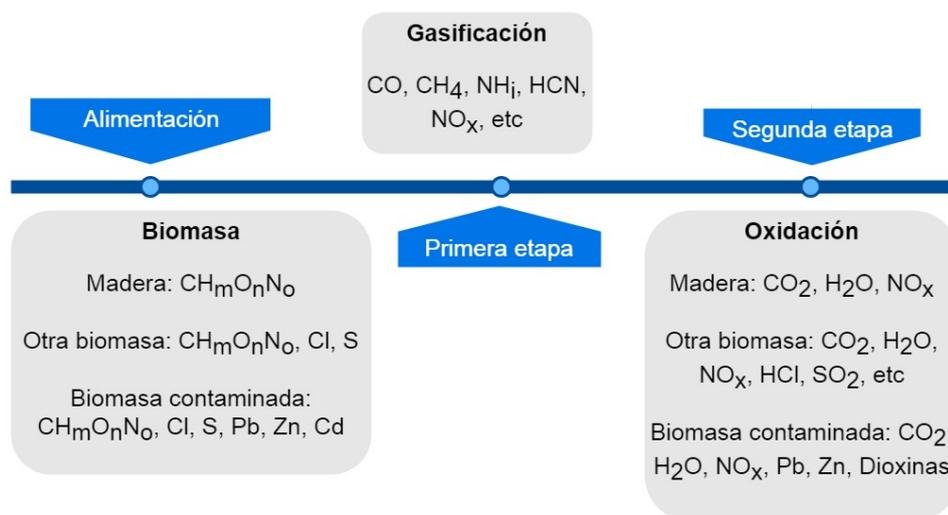


Figura 2.3: Etapas de la combustión. *Adaptación de Nussbaumer, 1997* [17].

2.1.2. Gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico endotérmico que permite convertir material sólido rico en carbono, como es el caso de la biomasa, en un gas combustible compuesto de CH_4 , CO , H_2 y CO_2 . A diferencia de la combustión, el proceso se lleva a cabo a alta temperatura de 800-1200 °C y en ambientes deficientes de oxígeno.

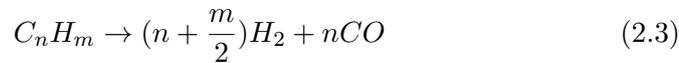
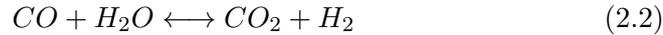
Algunos de los motivos por los que se realiza la gasificación de la biomasa son:

- Aumentar el poder calorífico del gas combustible producido disminuyendo compuestos no combustibles como agua, nitrógeno y cenizas.
- Eliminar el azufre del combustible en la fase gaseosa por adsorción mediante tratamientos posteriores del efluente gaseoso
- Incrementar la relación H/C del combustible producido.
- Reducir la relación O/C del combustible producido.

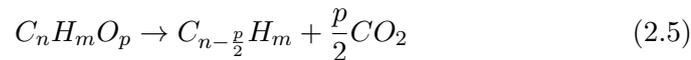
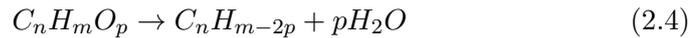
- Producir gas de síntesis para su uso en celdas de combustible, producción de combustibles líquidos por Fischer-Tropsch o producción de otros químicos.
- Producir H₂.

Los agentes oxidantes que suelen ser utilizados en la gasificación son aire y/o vapor de agua. Al utilizar aire como agente oxidante se tiene el problema de la dilución de los gases de reacción, ya que el 79 % del aire es nitrógeno, disminuyendo el poder calorífico de la mezcla o incrementando los costos debido a su posterior separación.

El vapor es un agente oxidante promisorio ya que es selectivo en la producción de H₂ y reduce la producción de alquitranes y carbón. Lo anterior es atribuido al rol del vapor en la reacción de desplazamiento de agua (water gas shift) (Ecuación 2.2) y reformado (Ecuación 2.3) favoreciendo la formación de H₂ y CO₂ [19][20]. Es por esto que al incrementar la relación vapor/biomasa el contenido de H₂ y CO₂ aumenta, disminuyendo el CO y CH₄.



Durante la gasificación, el oxígeno de la biomasa puede ser eliminado por deshidratación, Ecuación (2.4), y descarboxilación (Ecuación 2.5).



La temperatura de reacción es uno de los parámetros con más impacto en la distribución de los productos y la eficiencia del proceso de gasificación. Al aumentar la temperatura se favorecen las reacciones de cracking, que consiste en el fraccionamiento de las moléculas grandes en moléculas más pequeñas, debido a que son reacciones endotérmicas y por ello se reduce el contenido de alquitranes y se favorece la producción de H₂, CO y CO₂.

La descomposición del CH₄ también es una reacción endotérmica, que se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 600 °C. Por esto al aumentar la temperatura se incrementa la descomposición de CH₄, lo que aunado al reformado con vapor incrementa la producción de H₂ [21]. Sin embargo, al trabajar a temperatura alta (>1000 °C) las cenizas se funden causando

problemas técnicos en la operación.

Debido al carácter endotérmico de la gasificación, el uso de catalizadores es empleado para disminuir la energía de activación. También son usados para favorecer la producción de gas, de H_2 y mejorar la conversión de carbono. Entre los catalizadores heterogéneos que suelen usarse en este proceso se encuentran la dolomita, hematita y trona que son de bajo costo y fácil acceso. Estos catalizadores reducen la producción de alquitranes [20]. Sobre estos materiales suelen depositarse metales de transición como el Ni o NiO debido a que estos metales favorecen el reformado con vapor y el cracking de los alquitranes a productos gaseosos.

Los catalizadores con carácter básico, como el NaOH y KOH, reducen el rendimiento del CO en el efluente gaseoso debido a que reaccionan con el CO para producir formiato de sodio o potasio y posteriormente reaccionan con el vapor para formar bicarbonato de sodio o potasio y agua. El NaOH y KOH también reaccionan con CO_2 para formar carbonatos disminuyendo su concentración en los productos [19].

El grado de gasificación es generalmente afectado por el tamaño de partícula debido a problemas difusivos. Al aumentar el tamaño de partícula aumenta el gradiente térmico entre la superficie de la partícula y el interior de esta, por ello el control de transferencia de calor y de masa domina el proceso en lugar de ser controlado por la cinética de la reacción. Partículas grandes conllevan la formación de alquitranes pesados y carbón [9].

El contenido de humedad de la biomasa es otro factor importante en el proceso de gasificación puesto que un alto contenido de humedad reduce la eficiencia de conversión, por lo que este proceso suele hacerse con un contenido de humedad inferior al 30 %. Cuando la biomasa tiene un alto contenido de agua parte de la energía suministrada es utilizada para evaporar el exceso de ella, (2.3 MJ por kg de agua evaporada) y llevar el vapor hasta la temperatura de los productos gaseosos (1.5 kJ para que el vapor alcance $700^\circ C$) [9]. Debido a este consumo energético la temperatura alcanzada en la zona de oxidación es menor resultando en el cracking incompleto de los hidrocarburos producidos en la zona pirolítica.

2.1.3. Torrefacción

Otro método termoquímico para la transformación de la biomasa es la torrefacción. Este proceso suele ser considerado como un pretratamiento de la biomasa para ser alimentada en algún otro proceso como la gasificación. En la torrefacción la biomasa es sometida a bajas temperaturas ($200-300^\circ C$)

en ambientes sin oxígeno [12].

Durante el proceso de torrefacción, la mayor parte de la humedad y una fracción de compuestos orgánicos volátiles son removidos del material sólido [18]. El resultado de este proceso es un material sólido conocido como torrefactado que presenta características intermedias entre una biomasa convencional y un carbón vegetal. Entre las ventajas de procesar la biomasa por torrefacción se encuentran las siguientes:

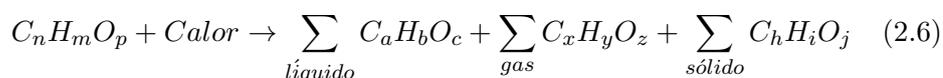
- Aumento de la densificación energética.
- Aumento del poder calorífico por la disminución de la relación O/C y H/C.
- Disminución de la higroscopicidad.
- Reducción del contenido de humedad.

Este último punto se refleja en la reducción de costos de transporte relacionados con el transporte del agua en el material, así como la posibilidad de almacenar el material por un período de tiempo más largo, ya que al contener menor cantidad de agua es menos propenso a ataques biológicos.

Este proceso también permite reducir la energía utilizada en el proceso de molienda del material, ya que la biomasa lignocelulósica pierde su carácter fibroso asemejándose más al comportamiento de un carbón. Lo anterior se explica debido a que a estas temperaturas la hemicelulosa se descompone, la celulosa despolimeriza y la lignina se descompone parcialmente [9].

2.1.4. Pirólisis

La pirólisis es el proceso básico para explicar los cambios químicos que le ocurren a la materia orgánica cuando es aplicado calor en ausencia de oxígeno [12]. Este proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y en un ambiente carente de oxígeno. La temperatura a la que se lleva a cabo va de los 300 a los 600 °C según el producto que se quiera obtener y las características que se deseen de este. Los productos de este proceso son biocarbón, bio-oil y gases; y su distribución depende en gran medida de las condiciones del proceso [13][14]. La Ecuación 2.6 representa la transformación de la biomasa mediante pirólisis para obtener las tres fases de productos. El contenido de oxígeno e hidrógeno en la fase sólida (i, j) suele ser pequeño.



El proceso se clasifica según el tiempo de reacción en flash, rápida y lenta. Como se muestra en la Tabla 2.1 los productos de las reacciones son favorecidos en diferente proporción según las condiciones de reacción. En la pirólisis lenta el biocarbón es favorecido, mientras que las pirólisis flash y rápida favorecen la selectividad de la fase líquida siendo la pirólisis flash la que da un mayor rendimiento de este producto que llega a ser de hasta el 80 % [22][23]. En la Figura 2.4 se muestra la distribución de los diferentes productos según el tipo de pirólisis llevada a cabo y su comparación con lo obtenido por gasificación y torrefacción, todo relativo a procesos con insumo de material leñoso.

Tabla 2.1: Condiciones de reacción de pirólisis, gasificación y torrefacción [18],[22],[23],[24].

Método	Temperatura	Tiempo de residencia	Consideraciones
Pirólisis flash	~650-1000 °C	~1 s	Rápida separación de los vapores y los sólidos. Enfriamiento rápido de los vapores. Apto para producir biocombustibles líquidos.
Pirólisis rápida	~500 °C	~10-30 s	Se favorece la fase líquida pero en menor medida que la flash. Apto para producir biocombustibles líquidos.
Pirólisis lenta	~400-600 °C	horas o días	Se favorece el rendimiento del sólido.
Gasificación	~750-900 °C	Minutos	Producción de gas combustible.
Torrefacción	~200-300 °C	~10-60 min	Producción de torrefactado.

Como se puede ver, la pirólisis flash, al igual que la licuefacción hidro-

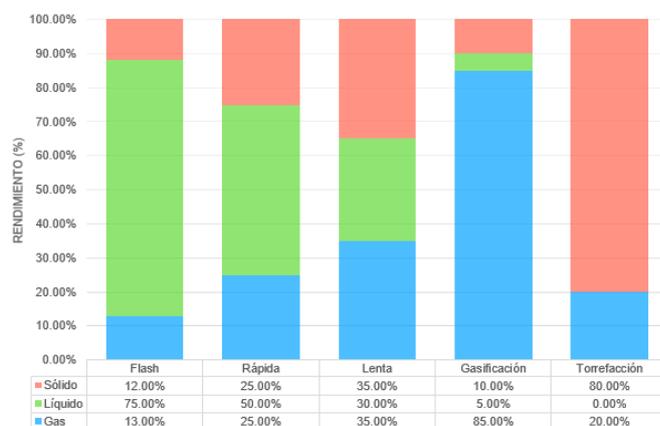


Figura 2.4: Rendimiento de los productos de procesos termoquímicos. *Adaptación de Bridgwater, 2012 [22]*.

térmica que será abordada más adelante, permite obtener biocombustibles líquidos. El producto de la pirólisis rápida es conocido como bio-oil, el cual es un fluido orgánico color café oscuro. El bio-oil está compuesto por una matriz compleja de moléculas oxigenadas como fenoles, furfural y ácidos orgánicos que provienen de la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina [23], además de una solución acuosa con compuestos orgánicos.

La alimentación de la biomasa para el proceso de pirólisis flash requiere materia prima con baja humedad, inferior al 10 % [22]. También requiere tamaños de partícula pequeños para favorecer la transferencia de calor, ya que así el gradiente de temperatura entre la superficie de la partícula y su centro es menor. La alta velocidad de transferencia de calor es esencial para que la partícula alcance la temperatura deseada en fracciones de segundo, favoreciendo así el alto rendimiento de líquido. Debido a la necesidad de suministrar partículas pequeñas y con poca humedad, el costo total de la pirólisis flash se ve afectado por el costo de la molienda y el secado de la biomasa.

Durante la pirólisis flash los componentes de la biomasa leñosa, la celulosa, lignina y hemicelulosa, se descomponen en sus monómeros. La fase vapor craquea obteniendo así hidrocarburos oxigenados livianos, los cuales continúan descomponiéndose hasta formar H_2 , CO , CO_2 , H_2O y moléculas intermediarias que al repolimerizar forman alquitranes [9].

Los componentes de la biomasa lignocelulósica tienen diferente comportamiento al exponerse a elevadas temperaturas. El compuesto térmicamente más inestable de la biomasa lignocelulósica es la hemicelulosa debido a su

falta de cristalinidad. Se descompone en el rango de 150-350 °C. Posteriormente se descompone la celulosa entre los 270-350 °C, mientras que la lignina es el compuesto más estable y se descompone entre 250-500 °C [11], [25]. La pirólisis de la celulosa y hemicelulosa produce en su mayor parte compuestos volátiles. La celulosa produce principalmente compuestos orgánicos volátiles condensables pero puede formar también fase sólida [26], mientras que la hemicelulosa produce principalmente gases no condensables y alquitranes [11]. La lignina, en tanto, produce fenoles mediante reacciones de escisión de éteres y C-C; también es responsable de la formación de sólido [18][23].

Tanto la descomposición de la hemicelulosa como la de la lignina son procesos exotérmicos que se atribuyen a la formación de biocarbón. La celulosa se descompone endotérmicamente debido a las rápidas reacciones de desvolatilización [23]. A causa del comportamiento de los componentes de la biomasa, la temperatura para obtener un rendimiento máximo de bio-oil depende de la composición de esta. No obstante, se ha observado que el aumento de la temperatura tiene un efecto positivo en la producción de bio-oil hasta alcanzar un máximo, ya que a muy altas temperaturas el efecto observado es el contrario porque se favorecen reacciones secundarias como el craqueo de compuestos volátiles lo que aumenta el rendimiento del gas [24].

Los principales productos de la descomposición de los carbohidratos son: levoglucosano, 5-(hidroximetil)furfural (HMF), furfural, metilglioxal, hidroxiacetaldehído y ácido acético. La producción de algunos de estos compuestos depende en gran medida del grado de polimerización de la celulosa (DP); por ejemplo la producción de levoglucosano se incrementa considerablemente al aumentar el DP de la celulosa, en tanto que la producción de HMF disminuye debido a que este es producido principalmente por la deshidratación de monosacáridos [27].

Se han estudiado diversos catalizadores para mejorar la pirólisis [27]. Entre ellos, los metales alcalinos y alcalinotérreos que se encuentran en la fracción inorgánica de la biomasa, como el K, Ca, Na y Mg. Los iones de estos metales son ácidos de Lewis que mejoran la deshidratación de los azúcares, ya que catalizan la ruptura de los enlaces C-H y C-O [10]. Concretamente el potasio disminuye la temperatura a la cual inicia la descomposición máxima de la biomasa. También aumenta el rendimiento del sólido, el agua y el gas porque favorece la despolimerización y fragmentación de la biomasa hacia fragmentos pequeños. Por su parte la presencia de KCl y NaCl aceleran la descomposición térmica de los carbohidratos a moléculas pequeñas por lo que la fase gaseosa es favorecida a expensas del bio-oil.

Las sales metálicas de Mn, Ce y Zr mejoran la producción de carbón, mientras que las de Ni aumentan la producción de líquido. Los óxidos de

metales ácidos como Al_2O_3 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorecen la deshidratación, descarboxilación y el cracking, también disminuyen el contenido de oxígeno en el bio-oil, por ejemplo, el SiO_2 remueve compuestos oxigenados como ácidos, cetonas y aldehídos y suprime la formación de coque y aromáticos [27].

Las zeolitas son otro catalizador muy estudiado [27], especialmente HZSM-5, ya que en su superficie se dan una serie de reacciones como: craking, desoxigenación, descarboxilación, ciclación, aromatización, etc produciendo un amplio rango de compuestos oxigenados. Se ha reportado que los alcoholes deshidratan a bajas temperaturas a sus correspondientes olefinas y estas son convertidas rápidamente a olefinas mayores y aromáticos. Las cetonas y los ácidos son menos reactivos que los alcoholes, sin embargo se ha reportado que las zeolitas ayudan a que el ácido acético producido se convierta en parafinas y aromáticos con la acetona como intermediario.

Al realizar la pirólisis catalítica la mayor parte del catalizador puede ser recuperado junto con los productos sólidos, asimismo la mayor parte de los compuestos inorgánicos de la biomasa se halla en la fase sólida.

El bio-oil producido por pirólisis rápida tiene un PCS próximo de 17 MJ kg^{-1} [23], en tanto los combustibles fósiles tienen un PCS entre $42\text{-}44 \text{ MJ kg}^{-1}$. Esta diferencia de energía se debe a que el bio-oil suele contener agua que no puede ser separada y moléculas oxigenadas que también decrecen el poder calorífico del bio-oil.

Como se mencionó anteriormente el bio-oil es sensible a la temperatura, por esta razón no puede ser destilado como un combustible fósil, ya que al incrementar su temperatura se favorecen reacciones secundarias que producen envejecimiento en el material, tales como la polimerización de polifenoles, la cual también es favorecida por la exposición al oxígeno y a la luz ultravioleta.

Este biocombustible no es soluble en combustibles fósiles, por lo cual no es posible utilizar mezclas bio-oil-diésel para mejorar las características del combustible resultante. Además, la descomposición de la celulosa produce algunos ácidos orgánicos lo que hace que el bio-oil sea ácido; esta acidez no puede ser neutralizada porque favorece la repolimerización del bio-oil.

2.1.5. Métodos Hidrotérmicos

Como se abordó con prelación, los métodos termoquímicos secos no son adecuados para transformar biomazas con alto contenido de humedad debido al gran consumo energético que implica evaporarla. Por ejemplo, biomasa con contenidos de humedad de 0.8 kg/kg de biomasa húmeda necesitan más

energía para evaporar el agua que la que puede proporcionar la biomasa [28].

Por tanto, en estos casos es más adecuado utilizar los métodos hidrotérmicos para el tratamiento de biomasa. De forma general los métodos hidrotérmicos son transformaciones fisicoquímicas que sufre la biomasa a altas temperaturas (200-600 °C) y presiones (5-40 MPa) en agua líquida o supercrítica [29]. El proceso se conoce con diferentes nombres dependiendo de las condiciones de temperatura y tiempo de residencia que se utilice tal como se ve en la Figura 2.5, puesto que al variar las condiciones es favorecido el rendimiento de diferentes productos.

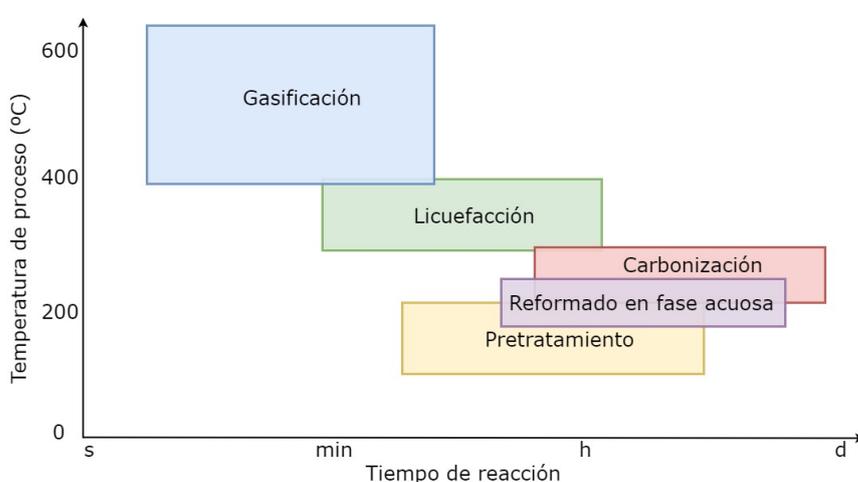


Figura 2.5: Temperatura y tiempo de reacción de los procesos hidrotérmicos [28].

El pretratamiento hidrotérmico es el proceso más suave. Consiste en someter a la biomasa a una temperatura entre los 150 y 250 °C en un ambiente acuoso con el objetivo principal de romper las fibras de la biomasa lignocelulósica y solubilizar la hemicelulosa [14], aunque algunas otras reacciones ocurren en estas condiciones como la descomposición parcial de la celulosa [28]. Esta técnica puede utilizarse como pretratamiento para posteriores procesos bioquímicos, como la digestión o la fermentación de azúcares. El tratamiento más popular es conocido como “steam explosion” o explosión de vapor, aunque existen algunos otros como la autohidrólisis. En este proceso la biomasa es sometida a presiones altas o moderadas y temperaturas de equilibrio de vapor de agua saturado, luego la presión es reducida rápidamente a presión atmosférica lo que provoca que el agua contenida en la biomasa se evapore bruscamente rompiendo la estructura de esta [30].

A temperaturas un poco más altas se lleva a cabo el reformado en fase

acuosa (APR). Este proceso tiene como finalidad producir una mezcla de gases combustibles, según las condiciones del proceso y los catalizadores utilizados se favorece la producción de H_2 o CH_4 . La producción de hidrógeno en estas condiciones es solamente posible a concentraciones muy bajas de la fase orgánica y con el uso de catalizadores adecuados como los basados en Ni, Pt, y Pd [30].

La carbonización hidrotérmica (CHT) es un proceso que ocurre en el entorno de 200 a 300 °C a la presión de vapor correspondiente con tiempos de reacción que van de 2 a varias horas. El principal objetivo de la Carbonización hidrotérmica (CHT) es producir un sólido rico en carbono conocido como hydrochar. De manera general durante este proceso los carbohidratos hidrolizan y se disuelven completamente en la fase líquida para repolimerizar posteriormente dando lugar al hydrochar y algunos subproductos como ácidos orgánicos y agua [28]. El hydrochar tiene un PCS similar al lignito, pero presenta un mayor contenido de compuestos volátiles y una mayor biodegradabilidad en el suelo, lo que le confiere propiedades interesantes como mejorador de suelos [30]. Además, este material a diferencia de la biomasa tiene un comportamiento hidrofóbico por lo que es posible la eliminación de agua por métodos mecánicos de forma efectiva sin la necesidad de secado térmico como es el caso de la biomasa [30], [28]. Otro aspecto importante del hydrochar es su bajo contenido de sales, ya que estas se disuelven en la fase líquida reduciendo así su contenido en el sólido [30], un ejemplo de esto son las sales de potasio que se encuentran en poca proporción en el hydrochar. La disminución del contenido de sales con baja temperatura de fusión permite que el hydrochar sea usado en calderas a temperaturas de aproximadamente de 1200 °C.

En el rango de temperatura de 250 a 400 °C se lleva a cabo la LHT también conocida como licuefacción directa. El producto principal de este proceso es un líquido oleoso llamado biocrudo que es similar a los aceites pesados del petróleo con un alto PCS [30]. Las condiciones y mecanismos de reacción de este proceso serán estudiados a fondo en el Apartado 2.2 ya que es el proceso utilizado para la realización de este trabajo.

Finalmente, a mayores temperaturas se realiza la gasificación hidrotérmica de biomasa que puede dividirse en gasificación catalítica hidrotérmica (GCHT) y gasificación hidrotérmica (GHT). La primera tiene como objetivo la producción de metano mientras que la segunda la producción de hidrógeno. La GCHT se realiza en condiciones del punto crítico del agua. Para este proceso el uso de catalizadores metálicos es recomendable, entre ellos destacan los catalizadores con fase activa de Ni, Rh, Pd o Pt [30]. La GHT se lleva a cabo en el rango de temperaturas de 600-700 °C [30]. El gas producido es rico en H_2 , pero también contiene CH_4 y CO_2 [28]. Otros

subproductos de este proceso son moléculas orgánicas solubles en agua, alquitranes y carbón.

2.1.6. Propiedades del agua en el punto crítico

El agua en condiciones ambientales es un solvente polar. Cuando el agua es calentada las propiedades de esta cambian, por ejemplo la densidad decrece debido al aumento del movimiento térmico de las moléculas y la interface entre las moléculas se debilita por la disminución de los enlaces de hidrógeno estables. Debido a la disminución de la densidad la constante dieléctrica disminuye, tal como se ve en la Figura 2.6, por tanto con el aumento de la temperatura la polaridad del agua decrece. A condiciones supercríticas el agua se comporta como un solvente no polar similar al pentano con buena solubilidad de compuestos orgánicos y gases (550 °C, 20 MPa), pero mala solubilidad de sales. No obstante, las moléculas de agua individualmente siguen siendo polares, es por ello que si un ion está presente en el agua sub/super crítica las moléculas de su entorno más cercano son atraídas.

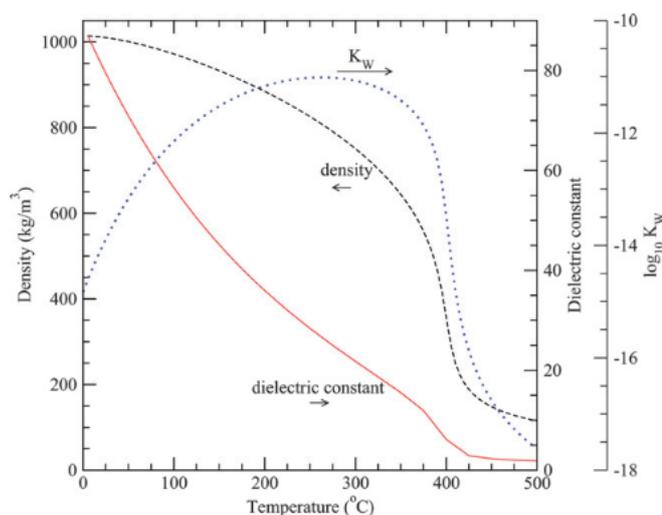


Figura 2.6: Cambios de la densidad, constante dieléctrica y constante de disociación del agua en función de la temperatura [29].

En el caso de la presencia de cationes multivalentes, el oxígeno interactúa fuertemente con los cationes provocando que el agua se comporte como ácido fuerte. En el caso de los iones monovalentes el átomo de hidrógeno se acerca al ion más que al oxígeno aislando al catión, es por esto que sales usualmente neutras se vuelven básicas en estas condiciones [30]. Los ácidos débiles como el CO_2 se vuelven fuertes y ácidos fuertes como HCl tornan

débiles.

El agua es un ácido y base débil en condiciones ambientales, pero debido a que la disociación de los iones H^+ y OH^- es endotérmica se ve favorecida por el aumento de la temperatura aumentando con ello el carácter ácido y básico a altas temperaturas. En condiciones cercanas al punto crítico se presenta una alta concentración local de iones H^+ y OH^- , estos iones pueden moverse muy rápido dentro de los cúmulos de moléculas de agua conocidos como cluster, lo que conduce a una alta reactividad, especialmente en el agua subcrítica [30].

A bajas temperaturas y alta densidad las reacciones iónicas son preponderantes debido al alto producto iónico del agua. A más altas temperaturas las rutas iónicas son suprimidas debido a que el producto iónico del agua decrece (ver Figura 2.6) favoreciendo así las reacciones de radicales libres.

Algunas propiedades del agua en condiciones cercanas al punto crítico la hacen más similar a gases que a líquidos, como su alto coeficiente de difusión, su gran conductividad térmica y su baja viscosidad [29].

Estos cambios en las propiedades del agua en condiciones subcríticas se pueden apreciar de forma general en la Figura 2.7. Estas propiedades son fundamentales para explicar los fenómenos que ocurren durante la LHT y los mecanismos de reacción que se favorecen en estas condiciones. Algunas de estas propiedades son detalladas a continuación.

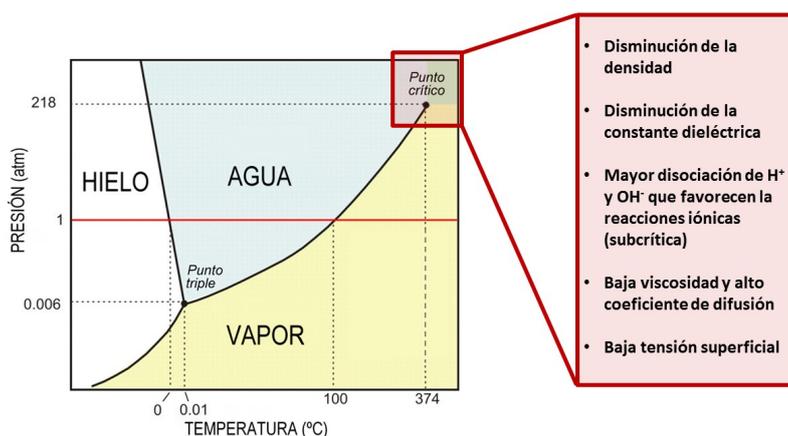


Figura 2.7: Propiedades del agua como solvente en condiciones cercanas al punto crítico.

Densidad

Como se mencionó anteriormente la densidad del agua disminuye al aumentar la temperatura, decrece sin que cambie de fase, comportándose como un líquido (800 kg m^{-3}) a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y como un gas denso (150 kg m^{-3}) a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ [29]. Este cambio permite que la difusividad del agua sea mejor en condiciones sub/supercríticas que a temperatura ambiente, mejorando las transferencia de calor y masa.

Constante dieléctrica

La constante dieléctrica de un solvente es una medida relativa de su polaridad. El agua al ser un solvente polar posee una constante dieléctrica alta a temperatura ambiente. Cuando el agua se encuentra en condiciones atmosféricas su constante dieléctrica es de 80 Fm^{-1} . Al aumentar la temperatura la constante dieléctrica del agua decrece rápidamente y la electronegatividad del oxígeno en la molécula se reduce disminuyendo la polaridad de esta [31].

Cuando la temperatura y la presión se acercan a las condiciones críticas ($T_c=374 \text{ }^\circ\text{C}$ y 22.1 MPa) la constante dieléctrica decrece dramáticamente a menos de 10 Fm^{-1} que es similar a la del cloruro de metileno [32], convirtiéndola en un solvente no polar.

El cambio en la constante dieléctrica del agua hace que se convierta en un medio deseable para solvatar moléculas orgánicas, convirtiendo al agua en un medio adecuado para realizar reacciones de síntesis [33]. El cambio de la constante dieléctrica permite que las reacciones con la biomasa se lleven a cabo en una sola fase aumentando la velocidad de reacción y facilitando las reacciones de sustitución nucleofílica y eliminación.

Sin embargo, el cambio de la constante dieléctrica del agua hace que las sales precipiten, lo que puede provocar problemas de flujo en el reactor, por tanto este parámetro debe ser tomado en consideración en el diseño de los reactores en continuo. Este problema no es de relevancia en este estudio ya que el proceso se lleva a cabo en un reactor batch.

Constante de ionización (K_w)

El agua se disocia para formar iones hidronio e hidroxilo; en condiciones ambientales el producto iónico es 10^{-14} [32]. Esta disociación es endotérmica y aumenta drásticamente al aumentar la temperatura alcanzando un máximo a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [34]. Cerca del punto crítico la K_w decrece rápidamente debido a la disminución de la solvatación iónica con la disminución de la densidad a alta temperatura [33].

Existe también un efecto de la presión sobre la constante de disociación. Este efecto es menos importante que el de la temperatura; ambos efectos se muestran en la Figura 2.8, en esta Figura la constante de disociación K_w es expresada como $pK_w = -\log_{10}(K_w)$.

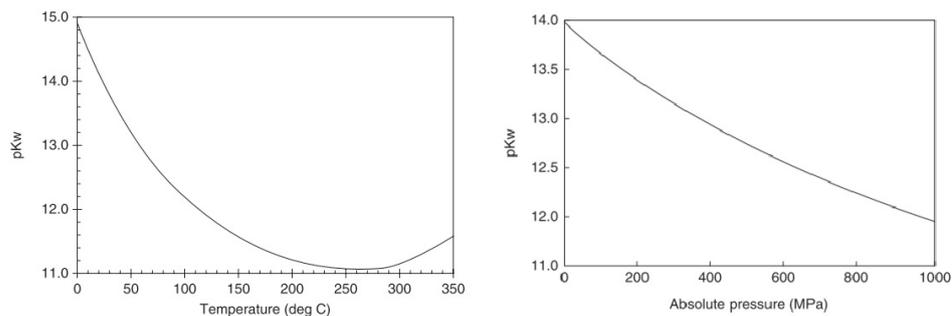


Figura 2.8: Efecto de la temperatura en la constante de disociación del agua a 25 MPa y de la presión a 25 °C. La constante de disociación K_w es expresada como $pK_w = -\log_{10}(K_w)$ [31].

La velocidad de reacciones catalizadas por ácidos o bases en agua aumenta más por efecto del cambio de la constante de disociación que por efecto de la temperatura [31]. El incremento de K_w aumenta la concentración de los iones hidronio e hidroxilo del agua lo que promueve la escisión heterolítica de aromáticos y cataliza las reacciones [35].

En condiciones subcríticas el agua tiene una baja constante dieléctrica y un alto producto iónico lo que la hace un solvente apropiado para la hidrólisis de compuestos orgánicos [32]. También presenta una disminución en su densidad lo que favorece la transferencia de masa y energía y favorece las reacciones de radicales libres [35]. Por otro lado la viscosidad tiende a disminuir con el aumento de la temperatura lo que lleva a un mayor coeficiente de difusión y transferencia de masa [35]. Esto hace que el agua en condiciones subcríticas sea un medio adecuado para la LHT de biomasa. La variación de los diferentes parámetros estudiados se resume en la Tabla 2.2.

2.2. Licuefacción Hidrotérmica

La LHT tienen un bajo consumo de energía comparado con otros procesos [36] ya que el agua no cambia de estado debido a la presión y permanece en su forma líquida durante todo el proceso.

Tabla 2.2: Propiedades del agua en condiciones ambientales, sub y super críticas [30]

Parámetros	Ambiente	Subcrítica	Supercrítica
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25	250	400
Presión (MPa)	0.1	5	25
Densidad (g cm^{-3})	0.997	0.80	0.17
Viscosidad (m Pa s)	0.89	0.11	0.03
Constante dieléctrica (Fm^{-1})	78.5	27.1	5.9
Capacidad calorífica ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	4.22	4.86	13
pK_w	14.0	11.2	19.4
Conductividad térmica ($\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	608	620	160

El proceso de LHT consiste en el tratamiento termoquímico de la biomasa en presencia de agua, a temperaturas y presiones de moderadas a altas (250 - 400 $^{\circ}\text{C}$; 5 - 20 MPa), y tiempos de reacción de 10 a 60 min llevando a cabo el proceso en condiciones cercanas al punto crítico del agua [9], [10], [37], [38], [39], [40], [41], [42]. En estas condiciones el agua cambia sus características fisicoquímicas, como la densidad, el coeficiente de transferencia de calor y masa (similar a gases) que permite una rápida extracción y el aumento de la constante iónica [1], [10], [13], [29], [43], el cambio de las propiedades del agua en condiciones sub/super críticas fue abordado detalladamente en el apartado 2.1.6.

En condiciones de LHT la biomasa hidroliza y se descompone en compuestos inestables de bajo peso molecular que posteriormente repolimerizan produciendo un líquido con alta viscosidad conocido como biocrudo, orgánicos solubles en agua, hydrochar y gases ligeros [33].

Entre las reacciones que sufre la biomasa en condiciones de LHT se encuentran las siguientes: despolimerización, degradación de los monómeros por escisión, deshidratación, descarboxilación y recombinación de los subproductos [14], [38], [41]. Todas estas reacciones son afectadas por las condiciones a las cuales se lleve a cabo el proceso y la biomasa de partida. Por este motivo la composición del biocrudo puede incluir cientos de compuestos de degradación o repolimerización y recombinación. En el caso de los materiales lignocelulósicos se han estudiado compuestos modelo para intentar dilucidar los mecanismos de reacción, esta información se detalla en el capítulo 3 de este trabajo.

El biocrudo es una mezcla de compuestos: ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, azúcares, fenoles y furanos [33] aunque su composición depende de la biomasa de partida. Este biocrudo tiene un PCS de 30-36 MJ kg^{-1} y un contenido de oxígeno de 10-20 % [33]. El biocrudo pue-

de ser usado directamente como co-combustible en una central eléctrica de pesados del petróleo o de carbón, pero también puede ser mejorado mediante varios procesos [29], [33], [44] que permiten disminuir su viscosidad, su contenido de oxígeno y mantener su estabilidad temporal. Entre estos procesos se encuentran: hidrotatamiento, hidrocrackeo, reacciones con fluidos sub/super críticos, adicionando solventes, emulsionando con combustibles derivados del petróleo o reformando con vapor del biocrudo para obtener hidrógeno [45].

La LHT es atractiva especialmente por cuatro razones [29]:

1. Presencia de agua en el medio de reacción, lo que evita las técnicas de separación de agua que contiene la biomasa.
2. Versatilidad de productos: debido a la complejidad de la estructura de la biomasa gran número de insumos químicos pueden ser fabricados mediante LHT.
3. Aumento de la velocidad de reacción al trabajar en condiciones cercanas al punto crítico del agua ya que la resistencia interfacial a la transferencia de masa es reducida.
4. Eliminación de patógenos que pueda contener la biomasa ya que la temperatura y el tiempo de reacción son suficientes para hidrolizar cualquier proteína que pueda estar presente incluyendo la de virus y bacterias.

2.2.1. Historia

“...I have stated that carbohydrates which are contained in farm products, wood, algae, etc., and which are formed by nature in enormous amounts and with greatest ease can be converted into liquid fuels.” (Ernst Berl, 1944, Pittsburgh, USA) [46].

El primero en afirmar que a partir de los carbohidratos encontrados en la biomasa pueden ser producidos combustibles líquidos fue el Profesor Ernst Berl [13], quien en 1934 lanza el primer comunicado al respecto con el título *Origin of asphalts, oil, natural gas and bituminous coal*. Posteriormente, en 1944 en la revista *Science* publica un artículo titulado *Production of oil from plant material* en donde manifiesta que los carbohidratos contenidos en la biomasa pueden ser convertidos en un líquido similar al petróleo utilizando un proceso hidrotérmico a 230 °C en un medio acuoso alcalino, recuperando de esta manera el 65 % del carbón contenido en la biomasa inicial y 75 % de su poder calorífico.

A pesar de que el proceso fue descubierto en la década de los 40's no fue hasta los años 70's que se comenzó a investigarlo con el fin de producir biocrudo. El motivo que impulsó a retomar la investigación en LHT fue la crisis del petróleo de los años 70's debido a la decisión de la Organización de Países Árabes Exportadores de Petróleo de no suministrar más petróleo a Estados Unidos y a los países de Europa Occidental que apoyaron a Israel en la guerra de Yom Kippur. Esto provocó inflación y reducción de la actividad económica de los países afectados y evidenció por primera vez la fuerte dependencia que tiene el mundo industrializado de las energías fósiles.

En 1971 el *Bureau of Mines* de EEUU comenzó la investigación de la LHT estudiando la conversión de carbohidratos en agua caliente comprimida para la producción de H_2 , para ello se utilizó Na_2CO_3 como catalizador y una atmósfera de CO ya que ambos favorecen la reacción de WGS, por su sigla en inglés. También en EEUU, Pittsburgh Energy Research Center construyó una planta piloto en Albany, Oregón con capacidad de 100 kg h^{-1} de madera de abeto Douglas para producir aceite de antraceno, el proceso operaba entre $300\text{-}370 \text{ }^\circ\text{C}$ y 200 bar en una atmósfera reductora de CO e H_2 utilizando Na_2CO_3 como catalizador. Esta planta cerró en 1981 por problemas técnicos que fueron resueltos por Lawrence Berkeley Laboratories con un pretratamiento de la biomasa. Sin embargo, debido a la falta de competitividad del biocombustible respecto al precio del petróleo la planta cerró definitivamente.

En 1982 la compañía Shell en Ámsterdam desarrolló el proceso *Hydrothermal Upgrading (HTU)* para producir biocrudo insoluble en agua donde la biomasa lignocelulósica se sometía a $300\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ y 100-180 bar por 5-20 min en un ambiente acuoso. Este proyecto se abandonó en 1988 y fue retomado en 1997 debido a iniciativas políticas medioambientales.

Desafortunadamente, la crisis financiera al final de los 2000 provocó que varias compañías trabajando en LHT cayeran en bancarrota. Como la compañía Changing World Technologies (CWT) que desarrolló el proceso de despolimerización térmica y el reformado químico y que cerró en el 2009. Posteriormente en el 2011 cerró SCF Technologies, quien desarrolló el proceso CatLiq.

En la actualidad algunas plantas de LHT han abierto, como las plantas de Steeper Energy (Dinamarca) que ha desarrollado un proceso llamado Hydrofraction que trabaja a condiciones cercanas del punto crítico del agua con catalizador homogéneo y una amplia variedad de biomasa. Esta es transformada en un biocrudo con un contenido del 85 % de la energía de la biomasa original y una conversión del 45 % [47]. La compañía instaló recientemente una planta piloto en la Aalborg University, Dinamarca, y planea construir

una planta demostrativa en Frederikshavn, Dinamarca, para la producción de combustibles libres de azufre para barcos.

Sapphire Energy Inc. (EEUU) y Muradel Ply Ltd. (Australia) son ejemplos de compañías que trabajan en la producción de combustibles líquidos a partir de microalgas. Muradel al momento tiene una planta piloto de 3 t día⁻¹ con 30 % en peso de sólidos y planea incrementar su capacidad a 6.5 t día⁻¹.

Algunas de las plantas y patentes que se han desarrollado al respecto se encuentran en la Tabla 2.3

Tabla 2.3: Plantas Piloto y Patentes de LHT.

Industria	Año y ubicación	Proceso
Pittsburg Energy Research Center (PERC LHT) [13]	1970-1980, EEUU	Conversión de Abeto en antraceno
Shell Research Laboratories (HTU) [13]	1970-1988, EEUU. Retomada en 1997-2000	Conversión de biomasa lignocelulósica
Changing World Technologies (CatLiq) [48]	2011, Dinamarca	Conversión de biomasa en proceso continuo
Tech Environmental (SlurryCarb) [49]	1992-2012, EEUU	Conversión de biosólidos
Steeper Energy [47]	Actualmente, Dinamarca	Biomasa leñosa
Conversión hidrotérmica de biomasa a hidrocarburos [50]	Patente US2013/007565 A1	Proceso de LHT
Conversión de material orgánico en aceite [51]	Patente US2013/0055623 A1	Proceso y equipo

El creciente interés académico en los procesos hidrotérmicos se traduce en un aumento en las publicaciones al respecto plasmado en la Figura 2.9. El interés en la CHT ha aumentado con la intención de producir materiales carbonosos avanzados, más que con la finalidad de obtener biocombustibles sólidos. El interés en LHT se debe tanto a la producción de combustibles líquidos como a la obtención de sustancias químicas de valor industrial. Tal es el caso de la producción de aldehído glicólico y láctico y HMF.

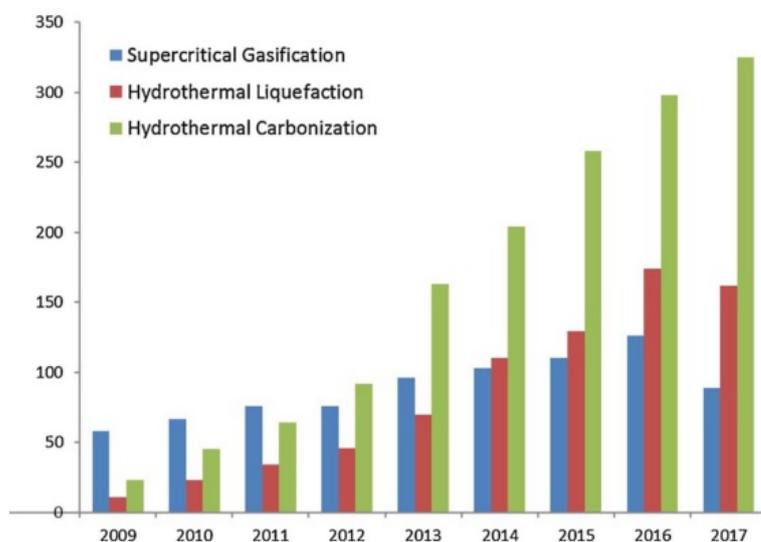


Figura 2.9: Publicaciones sobre Métodos Hidrotérmicos [46].

2.2.2. Comparación Pirólisis vs LHT

Aparte de la LHT, el otro método termoquímico para la producción de biocombustibles líquidos es la pirólisis, tanto la flash como la rápida, por lo que en este apartado se comparan ambas técnicas, así como las propiedades del combustible líquido producido. En la Figura 2.10 se encuentran los principales productos de la LHT y de la pirólisis rápida que se agrupan en gases, líquidos y sólidos.

El producto gaseoso es rico en CO_2 y puede contener gases combustibles como el CH_4 y el H_2 . La fase líquida puede utilizarse como combustible, en la fabricación de productos químicos o de gas de síntesis para combustibles avanzados. El producto sólido puede ser utilizado como combustible, pero también como material de más alto valor agregado en la fabricación de carbones activados, como remediador de suelos o incluso soporte catalítico.

La pirólisis rápida se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los $500\text{ }^\circ\text{C}$ en tiempos de reacción cortos, en el orden de segundos, alcanzando un rendimiento de bio-oil de hasta 75% [27], este alto rendimiento se debe a que el biooil puede contener agua, por lo que su PCS disminuye. Mientras que en la LHT el rendimiento alcanzado utilizando materiales lignocelulosicos ronda $17\text{-}35\%$ [1], los tiempos de reacción son mayores, en el orden de minutos, y la temperatura de reacción está en el rango de $250\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$.

El biooil de pirólisis es una mezcla compleja de cientos de compuestos orgánicos con alto contenido de agua. Una diferencia importante entre el

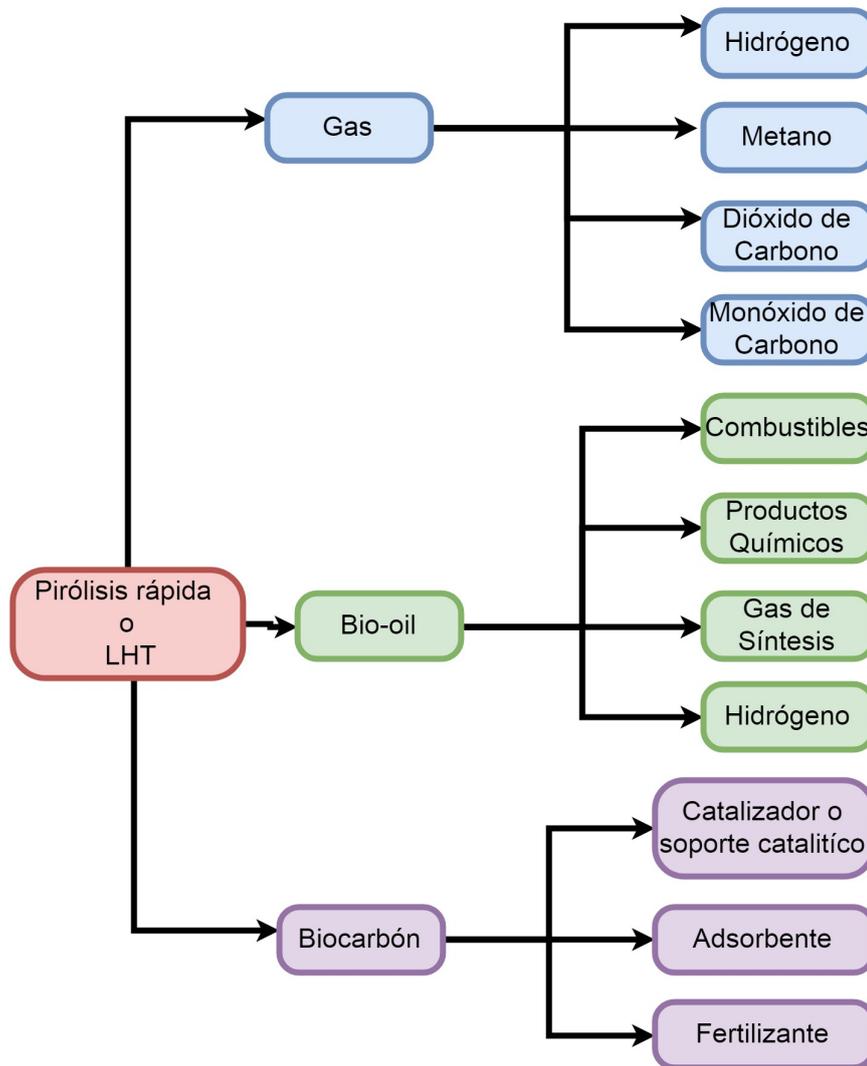


Figura 2.10: Productos de los procesos de Pirólisis Rápida o Licuefacción Hidrotérmica

biooil de pirólisis y el biocrudo de LHT es que en el primero se suelen encontrar azúcares [30], que no están presentes en el segundo. Esto sugiere diferentes mecanismos de reacción para cada proceso.

En la LHT los mecanismos químicos de transformación de la biomasa parecen ser iónicos [30], mientras que estos procesos no pueden ser llevados a cabo en la pirólisis debido a la ausencia de agua como solvente que los estabilice. Es por esto que durante la LHT la conversión de la biomasa se da por hidrólisis mientras que en la pirólisis rápida se da por termólisis [30].

Una de las principales ventajas de la LHT frente a la pirólisis es que en la LHT la biomasa no necesita ser secada evitando pérdidas energéticas propias de los procesos de secado. Sin embargo, esta no es la única ventaja, ya que la calidad del combustible líquido producido por LHT es mayor. El biooil de pirólisis rápida tiene una alta acidez TAN (100-200), alto contenido en oxígeno (36 %) y de agua (20 %), por consiguiente bajo PCS (22 MJ kg⁻¹) y tiene pobre miscibilidad con el crudo del petróleo y sus fracciones debido al alto contenido de oxígeno [11]. El biocrudo de LHT tiene un menor contenido de oxígeno (12 %), menor contenido de agua (5 %) y mayor poder calorífico (35 MJ kg⁻¹). En la Tabla 2.4 se pueden encontrar los pros y contras de ambos procesos.

Tabla 2.4: Comparación entre pirólisis rápida y LHT.

Método	Condiciones	Pros	Contras
Pirólisis rápida	Temperatura alta (>500 °C), tiempos de residencia cortos (1s), presión atmosférica, utiliza materia seca	Rendimiento de 80 % en base seca	Mala calidad de biooil, necesidad de biomasa seca
Licuefacción hidrotérmica	Temperatura moderada (250-400 °C), tiempo de residencia mayores (0.1-1 h), alta presión (5-25 Mpa)	Buena calidad de biocrudo	Presión alta, bajo rendimiento (20 %-60 %)

En lo que respecta al PCS del combustible líquido, para el biooil de pirólisis es de 15-25 MJ kg⁻¹ [10]1, mientras que para el biocrudo de LHT es de 30-36 MJ kg⁻¹ [30]. Esto se debe a que el biooil esta compuesto por una amplia gama de compuestos polares como ácidos, alcoholes, aldehídos, incluso azúcares [10]. En cambio en la LHT los compuestos altamente polares son disueltos en el agua del medio formando parte de la fase de compuestos orgánicos solubles en agua y solamente los compuestos con bajo contenido de oxígeno como los fenoles se encuentran en la fase oleosa que constituye el biocrudo. La caracterización de ambos biocombustibles se encuentra en la Tabla 2.5.

No obstante, uno de los principales problemas de la industrialización de la LHT es la necesidad de equipos que trabajen a alta presión.

Tabla 2.5: Características del biooil y el biocrudo [29].

Parámetro	LHT	Pirólisis rápida
Humedad (m/m %)	5	25
C (%)	77	58
H (%)	8	6
O (%)	12	36
PCS (MJ kg ⁻¹) ^a	35.7	22.6
Viscosidad (cps)	15 000 @ 61 °C	59 @ 40 °C

^a Base húmeda, ya que tanto el biocrudo como el bio-oil puede tener agua que proviene de la materia prima o se formó durante el proceso.

Capítulo 3

LHT de materiales lignocelulósicos

3.1. Materiales lignocelulósicos

La biomasa vegetal se forma a través de la conversión de CO_2 atmosférico en carbohidratos utilizando la luz solar en presencia de clorofila y agua. Las plantas verdes, utilizando la energía de la luz solar, rompen la molécula de agua produciendo electrones y protones, los cuales son utilizados para convertir el CO_2 en glucosa, liberando oxígeno [52]. Este proceso es conocido como fotosíntesis y se representa en la Ecuación 3.1 con entalpía de reacción de -480 kJ mol^{-1} .



La fotosíntesis es el proceso fundamental que proporciona energía a una amplia gama de organismos vivos. Sin embargo, es un proceso de baja eficiencia ya que solamente el 20% de la energía absorbida por las hojas se convierte en energía química [18].

Los principales componentes de la biomasa lignocelulósica son los extractivos, la pared celular y los minerales. Cada uno de estos componentes y su proporción varía según el tipo de biomasa y su etapa de desarrollo. Los extractivos incluyen proteínas, aceites, almidón o algún tipo de azúcar. Los minerales son la parte inorgánica de la biomasa. En los materiales lignocelulósicos tanto los extractivos como los minerales se encuentran en menor proporción que las fibras de la pared celular.

La pared celular de los materiales lignocelulósicos está compuesta principalmente de carbohidratos y lignina. Los carbohidratos están conformados

principalmente por celulosa y hemicelulosa, cuya función es aportar estructura a la planta, mientras que la lignina mantiene las fibras unidas. El contenido de estos tres constituyentes varía según el tipo de planta y la etapa de crecimiento de esta, la relación de estos tres constituyentes para diferentes tipos de biomasa se encuentra representada en la Figura 3.1, estos porcentajes suelen estar en el rango de: 40-60 % celulosa, 15-30 % hemicelulosa y 10-25 % lignina [27].

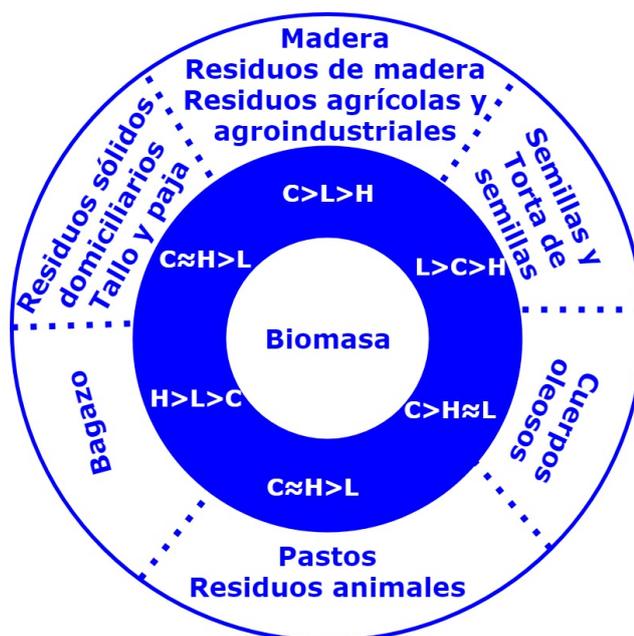


Figura 3.1: Relación Celulosa (C), Hemicelulosa (H) y Lignina (L) en diferentes cuerpos vegetales. Datos obtenidos de [9]

En las maderas, cada tipo presenta una relación de estos compuestos diferente, aunque la celulosa se encuentra entre 40-50 %, la hemicelulosa entre 20-40 % mientras que la fracción de lignina en maderas duras está entre 18-25 % y en maderas blandas su contenido es mayor, en el rango de 25-35 %, solamente el 0-2 % de la masa de la madera corresponde a los extractivos. En lo que respecta a su composición elemental la madera está constituida por 49 % de carbono, 44 % de oxígeno y 7 % de hidrógeno, además contiene pequeñas cantidades de nitrógeno y iones metálicos [18], [43].

Las células de la madera son huecas, alargadas y fusiformes, dispuestas de forma paralela unas con otras [52]. La capa exterior del tronco o ramas de un árbol se llama corteza, que está compuesta por una porción exterior muerta y una interior viva, esta última es la encargada de llevar sustrato desde las hojas hasta las partes crecientes del árbol. La parte interna a la

corteza está compuesta por una capa conocida como albura, que lleva la savia desde las raíces a las hojas de la planta.

Las traqueidas son las células que transportan los fluidos en la planta. Pueden variar en forma, pero generalmente son cortas y puntiagudas. La longitud de una traqueida promedio es de $1000 \mu\text{m}$ en la madera dura y de $3000\text{-}8000 \mu\text{m}$ para la madera blanda, con un diámetro promedio de $33 \mu\text{m}$. Las traqueidas forman una pared primaria externa y otra secundaria interna, unidas por una capa llamada lamela media que está compuesta principalmente de lignina. La pared secundaria interna está conformada por tres capas: S1, S2 y S3. La capa más gruesa, S2 está conformada por microfibrillas, que consisten en moléculas largas de celulosa con hemicelulosa incrustada, con mayor contenido de celulosa, mientras que la capa S3 es más rica en hemicelulosa (ver Figura 3.2)[52].

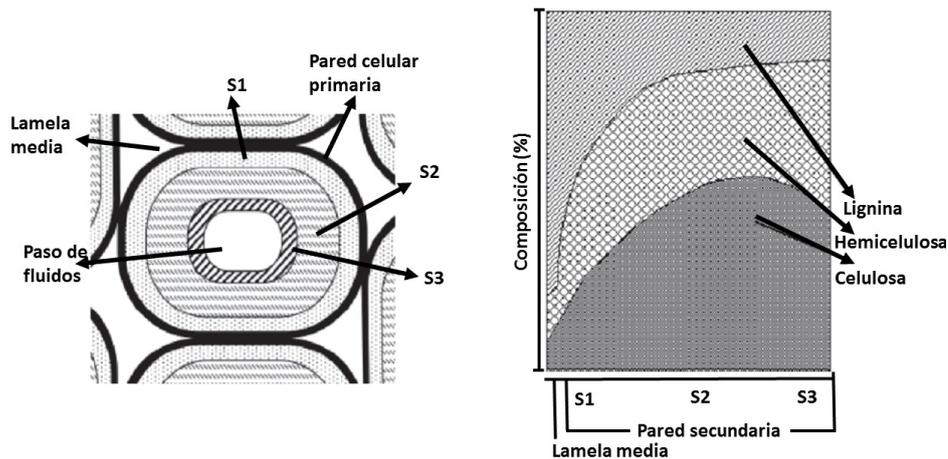


Figura 3.2: Pared celular y su composición. *Adaptación de [52].*

La composición química de la biomasa vegetal no solamente cambia de acuerdo a la especie utilizada, sino que también cambia según la madurez de esta, ya que durante el desarrollo de la planta hay un engrosamiento y lignificación de la pared celular (incremento de la pared celular secundaria). Esto causa un incremento de la proporción estructural de la planta [11].

La composición de diferentes maderas en cuanto a su contenido de lignina/celulosa/hemicelulosa se muestra a modo ilustrativo en la Tabla 3.1.

En los apartados siguientes se presenta la constitución de los principales

Tabla 3.1: Composición de algunos materiales lignocelulósicos [52]

Planta	Lignina (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)
Caducifolias	18-25	40-44	15-35
Coníferas	25-35	40-44	20-32
Sauce	25	50	19
Alerce	35	26	27

compuestos que conforman los materiales lignocelulósicos con la finalidad de entender la composición de la materia prima de este trabajo y los mecanismos de reacción que pueden ocurrir cuando es sometida a procesos hidrotérmicos, así como los posibles productos que se pueden obtener a partir de ella.

3.1.1. Celulosa

La celulosa es el componente orgánico más común en el planeta [52], por ser el principal constituyente de la biomasa vegetal. La fórmula general de la celulosa es $(C_6H_{10}O_5)_n$ y está constituida por una estructura lineal de polisacáridos compuesta por unidades de *D*-glucosa [11] con alto grado de polimerización ($DP < 10\,000$) y peso molecular grande ($< 500\,000$). Las moléculas de glucosa presentan uniones glicosídicas $1,4'$ - β y fuertes interacciones intra e intermoleculares (ver Figura 3.3).

Se conforma así una estructura cristalina de miles de unidades de glucosa que proporciona estructura esquelética a la mayor parte de la biomasa vegetal [52]. Esta cristalinidad está dada por la presencia de grupos hidroxilo que favorecen la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas. Estas conexiones, junto con las fuerzas de Van der Waals entre los diversos niveles de la celulosa, permiten formar una estructura compacta y ordenada [18]. Los grupos hidroxilo son los más abundantes en la molécula de celulosa, seguidos por los enlaces acetal que forman el anillo de piranosas.

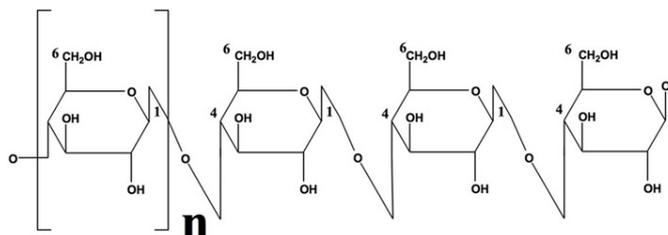


Figura 3.3: Estructura de la celulosa

La cristalinidad de la celulosa influye en su reactividad en los procesos hidrotérmicos. Es un compuesto no polar que tiende a solubilizarse en agua a medida que aumenta la temperatura [1]. Aunque las moléculas individuales de celulosa presentan una naturaleza higroscópica la estructura cristalina de la celulosa es hidrófoba por lo que la adsorción de agua solo es posible en las regiones amorfas [18]. La región cristalina de la celulosa también tiene una mayor estabilidad térmica que la región amorfa [27], por lo que las zonas amorfas se degradan primero, mientras que la parte cristalina debe absorber suficiente calor para romper los puentes de hidrógeno de la red y romper la estructura cristalina.

En soluciones acuosas las formas α y β de la *D*-glucosa existen en equilibrio, al igual que una baja concentración de la cadena abierta [31], la cual es la más reactiva. Los procesos químicos más importantes en la degradación de la celulosa son la hidrólisis y la oxidación; en las condiciones de LHT la ruta de degradación es la hidrólisis ya que el proceso ocurre en atmósfera no oxidante. Durante la hidrólisis los enlaces éster y acetal son atacados dando lugar a monómeros de glucosa y otros oligómeros. La hidrólisis puede ocurrir tanto en medio ácido como alcalino, siendo más susceptible al ataque ácido [18].

3.1.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa es una estructura ramificada heterogénea compuesta por polisacáridos con hexosas y pentosas en su estructura [31], [1] (ver Figura 3.4). Este polisacárido es heterogéneo y está constituido principalmente por galactosa, manosa, *D*-glucopiranososa, *L*-arabinofuranosa y xilosa, siendo este último el compuesto más abundante en las hemicelulosas [38] [34]. Sin embargo, la composición de monosacáridos depende del origen poligenético de la especie de la planta [11].

Al igual que en la celulosa los grupos más abundantes son los hidroxilos, seguidos por los enlaces acetales presentes en los anillos de los azúcares y los enlaces éster de los grupos acetilos [52]. La hemicelulosa esta unida a la celulosa por puentes de hidrógeno y a la lignina mediante enlaces covalentes [35]

Presenta un menor grado de polimerización que la celulosa (DP<100-200) y a diferencia de esta la hemicelulosa no es cristalina, por lo que los enlaces y grupos funcionales son más accesibles a ataques químicos. En este caso la hidrólisis ataca los enlaces acetal y éster, que en medio ácido conduce a la formación de ácido acético lo que aumenta la acidez del medio y conduce al ataque de nuevos grupos. Mientras que los agentes oxidantes como el clo-

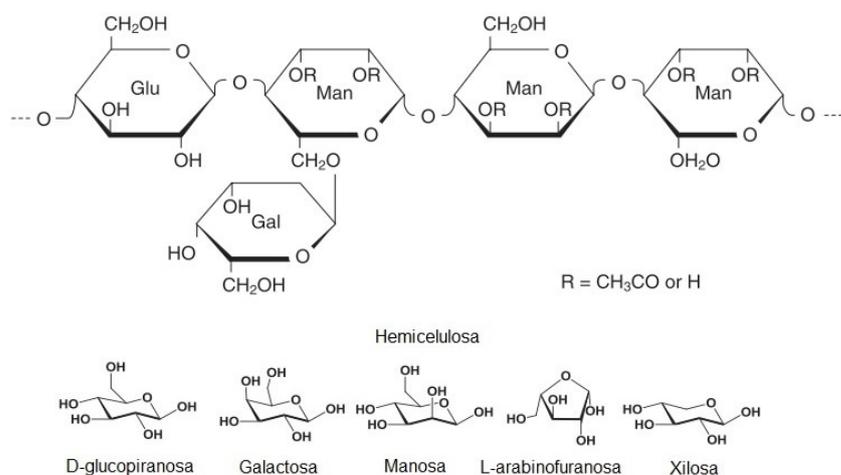


Figura 3.4: Estructura de la hemicelulosa y sus monómeros

ro, el bromo o el yodo convierten los grupos aldehído en ácidos aldónicos [52].

3.1.3. Lignina

La lignina es una parte integral de la pared celular secundaria de las plantas que mantiene las fibras unidas y protege al material de ataques químicos y/o biológicos [1]. Es altamente insoluble, incluso en ácidos fuertes y es el compuesto más recalcitrante de la biomasa lignocelulósica. La unidad básica de la lignina es el fenilpropano sustituido el cual esta representado en la Figura 3.5.

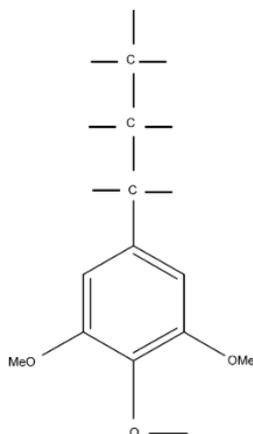


Figura 3.5: Estructura del monómero de lignina [53].

La lignina es un polímero complejo altamente ramificado de fenilpropano sustituido por grupos hidroxilo y alcoxi [52]. Está formada principalmente por tres unidades de alcoholes: *p*-cumarílico, coniferílico y sinapílico (ver Figura 3.6) que son precursores de *p*-hidroxifenilo, guayacilo y siringilo [18]. El tipo de biomasa determina la proporción de lignina en la misma, así como la proporción de alcoholes en la lignina. Las plantas herbáceas suelen tener un menor contenido de lignina, mientras que las maderas blandas tienen el más alto contenido de lignina [27].

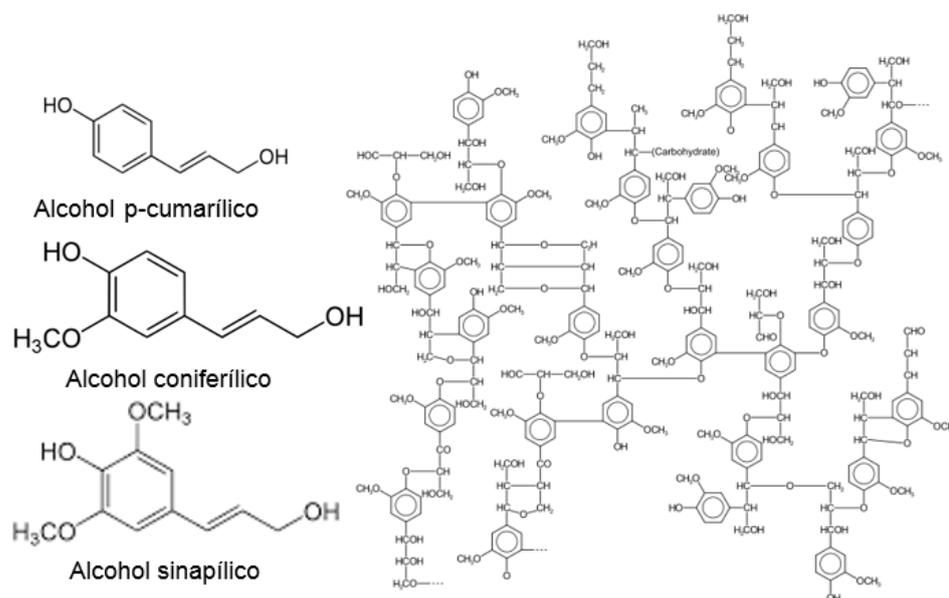


Figura 3.6: Estructura de la lignina y sus monómeros

El tipo de lignina se clasifica según la proporción en la que se encuentran estos alcoholes. La lignina de la madera blanda está principalmente constituida por guayacilo con pequeña proporción de *p*-hidroxifenilo, mientras que la madera dura está conformada principalmente por unidades de siringilo y guayacilo en proporción 1:1 a 1:3 y solamente contiene trazas de *p*-hidroxifenilo [18].

La lignina presenta un mayor PCS que el de la hemicelulosa o la celulosa [34] debido a la presencia de menor número de oxígenos en su estructura, por lo que se espera la producción de biocrudos con alto PCS en materiales con alto contenido de lignina, siempre y cuando sus fragmentos logren ser estabilizados en la fase líquida. Debido a su composición la lignina es una fuente promisoría de compuestos fenólicos que pueden ser usados como monómeros para la síntesis de otros compuestos aromáticos [14], [54].

3.2. Mecanismos de reacción de la LHT

Las reacciones que sufre la biomasa en la LHT son diferentes a las que sufre en los métodos termoquímicos secos debido al cambio de las propiedades fisicoquímicas del agua cerca del punto crítico. La rápida transferencia de masa y energía de las reacciones en fase líquida, como es el caso de la LHT, es una de las razones por las cuales la temperatura necesaria para realizar los procesos hidrotérmicos es menor que la temperatura necesaria para realizar los procesos secos homólogos [30].

A medida que la temperatura y la presión aumentan el agua se vuelve más compatible con compuestos orgánicos [31]. En estas condiciones se llevan a cabo reacciones de condensación, escisión e hidrólisis, entre otras. Una de las características de los procesos hidrotérmicos es la alta velocidad de hidrólisis; debido a esta reacción la biomasa es disuelta en agua y posteriormente permite que sus intermediarios sufran reacciones consecutivas.

La ruta de reacción de la biomasa lignocelulósica durante la LHT puede ser dividida en tres etapas: despolimerización, descomposición de monómeros y recombinación de sub-productos [1]. El proceso de despolimerización de la biomasa comienza por la dispersión de los fragmentos de biomasa que son solubles en agua alrededor de los 100 °C, seguida por la hidrólisis de los biopolímeros en oligómeros solubles en agua aproximadamente a 150 °C. Posteriormente se da la ruptura de los puentes de hidrógeno intra e intermoleculares [34] causando la desintegración de la celulosa y la hemicelulosa en monómeros simples como glucosa, furfural o ácido acético [31], por lo que se produce un lodo a temperaturas cercanas a los 200 °C y 1 MPa de presión [35].

Posteriormente durante la descomposición, las moléculas pierden agua por deshidratación y CO₂ por descarboxilación lo que facilita la remoción de átomos de oxígeno de los productos del proceso. Debido a la carencia de hidrógeno disponible que estabilice los intermediarios formados estos tienden a recombinarse o repolimerizar para formar moléculas más estables.

En primera instancia se forman los compuestos orgánicos solubles en agua como los ácidos orgánicos, compuestos tipo furano, aldehídos y fenoles. Posteriormente los compuestos orgánicos solubles forman clusters aromáticos mediante condensación o polimerización y subsecuentemente aromatización y deshidratación intramolecular o tautomerismo ceto-enol. Si los clusters alcanzan la supersaturación se inicia la nucleación de compuestos

aromáticos y posteriormente el crecimiento de cristales a partir de los grupos oxigenados que contiene, formando microesferas de hydrochar.

Otros compuestos intermediarios repolimerizan formando biocrudo, el cual contiene generalmente ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, fenoles y otros compuestos aromáticos [1]. Los compuestos producidos por LHT de materiales lignocelulósicos son cientos, pero en términos generales pueden ser clasificados en ácidos orgánicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, furanos y fenoles [43].

3.2.1. Mecanismos de reacción de los constituyentes de la biomasa

La degradación de los constituyentes de los materiales lignocelulósicos ocurre a diferentes temperaturas, según lo reportado en análisis termogravimétricos [32]: la hemicelulosa es el material más reactivo e inicia su descomposición en el rango de temperatura de 210-300 °C. Posteriormente la celulosa, que degrada en el rango de temperatura de 300-375 °C; la mayor estabilidad de la celulosa respecto a la hemicelulosa es debido al mayor grado de cristalinidad, lo que le confiere al material mayor estabilidad térmica. La lignina es el componente más recalcitrante y se descompone en el rango de 150-1000 °C. Aunque inicia su descomposición a temperatura baja, solamente la lignina más inestable es la que reacciona, en tanto que la mayor parte de la lignina requiere temperaturas altas para su descomposición [33]; en el rango de 300-550 °C es donde ocurre su mayor descomposición. Posteriormente los productos de la descomposición de estos materiales reaccionan entre ellos haciendo complejo el mecanismo de reacción de la biomasa en su conjunto.

El mecanismo de reacción de la biomasa durante el proceso de LHT aún no está completamente dilucidado, es por esto que se han estudiado los mecanismos en compuestos modelo como la celulosa, glucosa, lignina de diversos orígenes y hemicelulosa con el fin de entender los mecanismos de reacción de los materiales que conforman la biomasa lignocelulósica y posteriormente proponer rutas de reacción de la biomasa en su conjunto.

A continuación se describe las posibles reacciones que sufren los constituyentes de los materiales lignocelulósicos por separado. Sin embargo, es importante recalcar que el mecanismo de reacción de la biomasa es más complejo que la suma de los mecanismos de sus constituyentes, debido a las interacciones que puedan tener entre si los intermediarios de los diferentes constituyentes.

Hemicelulosa

La hemicelulosa es el primer componente de la biomasa lignocelulósica que se degrada debido a su falta de cristalinidad. Su descomposición se lleva a cabo entre los 200-300 °C [18]. El mecanismo de transformación de la hemicelulosa se muestra en la Figura 3.7.

Los monosacáridos de la hemicelulosa pueden craquear con facilidad produciendo 1-hidroxi-2-propanona, furanona y otros compuestos de moléculas pequeñas. A su vez, algunas ramificaciones en la cadena de xilanos producen ácido acético, fórmico y CO₂ [27].

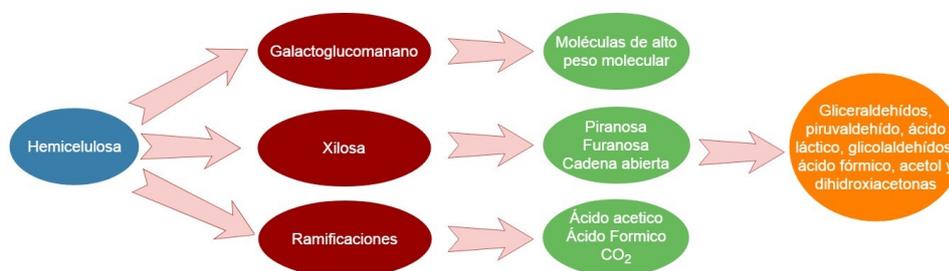


Figura 3.7: LHT de la hemicelulosa.

Uno de los principales azúcares que componen a la hemicelulosa es la xilosa que se libera al hidrolizar la hemicelulosa a 180 °C. La xilosa produce anillos de piranosa, furanosa o cadena abierta. De estos, la cadena abierta es más reactiva y produce gliceraldehídos, piruvaldehído, ácido láctico, glicolaldehídos, ácido fórmico, hidroxiacetona y dihidroxiacetonas [29], principalmente por mecanismos de retro-aldo condensación [33]. Por otro lado, se piensa que el furfural forma estructuras aromáticas de piranosa [35] [55].

La composición de la hemicelulosa afecta la composición del bioerudo [56]. La hemicelulosa proveniente de maderas blandas está compuesta principalmente de galactoglucomanano, el cual produce moléculas de alto peso molecular, mientras que la hemicelulosa de maderas duras tienen mayor proporción de xilano el cual forma xilosa que como se mencionó produce aldehídos y cetonas.

Celulosa

El mecanismo general de transformación de la celulosa en condiciones de LHT se muestra en la Figura 3.8. La celulosa no es soluble en agua a condiciones estándar. Sin embargo, comienza a disolverse a 180 °C [33], aunque algunas celulosas por ejemplo la celulosa microcristalina, son estables hasta

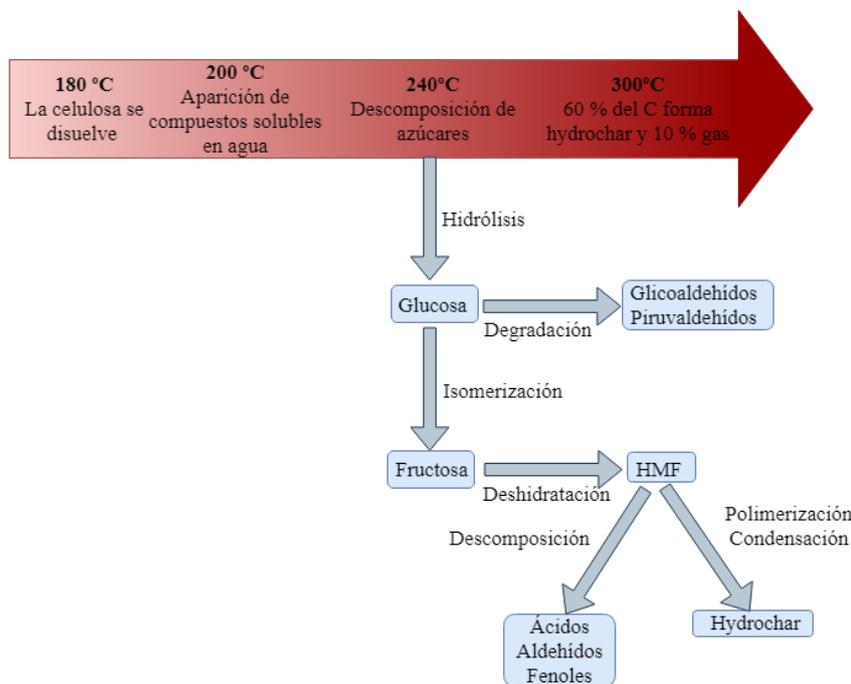


Figura 3.8: Degradación de la celulosa

los 210 °C [57] y a 330 °C se disuelve completamente [33]. La celulosa despolimeriza por dos reacciones principales 1) hidrólisis de enlaces glicosídicos y 2) deshidratación de los terminales reducidos de la glucosa vía escisión de los enlaces glucosídicos.

La formación de compuestos orgánicos solubles en agua se da a temperaturas próximas a los 200 °C, se piensa que estos compuestos son precursores del biocrudo que se forma a partir de la celulosa [31]. Al aumentar la temperatura a 240 °C los azúcares comienzan a descomponerse para formar gases, biocrudo e hydrochar. Cuando la temperatura aumenta a 300 °C casi el 60 % del carbono contenido en la celulosa pasa a formar hydrochar y el 10 % pasa a la fase gaseosa [33].

La celulosa al hidrolizar forma glucosa, la cual existe bajo la forma de cadena abierta, anillo de piranosa y anillo de furanosa. La glucosa isomeriza en fructosa rápidamente [29] la cual se encuentra en sus dos formas de anillo y cadena abierta, por tanto a partir de la glucosa existen al menos seis formas de monosacáridos en la solución. La forma de cadena abierta de los carbohidratos es propensa a formar aromáticos mediante reacciones de ciclización y condensación [35].

La glucosa degrada mayormente en fragmentos como glicolaldehídos, pi-

ruvaldehídos, gliceraldehídos, etc, mientras que la fructosa deshidrata produciendo HMF [29]. Si el HMF descompone forma ácidos, aldehídos y fenoles, compuestos encontrados en el biocrudo [53], [58], [59]; en cambio si polimeriza o condensa mediante deshidratación intra / intermolecular, aldcondensación, tautomerismo ceto-enol forma esferas de hydrochar [35],[57].

Se ha reportado que a temperaturas entre 330-350 °C el HMF forma productos aromáticos hidroxilados como el 1,2,4-bencetriol. Este producto intermediario también produce alquitranes con un contenido de 18 % de oxígeno, los cuales tienen tendencia a repolimerizar para formar hydrochar [31].

La celulosa amorfa produce más furfural y HMF en el rango de temperaturas de 200-300 °C [27], por tanto se piensa que este tipo de celulosa lleva a una producción de hydrochar.

Desde el punto de vista de los productos mediante la LHT de la celulosa es posible obtener: HMF, furfural, pirovaldehído, dehidroxiacetona, gliceraldehídos, glicolaldehídos, eritrosa [33], ácidos, fenoles[57], gases e hydrochar.

Lignina

Los anillos aromáticos que conforman la lignina son estables térmicamente y en condiciones hidrotérmicas descompone principalmente en fenoles [35]

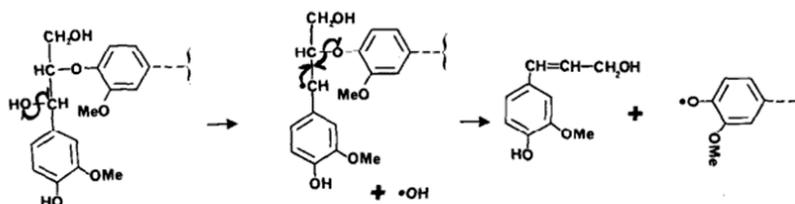
Más de 2/3 de los enlaces de la lignina son del tipo éter, los cuales tienen una baja entalpía de disociación. Estos enlaces hidrolizan fácilmente para producir estructuras fenólicas básicas, las cuales hidrolizan posteriormente para producir su correspondiente producto aromático por escisión C-C [60].

La degradación de la lignina que constituye los materiales lignocelulósicos se da en dos etapas [34]. En la primera etapa se rompen los enlaces lignina-carbohidratos y los fragmentos de la lignina con bajo peso molecular y alta reactividad son solubilizados en agua. Esta etapa es la más rápida. Durante la segunda etapa los fragmentos solubles reaccionan unos con otros por recondensación y repolimerización. Esa etapa es catalizada por los ácidos que produce la hemicelulosa durante la LHT [18] y precipitan en una fase sólida comúnmente llamada pseudolignina.

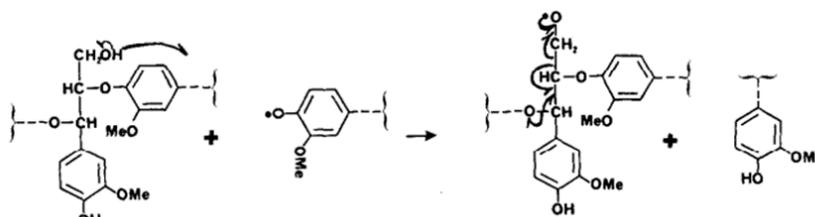
Un posible mecanismo de reacción en condiciones hidrotérmicas está representado en la Figura 3.9. La estructura de la lignina es degradada mediante la acción de radicales libres; en primera instancia se elimina el grupo hidroxilo y el metilbenceno formando monolignoles, posteriormente la transferencia de hidrógeno del grupo hidroxilo en la posición γ a las especies de radicales libres conduce a la formación de dímeros, formaldehído y metoxi-

fenoles como el guaiacol que es un producto común en la degradación de la lignina [53], [56]. Los radicales libres fenólicos formados condensan y repolimerizan fácilmente produciendo hydrochar [58].

1. Formación del doble enlace por eliminación del grupo hidroxilo y metilbenceno



2. Transferencia de hidrógeno al radical libre y eliminación del formaldehído



3. Formación de metoxifenoles, formaldehído y dímeros

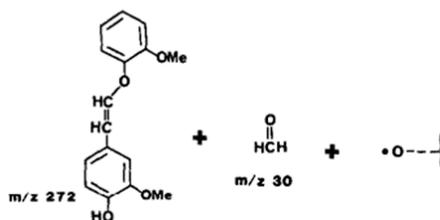


Figura 3.9: Mecanismos de reacción de la lignina [53], [56].

Debido a que los monolignoles que se producen dependen de la composición inicial de la lignina, los derivados de la LHT dependen del tipo de madera de partida. En el caso de las maderas blandas los principales productos se deben a la degradación del guayacilo, entre los que se encuentran: la vainillina, el ácido vanílico, el alcohol dihidroconiferílico y el guaiacol. En los compuestos derivados de maderas duras, además de los compuestos antes mencionados, se pueden encontrar también siringaldehído, ácido siringico y sinapaldehído provenientes del siringilo [18].

La parte aromática de la lignina es el precursor de monómeros fenólicos u oligómeros, mientras que la producción de metano y metanol proviene de los grupos metoxi [61], tal como se indica en la Figura 3.10. Los ácidos orgánicos solubles en agua se producen debido a la descomposición de la cadena de propilo de la unidad de fenilpropano pero no a la fracción aromática de la lignina [54].

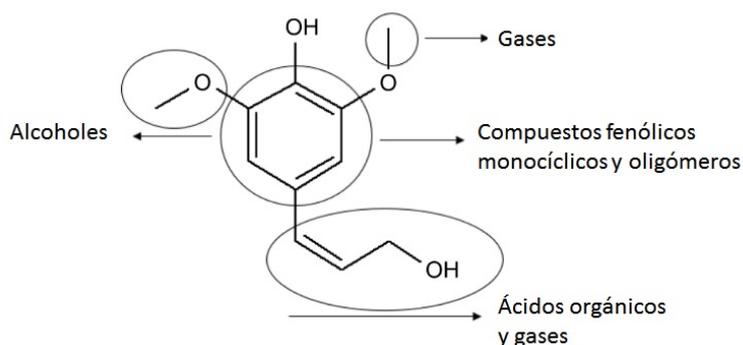


Figura 3.10: Productos de la lignina [61].

Los compuestos producidos por la LHT de la lignina incluyen ácidos hidroxibenzoicos como el ácido gálico, vanílico, siríngico, 4-hidroxibenzoico, protocatéxico, 3-hidroxibenzoico, aldehídos como siringaldehído y sinapaldehído, acetofenonas y ácidos carboxílicos [18].

De forma general el peso molecular promedio de los productos derivados de la lignina decrece con la severidad del proceso hidrotérmico [18]. Sin embargo, en condiciones severas de reacción los fragmentos de la lignina disueltos tienden a repolimerizar junto con los productos de la degradación de azúcares, esto tiene efectos negativos en el rendimiento y las propiedades del biocrudo [14].

Es por esto que la lignina tiende a producir más hidrochar y menos gas en las condiciones de LHT mientras que la celulosa produce más orgánicos solubles en agua. Se encontró que un mayor contenido de lignina en el material lignocelulósico conlleva un aumento en la producción de hidrochar [31].

Los materiales que presentan mayor contenido de lignina necesitan condiciones más severas para degradarse: un ejemplo de esto es la LHT de diferentes partes de la palma de aceite. Las fracciones con mayor contenido de lignina como la fibra de mesocarpio y cáscara de la almendra tienen un mayor rendimiento de biocrudo a temperaturas más elevadas (450 °C) comparado con el manojito de fruta vacía (390 °C) el cual tiene un contenido

de lignina menor [32]. Al estudiar diferentes biomásas el grupo de Chang [54] llegó a la misma conclusión, ya que la reactividad de la biomasa a la misma temperatura fue decreciendo cuando el contenido de lignina en su estructura aumentaba, teniendo la siguiente actividad: celulosa>aserrín de madera>casaca de arroz>lignina.

Una alternativa para desfavorecer la producción de hydrochar en la LHT de lignina es la adición de solventes como etanol, fenol o catalizadores como sales alcalinas [33] para estabilizar los subproductos de la lignina y evitar su repolimerización. La adición de álcali o solventes orgánicos en el medio de reacción aumenta la extractibilidad de la lignina, por lo que su descomposición se acelera [14].

Biomasa lignocelulósica

La LHT es un proceso eficaz para reducir la cantidad de oxígeno presente en los biocombustibles líquidos y sólidos mediante descarboxilación y deshidratación. En el caso de la celulosa la relación O/C se reduce desde el comienzo del proceso y en cada una de las etapas intermediarias. La lignina se comporta de la misma manera, pero su punto de partida es una relación O/C más baja [41].

La disminución de la relación O/C es importante a efectos de la obtención de biocrudos con un contenido de oxígeno bajos y altos poderes caloríficos. Una de las reacciones que ayuda a la disminución de la relación O/C es la condensación aldólica que ocurre entre dos grupos carbonilo de moléculas distintas los cuales reaccionan eliminando un oxígeno de una de ellas y dos hidrógenos de la otra en forma de agua, dando como resultado moléculas de alto peso molecular pero con menor contenido de oxígeno. Estas reacciones son mitigadas en presencia de agentes reductores como el monóxido de carbono o el hidrógeno, ya que estos agentes mantienen bajo el contenido de los grupos carbonilo disponibles [31].

Los radicales libres de hidrógeno también participan en la remoción de oxígeno de los componentes de la biomasa, ya que reaccionan con los grupos carbonilo e hidroxilo formando parafinas y agua. Esta remoción ocurre solo por la acción de radicales libres de hidrógeno, no por la presencia de hidrógeno molecular, es por esto que la adición de CO en la atmósfera de LHT es benéfica ya que produce radicales libres de hidrógeno mediante la Reacción de desplazamiento de agua (WGS) representada en la Figura 3.11 a). En la Figura 3.11 b)-e) se presenta una posible ruta de deshidratación de los diferentes grupos funcionales que conforman la biomasa por acción de radicales libres [31].

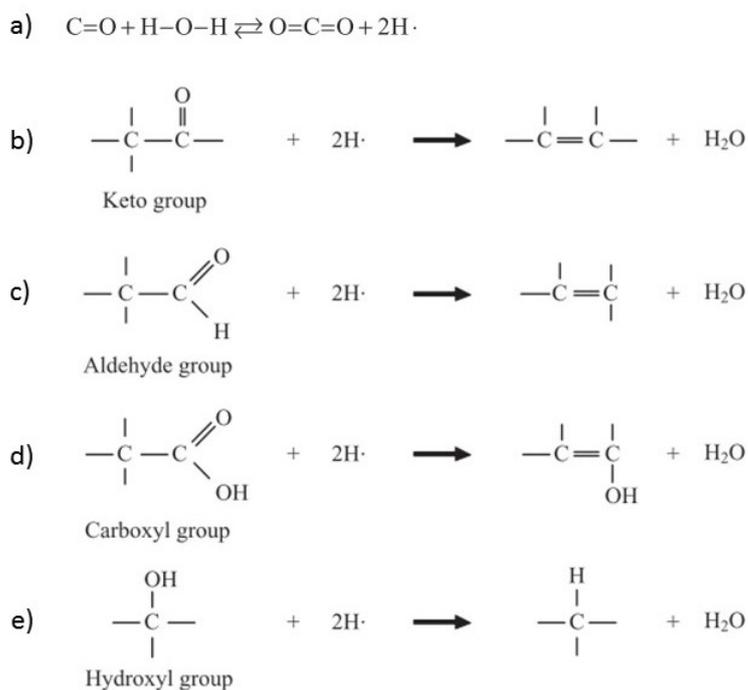


Figura 3.11: Mecanismos de reacción mediante radicales libres [31].

Un esquema general de las reacciones que se llevan a cabo durante la LHT y la interacción entre los subproductos para formar gas, biocrudo e hydrochar se muestra en la Figura 3.12. Entre ellas se encuentran la hidrólisis, escisión de enlaces C-C, deshidratación, aromatización, reacciones de radicales libres, polimerización, condensación y descomposición, lo cual hace que el mecanismo de reacción sea complejo.

De forma general se dice que el contenido de celulosa y hemicelulosa en la biomasa aumenta la fracción de biocrudo debido a la descomposición de los sacáridos, mientras que el contenido de lignina aumenta la fase sólida [35], ya que esta última es conocida por la gran cantidad de hydrochar que forma debido a la repolimerización de sus productos [43].

La interacción entre los carbohidratos y la lignina aumenta la formación de fenoles derivados de la lignina e inhibe la formación de hydrochar [27]. Esto puede deberse a que los radicales de la lignina se combinan rápidamente con los radicales de los carbohidratos evitando así la repolimerización [56]. También a que la celulosa o el xilano pueden actuar como donadores de hidrógeno para la lignina [54].

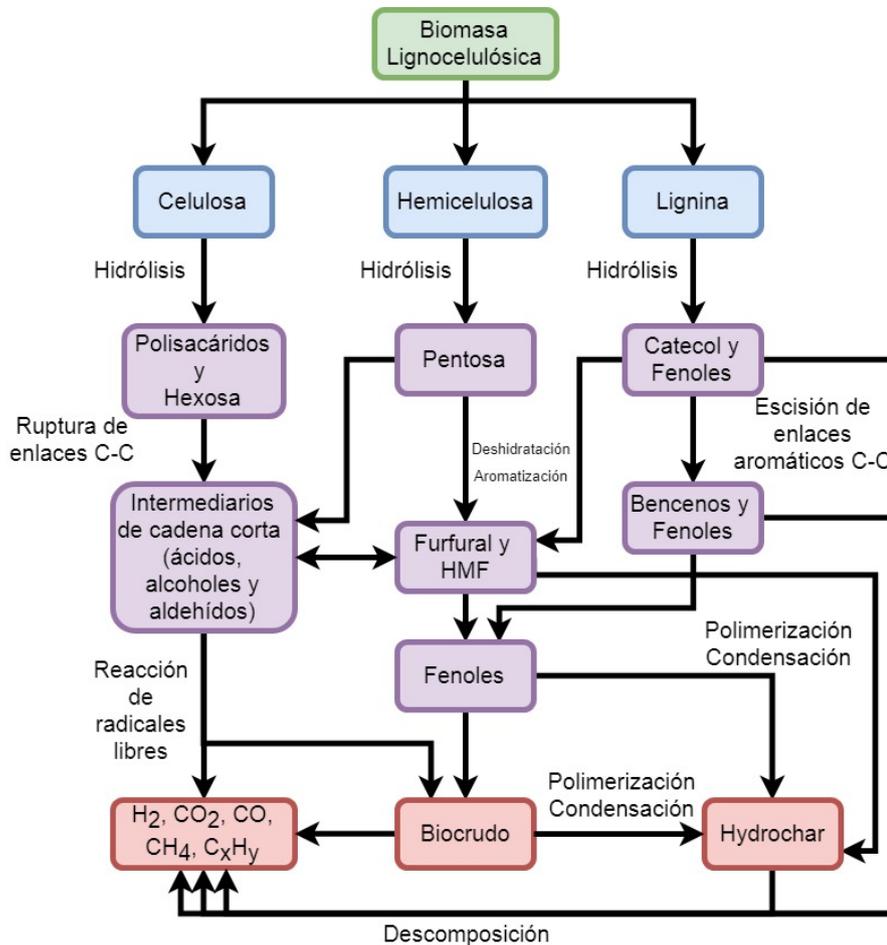


Figura 3.12: Producción de gas, biocrudo e hidrochar mediante LHT a partir de biomasa lignocelulósica. Adaptación de [35].

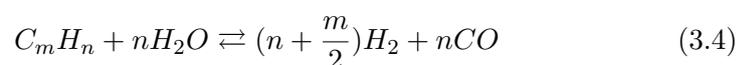
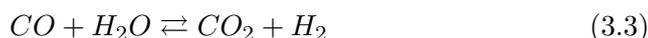
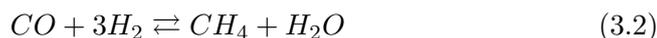
3.2.2. Mecanismos de reacción para la formación de los productos

Producción de la fase gaseosa

Las reacciones responsables de la producción de la fase gaseosa son: WGS, reformado húmedo, metanación y descarboxiación. Estas reacciones son afectadas por la temperatura, el tiempo de reacción, el catalizador utilizado y su concentración [54].

El metano además de ser producido por metanación (Ecuación 3.2), también puede ser producido por desalquilación de las estructuras de alquilfenol o la remoción de grupos funcionales de las estructuras fenólicas de la lignina, mientras que la producción de hidrógeno se debe a la despolimerización

de la lignina, la reacción de WGS (Ecuación 3.3) o el reformado húmedo (Ecuación 3.4) [54]. Debido a estas últimas reacciones el hidrógeno producido durante el proceso de LHT no proviene solamente de la biomasa, sino que también proviene de la reacción de moléculas de agua, lo cual se ha confirmado gracias al uso de isótopos [31].



Producción de la fase sólida

Como se vio con anterioridad, la formación de hydrochar es inevitable en la LHT de lignina sin catalizador [54] debido a la repolimerización y condensación de sus intermediarios. Sin embargo, el hydrochar también es producido por la repolimerización del HMF formado a partir de la celulosa. Por tanto el hydrochar puede ser producto tanto de la celulosa como de la lignina [34].

El hydrochar producido por repolimerización o condensación, ya sea de lignina o celulosa, presenta grupos oxigenados estables en el centro de las partículas, mientras que los grupos oxigenados en la superficie son reactivos e hidrofílicos [57], debido a esta reactividad una vez que el hydrochar es nucleado continúa creciendo.

Producción de la fase líquida

Los sacáridos provenientes de la descomposición de la celulosa y de la hemicelulosa se descomponen en alcoholes de cadena corta y ácidos grasos mediante reacciones de isomerización, escisión y deshidratación, en tanto que los derivados de la lignina forman compuestos fenólicos o aromáticos [60]. Aunque los compuestos fenólicos también pueden ser formados mediante la condensación o ciclación de los carbohidratos [30],[58].

Las cetonas cíclicas son mayormente obtenidas a partir de la celulosa mediante reacciones de hidrólisis, deshidratación y ciclación [58] al igual que los compuestos solubles en agua que se forman debido a la degradación de los carbohidratos [56].

El biocrudo está compuesto principalmente por fenoles, los cuales no son termodinámicamente estables, pero son estabilizados debido a la baja temperatura de la LHT [30] y la presencia de agua lo cual impide que sean transformados en gases. Estos fenoles pueden provenir de la despolimerización parcial de la lignina [18] y de los carbohidratos [30]. La concentración y el tipo de compuestos fenólicos dependen de las condiciones de reacción y de la composición de la madera de partida [18].

La mayoría de los compuestos fenólicos producidos se han identificado como: alcoholes, aldehídos, cetonas. También se han identificado compuestos aromáticos como: ácido benzoico y ácido cinámico. Los fenoles simples como los ácidos ferúlicos, vanílicos y siríngico y los aldehídos como la vainillina y el siringaldehído son los compuestos abundantes del tratamiento de maderas duras como el eucalipto, olivo y álamo, en tanto que en las maderas blandas se detectaron principalmente compuestos fenólicos y derivados de aldehído de unidades de guaiacol y p-hidroxifenilo como ácido ferúlico, vanílico y p-hidroxibenzoico [18].

En esta sección se abordó la importancia de las composición de la materia prima en los mecanismos de reacción de la LHT y su influencia en los productos que pueden ser obtenidos. Sin embargo, el rendimiento de dichos productos depende fuertemente de las condiciones de reacción que se utilizan, es por esto que en la sección 3.4 se abordará cómo estas condiciones afectan la distribución de los productos de la LHT.

3.3. Condiciones de reacción en la LHT

Como se vio en la sección 3.2 los mecanismos de reacción, y por tanto los productos obtenidos en la LHT dependen de la composición de la biomasa de partida. De manera general un alto contenido de carbohidratos, proteínas y/o lípidos aumentan el rendimiento del biocrudo, mientras que un alto contenido de lignina favorece la producción de hydrochar [59].

Sin embargo, el rendimiento de estos productos no solamente dependen de la biomasa, también están vinculadas con las condiciones de operación a las cuales se lleve a cabo la LHT. Algunos de los factores que afectan esta composición son: el solvente, la temperatura, el tiempo de reacción, la atmósfera del proceso, la presión, el uso de catalizadores, la rampa de calentamiento y enfriamiento y la relación solución:biomasa.

En esta sección se abordarán los factores más relevantes en la distribución de productos de la LHT.

3.3.1. Biomasa

Los tipos de materia prima que se han estudiado para producir biocrudo mediante LHT son muy diversos, incluso se ha llegado a comparar los rendimientos y características del biocrudo derivado de biomasa y de materiales con transformaciones de tipo geológico [62].

La interacción entre los diferentes constituyentes de la biomasa se evidencia al realizar la LHT de materiales lignocelulósicos con diferente relación celulosa/lignina y comparar los resultados con los constituyentes aislados. Para esto el equipo de Sakata [53] realizó la LHT de aserrín de pino, cáscara de arroz, celulosa y lignina a las mismas condiciones de reacción, 280 °C por 15 min con relación solución:biomasa 6:1. Se encontró que a estas condiciones los mayores rendimientos de biocrudo fueron obtenidos para el pino (8.6 %) y para la cáscara de arroz (8.3 %), en tanto que el biocrudo producido por la celulosa y la lignina fue de 3.2 y 3.9 % respectivamente. La interacción de los constituyentes de la biomasa produce compuestos como el ácido 4-hidroxi-3-metoxi-benceno y acético que solamente se encuentra en los productos de la biomasa lignocelulósica, pero no en los productos de la lignina o la celulosa.

Debido al diferente rendimiento de productos en materiales con diferente contenido de lignina y celulosa y la interacción entre los subproductos de estas, es de esperar que maderas con diferentes relaciones de celulosa/hemicelulosa/lignina presenten diferentes rendimientos de biocrudo. Para esto se compararon los rendimientos de biocrudo obtenidos a partir de una madera blanda y una dura a las mismas condiciones de reacción y utilizando el mismo reactor y procedimiento de separación. La reacción fue hecha a 280°C por 15 min sin el uso de catalizador y se encontró que para la madera dura con bajo contenido de lignina (cerezo) el rendimiento de biocrudo es de 15.7 %, mientras que para la madera blanda (ciprés) el rendimiento de biocrudo fue menor, 7.7 % [63], lo cual sugiere que a pesar de la interacción de los constituyentes de la biomasa, las maderas con alto contenido de lignina producen menor rendimiento de biocrudo al trabajar con baja temperatura de reacción y sin el uso de catalizadores que ayuden a la despolimerización y estabilización de la lignina y sus fragmentos.

No solamente el rendimiento de los biocrudos es diferente entre maderas blandas y duras, sino también su composición, en el caso de las maderas con mayor contenido de lignina se encontró mayor contenido de derivados fenólicos en el biocrudo [53], [63]. Mientras que en materiales ricos en celulosa los productos furánicos son más abundantes [63].

El contenido de oxígeno en el biocrudo es altamente dependiente del contenido de oxígeno del material de partida y decrece incluso en materiales geológicamente transformados que ya contienen poco oxígeno, por tanto el PCS del biocrudo relativo a la materia prima aumenta en todos los materiales estudiados [62]. La relación de la composición de la biomasa y su PCS, así como del rendimiento de biocrudo producido a las mismas condiciones y su PCS son presentados en la Tabla 3.2.

En los materiales ricos en lignina la fase sólida es favorecida. Por ejemplo, en el caso del estudio antes mencionado [63], el hydrochar producido por la madera dura fue un poco menor que el producido por la madera blanda, 30.7 % y 43.7 % respectivamente. Entretanto el rendimiento de los compuestos orgánicos solubles en agua es similar, 33.6 % para el ciprés y 38.8 % para el cerezo, a pesar de que los contenidos de celulosa + hemicelulosa (que son los principales responsables de la producción de orgánicos solubles en agua), son diferentes: cerezo 85.6 % frente a ciprés 64.5 %.

Tabla 3.2: Comparación de la composición de la relación de celulosa/hemicelulosa/lignina y el PCS de la biomasa con el PCS del biocrudo. Datos tomados de [37]

Tipo	Biomasa				Biocrudo		
	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	PCS (MJ kg ⁻¹)	Rendimiento (%)	PCS (MJ kg ⁻¹)	
Ciprés	43.6	17.5	33.4	18.3	46	28.6	
Cedro japonés	42.3	17.1	28.9	18.3	47.7	28.8	
Castanea pumila	40.9	22	23.7	18.1	47.8	27.5	
Eucalipto	39.1	14.5	26.8	17.6	46.1	27.7	
Aurora oriental	32.5	21.8	20.1	16.5	38.7	28.7	
Kenaf	38.2	18.6	19.8	16.1	46.1	28.3	
Bambú	39.4	20.2	22.8	16.7	41.7	27.1	
Cáscara de palma de aceite	14.7	17.8	46.2	18.8	46.9	27.6	

Datos en base seca

LHT realizada a 300 °C por 30 min con relación solución:biomasa 8:1

La mayor diferencia en el rendimiento de los productos de ambas maderas se encuentra en el gas, ya que para el cerezo el rendimiento fue de 19.9 % en tanto que el ciprés solamente produjo 9.9 % [63], lo que sugiere que los intermediarios de los carbohidratos no son capaces de estabilizarse en la fase líquida a estas condiciones de reacción y forman gas.

La composición de la fase gaseosa también cambia según la relación celulosa/hemicelulosa/lignina. En todos los casos el gas con mayor concentración es el CO_2 debido a la descarboxilación de la biomasa y la reacción de WGS. Sin embargo, al usar celulosa como materia prima se obtiene H_2 , posiblemente por el reformado húmedo de los carbohidratos y/o sus fragmentos. El reformado produce además CO , el cual reacciona con agua incrementando el contenido de H_2 y CO_2 . Biomásas con alto contenido de lignina producen hidrocarburos livianos como metano, etano y propano [53] debido a la remoción de los grupos funcionales de la estructura fenólica.

3.3.2. Temperatura

La temperatura es un parámetro importante para cualquier reacción ya que es necesario suministrar la suficiente energía al sistema para sobrepasar la energía de activación y que el proceso pueda darse. En el caso de la LHT el control de la temperatura es un factor crucial para favorecer la transformación de la biomasa al producto deseado.

Las altas temperaturas mejoran la fragmentación de los materiales lignocelulósicos, ya que es imperativo romper los enlaces en la biomasa, no obstante el uso de temperaturas muy altas provoca reacciones secundarias disminuyendo el rendimiento del biocrudo.

La LHT suele ser endotérmica a bajas temperaturas y exotérmica a altas temperatura [39]. Este cambio de comportamiento puede deberse a que a bajas temperaturas dominan las reacciones de descomposición de la biomasa que tienen un carácter endotérmico, mientras que a altas temperaturas devienen importantes los procesos de repolimerización, que son exotérmicos.

La alta concentración de radicales libres formados durante la LHT junto con el cambio de propiedades del agua cerca del punto crítico (como la caída de la constante de disociación del agua) juegan un papel importante en la influencia de la temperatura sobre el rendimiento de los productos.

El aumento de la temperatura en un sistema cerrado conlleva al aumento de la presión de vapor incrementando la densidad del agua [32], lo cual mejora la difusividad del medio y por tanto la extracción de los fragmentos

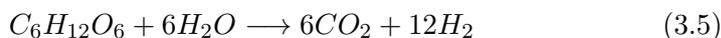
de biomasa. También implica un aumento de la solubilidad de la biomasa debido al aumento de la constante dieléctrica [33]. Sin embargo, el aumento de la densidad del agua puede inducir un efecto caja, en donde los fragmentos de biomasa son encapsulados por moléculas de agua disminuyendo la probabilidad de que reaccionen, esto produce la disminución de la tasa de escisión de enlaces C-C y de la hidrólisis.

Influencia de la temperatura en el rendimiento del gas

El uso de alta temperatura en la LHT favorece la producción de gas [32] debido a que las reacciones de gasificación son endotérmicas [54]. A pesar de que la fracción de los carbohidratos es más susceptible a la producción de gas [63], se ha observado que la lignina también aumenta el rendimiento de la fase gaseosa con el incremento de la temperatura de reacción [61].

Aunque el gas producido a partir de materiales lignocelulósicos está compuesto principalmente por CO_2 , el cambio de temperatura de reacción afecta su composición. El uso de temperatura baja disminuye la producción de CO [64] debido a que la reacción de Boudouard y el reformado húmedo son reacciones endotérmicas. Mientras que la temperatura alta favorece la producción de metano proveniente de la lignina [54], [61].

En la Figura 3.13 se muestra la composición de la fase gaseosa que se obtendría en equilibrio termodinámico producida por una mezcla de glucosa/fenol (representando los constituyentes de la biomasa) y agua en función de la temperatura. En contraste con lo esperado, el metano disminuye con el aumento de la temperatura, lo que puede deberse a que el fenol no cuenta con grupos funcionales alquilo que produzcan hidrocarburos livianos como es el caso de la lignina. El exceso de agua en el medio favorece la Ecuación 3.5 en lugar de la 3.6 lo que aumenta la concentración de H_2 [30]. Este exceso de agua también desplaza la WGS hacia la producción de CO_2 e H_2 .



Influencia de la temperatura en el rendimiento del biocrudo

En términos generales el rendimiento de biocrudo aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo y posteriormente disminuye a medida que la temperatura sigue aumentando debido a que otras reacciones secundarias se ven favorecidas.

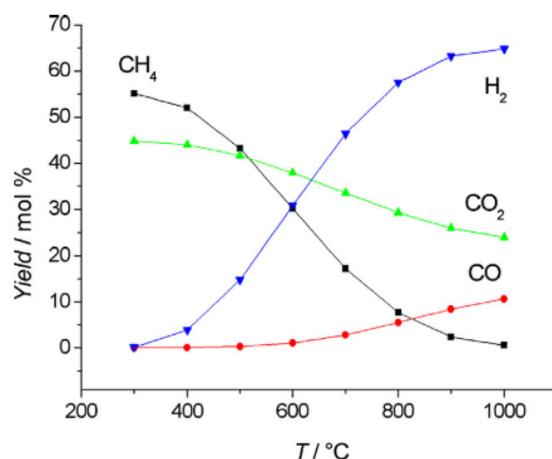


Figura 3.13: Composición del gas en equilibrio termodinámico como función de la temperatura para una mezcla glucosa/fenol en agua [30].

A la temperatura inferior a la óptima de producción de biocrudo la biomasa no despolimeriza completamente y los orgánicos solubles en agua provenientes de los carbohidratos no son capaces de reaccionar entre sí para formar biocrudo, a medida que la temperatura aumenta estos compuestos forman alquitranes incrementando el rendimiento de biocrudo [64].

En tanto que a temperaturas mayores a la óptima el biocrudo disminuye debido a la repolimerización de los compuestos insaturados del biocrudo, los fenoles y el HMF. Si la temperatura sigue aumentando y sobrepasa la temperatura del punto crítico las reacciones de gasificación se tornan más importantes aumentando la producción de gases.

La Figura 3.14 muestra el comportamiento del rendimiento de biocrudo con el aumento de la temperatura hallado en varios trabajos [43]. Aunque no muestra una tendencia clara se puede ver un aumento de rendimiento al aumentar la temperatura hasta alcanzar un óptimo ente los 300 y 375 °C y posteriormente un decremento. La temperatura a la cual se obtiene el máximo rendimiento de biocrudo depende entre otras cosas de la composición de la biomasa, es por esto que no todas las biomásas, aunque sean todas lignocelulósicas, muestran el mayor rendimiento a la misma temperatura. También es importante mencionar que en esta comparativa los métodos de separación de los productos y el sistema de reacción no son iguales entre ellos, por lo que una comparación directa, aunque se tratase de la misma biomasa no es adecuada.

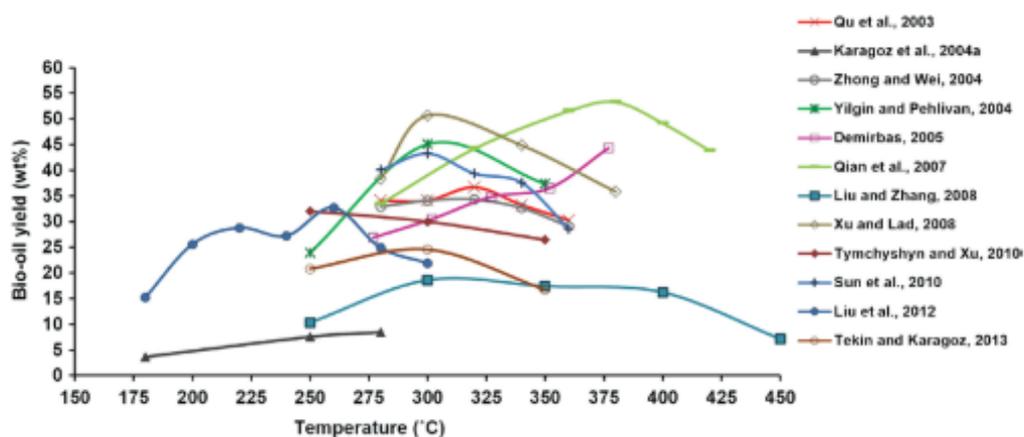


Figura 3.14: Rendimiento de biocrudo en función de la temperatura [43]. Las referencias indicadas en la imagen corresponden a las citadas en la fuente bibliográfica.

El contenido de lignina en la biomasa es un factor relevante en la determinación de la temperatura óptima ya que los intermediarios que se producen a partir de la lignina son susceptibles a reacciones de repolimerización con el aumento de la temperatura.

El efecto de la cantidad de lignina en el ciprés en el rendimiento del biocrudo fue estudiado por el grupo de Liu [65] utilizando un pretratamiento alcalino que remueve parcialmente la lignina. La baja concentración de lignina en el material permitió alcanzar un rendimiento de biocrudo mayor que el de la madera sin tratar pasando de un máximo de 31.1 % a 280 °C a 48.7 % a 300 °C en el material pretratado. El aumento de la temperatura a la cual se obtiene el mayor rendimiento del biocrudo en el material pretratado puede deberse a que al disminuir el contenido de lignina ocurre menor repolimerización a temperaturas mayores [65] y el aumento de la temperatura permite que los derivados de los carbohidratos reaccionen entre ellos aumentando el rendimiento del biocrudo [64].

La eliminación de grupos metoxilo de los compuestos aromáticos como el guaiacol para dar lugar a catecol y fenol es favorecida por el aumento de la temperatura [60]. En este sentido, la ruta de conversión de los compuestos aromáticos que contienen grupos metoxilo es la hidrólisis C-O de la cadena alifática (energía de enlace 245 kJ mol⁻¹) y no la hidrólisis C-C de la parte aromática de la molécula (energía de enlace 356 kJ mol⁻¹). La hidrólisis de la cadena alifática en la LHT de la lignina es favorecida a 300 °C, temperatura a la cual se detecta mayor producción de catecol [61].

No solo el rendimiento del biocrudo es función de la temperatura de trabajo, también lo es su PCS, ya que a medida que la temperatura aumenta el contenido de oxígeno del biocrudo disminuye y el contenido de carbono aumenta [58] por tanto la relación O/C disminuye aumentando con esto el PCS del biocrudo.

Influencia de la temperatura en el rendimiento del hydrochar

Se ha reportado que el uso de altas temperaturas causa reacciones secundarias de recombinación de radicales libres [32] y aumenta la repolimerización de los fragmentos insaturados del biocrudo [65] lo que lleva a la formación de hydrochar. Es por esto que una vez que se sobrepasa la temperatura del rendimiento máximo de biocrudo el rendimiento del hydrochar aumenta [36]. También las reacciones de deshidratación se vuelven más importantes a medida que aumenta la temperatura provocando la formación de residuo sólido [58].

En el caso de la lignina la producción de hydrochar se debe a la repolimerización de los subproductos y a la pirólisis heterogénea de la lignina que no fue disuelta dando lugar a la forma carbón poliaromático [54]. Al disminuir el contenido de lignina en la biomasa la tasa de repolimerización disminuye y el rendimiento mínimo de hydrochar se obtiene a temperaturas más altas [65].

3.3.3. Presión

El aumento de la temperatura en los procesos hidrotérmicos conlleva al incremento de la presión autogenerada por el solvente. Una de las principales funciones de la presión es mantener en una sola fase el agua, disminuyendo con esto las pérdidas energéticas que conlleva el cambio de fase.

Al trabajar a alta presión se incrementa la densidad del solvente ayudando a la extracción de los fragmentos de biomasa. Además, incrementa la concentración de iones hidronio e hidroxilo acelerando la hidrólisis [54]. También disminuye la formación de la fase gaseosa debido al encapsulamiento de los radicales libres por el solvente mediante un efecto caja.

Este efecto caja también previene la fragmentación de los enlaces C-C, lo que reduce las reacciones de descomposición [54], [43] debido a la alta densidad del solvente [43] .

Sin embargo, no se encontró que la presión tuviera una fuerte correlación con la distribución del producto en la LHT [64], por lo que no es un

parámetro que afecte en mayor medida en la distribución de los productos de reacción a diferencia de la temperatura.

3.3.4. Tiempo de reacción o de retención

El tiempo de reacción en la LHT suele ser corto, en el orden de minutos, debido a que la degradación de la biomasa en estas condiciones ocurre con alta velocidad [35]. En la Figura 3.15 se encuentra una recopilación de los rendimientos de biocrudo obtenidos en función del tiempo de reacción en diferentes trabajos.

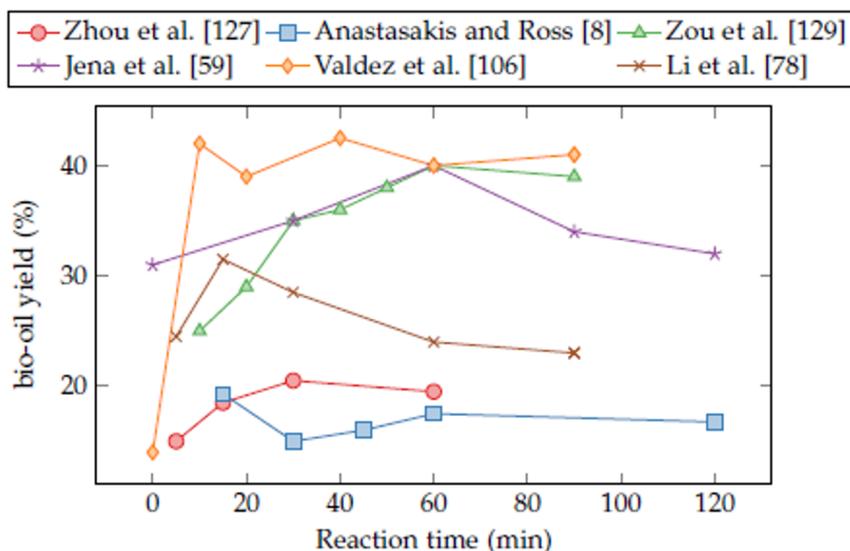


Figura 3.15: Rendimiento de biocrudo en función del tiempo de reacción [13]. Las referencias indicadas en la imagen corresponden a las citadas en la fuente bibliográfica.

En el caso de los pretratamientos hidrotérmicos que se realizan a baja temperatura, los tiempos de reacción largos disminuyen el rendimiento de los oligosacáridos ya que estos se descomponen y aumenta la concentración de monosacáridos, ácido acético y azúcares como productos de descomposición [34].

Cuando el proceso se realiza a más alta temperatura, al aumentar el tiempo de reacción se incrementan las reacciones secundarias que sufren los azúcares y sus derivados hidrolizados aumentando el rendimiento del biocrudo y del hydrochar.

En términos generales, el rendimiento de biocrudo aumenta al aumentar el tiempo de reacción, siempre y cuando estos tiempos sean cortos, ya que el biocrudo es producto de reacciones secundarias entre los productos de la hidrólisis. Sin embargo, al aumentar el tiempo de reacción más allá del óptimo el rendimiento del biocrudo decrece debido a reacciones secundarias o terciarias como su craqueo que aumenta el rendimiento de gas o reacciones de repolimerización y condensación que aumentan el rendimiento del hydrochar [43].

Cuando la LHT se lleva a cabo a baja temperatura (270 °C) el aumento del tiempo de reacción incrementa la producción de hydrochar por reacciones que ocurren entre los productos insaturados [36], [64], mientras que a temperaturas elevadas aumenta la producción de la fracción gaseosa [54].

El aumento del tiempo de reacción reduce el rendimiento de compuestos con alto peso molecular en el biocrudo [54], como es el caso de los preasfaltenos, aumentando la fracción de moléculas de bajo peso molecular. Sin embargo, el rendimiento total del biocrudo puede disminuir debido a la formación de gas o hydrochar.

En cuanto a la influencia del tiempo de reacción en el PCS de los biocrudos, se reporta un ligero aumento a medida que el tiempo de reacción se incrementa. En el caso del biocrudo producido a partir de *S. plantensis* se encontró que el aumento del tiempo de reacción de 0 a 120 min lleva a un ligero incremento del PCS pasando de 34.08 a 36.80 MJ kg⁻¹ respectivamente [66].

3.3.5. Velocidad de calentamiento

Diferentes velocidades de calentamiento del sistema de reacción han sido estudiadas en reactores tipo batch, en donde la biomasa es introducida a temperatura ambiente y posteriormente es calentada hasta la temperatura de reacción. Se observó que el aumento de la velocidad de calentamiento del reactor favorece el rendimiento del biocrudo y disminuye el rendimiento del gas e hydrochar debido a que reduce las reacciones secundarias de descomposición y repolimerización [54], [59].

La velocidad de calentamiento no tiene efecto en la composición de los productos líquidos, pero sí en el rendimiento de estos productos [43], [59], lo que sugiere que el mecanismo de reacción es independiente de esta rampa de temperatura.

En materiales lignocelulósicos el aumento de la velocidad de calenta-

miento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a $140\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ produjo un aumento en el rendimiento de biocrudo, que pasó de 53.4 % a 70.6 % [59]. Sin embargo, calentamientos tan rápidos solo pueden ser alcanzados en microrreactores o en reactores continuos.

3.3.6. Relación Solución:Biomasa

En la LHT el agua juega un rol fundamental en la degradación de los materiales lignocelulósicos mejorando la difusión y penetración en las partículas sólidas, ayudando a la extracción de productos y favoreciendo reacciones como la hidrólisis y la WGS. Por tanto, la relación de agua respecto a la biomasa es de crucial importancia en el rendimiento de los productos.

El agua en el medio de reacción puede provenir directamente de la humedad propia de la biomasa al momento de ser procesada o de la adición de agua o soluciones acuosas que permitan ajustar la relación solución:biomasa al valor deseado.

La escasez de agua en el proceso impide la formación de una suspensión bien mezclada de biomasa, lo que dificulta la transferencia de calor y masa, al igual que la hidrólisis del material [43]. Por consiguiente, el incremento de la relación masa de fase acuosa respecto a la de biomasa (expresada en este trabajo como solución:biomasa) mejora su conversión y favorece el rendimiento del biocrudo.

En materiales donde la densidad aparente es baja, como en el bagazo de caña, el uso de una baja relación solución:biomasa impide que el agua penetre adecuadamente en la biomasa dando como resultado un proceso ineficiente [36]. En este sentido, al no trabajar con la suficiente cantidad de agua se corre el riesgo de sufrir reacciones de pirólisis y gasificación de biomasa, así como de no tener una conversión completa del material debido a la escasez de iones hidronio que faciliten la hidrólisis.

El rendimiento de los productos de LHT en función de la relación solución:biomasa ha sido estudiado para materiales lignocelulósicos variando la relación agua:biomasa a 6:1, 3:1 y 0:1 [67]. El uso de relación 6:1 favorece la producción de biocrudo, con un rendimiento de 8.6 %. Al disminuir la cantidad de agua a 3:1 dicho rendimiento decae (6.4 %). La reacción con alto contenido de agua (6:1) y la anhídrica presentan rendimientos de biocrudos similares. Sin embargo, las rutas de reacción para ambos son diferentes, ya que al trabajar en un ambiente anhídrico el proceso de transformación es la pirólisis y no la LHT. Esto es notorio en la producción de la fase gaseosa. El rendimiento del gas es mayor en el proceso llevado a cabo en ausencia de

agua (9.4 % y 45 % respectivamente). Lo opuesto ocurre para la concentración de compuestos orgánicos solubles en agua: utilizando la relación 6:1 se obtuvo un rendimiento de 40 % mientras que en el proceso anhidro se obtuvo 7.5 %. Esto indica que al utilizar la relación 6:1 se favorece la hidrólisis de los carbohidratos, mientras que en el proceso anhidro las reacciones de gasificación de la biomasa son predominantes.

En cuanto a la composición del biocrudo, al utilizar relación 6:1 y 3:1 se obtienen compuestos similares, predominantemente 2-furancarboxaldehde, 2-methoxy-phenol, 4-methyl-phenol, 3-methoxy-1-propene, 4-oxo-pentanoic acid y 5-ethyl-dihydro-2(3H)-furanone. Sin embargo, cuando se utiliza relación 0:1 (condiciones de pirólisis) la formación de benzenedíoles es importante preponderando 1,2-benzenediol, 4-methyl-phenol, 4-methyl-1,2-benzenediol. En ausencia de agua también se producen 1,2-benzenediol, 3-methyl-1,2-benzenediol y 4-methyl-1,2-benzenediol [67].

No solamente el rendimiento de los productos se ve afectado por la cantidad de agua o solvente, sino también las características de estos. En el caso del hydrochar se encontró que al utilizar una mayor relación solución:biomasa el hydrochar presenta menor número de grupos oxigenados [55]. Estos grupos son hidrofílicos, por tanto el hydrochar producido a mayores relaciones solución:biomasa retiene con menor fuerza la humedad del ambiente y necesita una menor energía para ser secado.

3.3.7. Uso de catalizadores

Aunque el agua en condiciones cercanas al punto crítico favorezca las reacciones de hidrólisis y escisión de enlaces tipo éter de los carbohidratos y la lignina [36], el uso de catalizadores ayuda a aumentar el rendimiento del biocrudo ya que evitan que los compuestos fenólicos de bajo peso molecular como el catecol o guaiacol repolimericen disminuyendo la formación de la fase sólida [54].

De forma general el uso de catalizadores ácidos ya sea homogéneos como heterogéneos, favorecen la producción de compuestos orgánicos solubles en agua, mientras que los catalizadores alcalinos favorecen la producción de biocrudo [33].

Catalizadores Heterogéneos

El uso de catalizadores heterogéneos es de creciente interés en LHT. Estos catalizadores son especialmente estudiados con la intención de obtener biocombustibles aptos para el transporte utilizando procesos de solo una eta-

pa [48].

Algunos catalizadores como los metales de transición mejoran la calidad del biocrudo [35]. Sin embargo, el rendimiento del biocrudo decrece debido a que este tipo de catalizadores aumentan el rendimiento de la fase gaseosa, por ejemplo favoreciendo reacciones de reformado húmedo.

Los catalizadores sólidos alcalinos favorecen el rendimiento del biocrudo. El grupo de Long [36] estudió el efecto de diferentes óxidos de metales compuestos con formula $MgMO_x$, donde M fue Mn, Ni, Fe, Cr, Zn o Al, en el rendimiento de los productos de la LHT de bagazo de caña. El uso de estos óxidos favorece la degradación de biomasa, especialmente de la fracción lignina disminuyendo el rendimiento de hydrochar de 24.7 % sin el uso de catalizador a 16.9 % con el uso de $MgZrO_3$, que fue el catalizador que redujo en mayor medida su formación. Los autores de este trabajo atribuyen la mejora al aumento de la concentración de OH^- causada por la hidrólisis del óxido metálico.

Catalizadores Homogéneos

Los metales alcalinos han sido estudiados como catalizadores homogéneos principalmente en la forma de hidróxido o carbonato. El uso de este tipo de catalizadores permite mejorar la calidad del biocrudo producido, aumentar su rendimiento y disminuir el rendimiento del hydrochar.

El uso de sales alcalinas como catalizadores en la LHT presenta las siguientes ventajas:

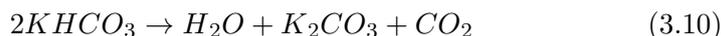
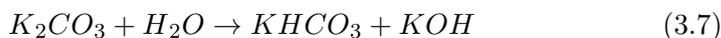
1. Estabilizan las moléculas intermediarias evitando su repolimerización y/o condensación
2. Disminuyen el rendimiento de hydrochar
3. Aumentan el rendimiento de biocrudo
4. Las biomásas con altos contenidos de lignina suelen producir mayor rendimiento de biocrudo al utilizar este tipo de catalizadores debido a que estos actúan como agentes hidrolíticos [43]
5. Promueven la escisión de los enlaces facilitando la despolimerización de la biomasa [36]

Los catalizadores alcalinos favorecen la reacción de WGS [68], lo que aumenta la producción de CO_2 e H_2 a expensas del CO y H_2O ; los gases producidos por esta reacción actúan como agentes reductores disminuyendo el contenido de oxígeno y aumentando la calidad del biocrudo y su PCS. Se presume que el hidrógeno producido por la WGS forma hidrogenados de HMF, estabilizando este intermediario que usualmente polimeriza o forma huminas [30], [54], por lo que este tipo de catalizadores son especialmente efectivos en materiales con alto contenido de celulosa [42].

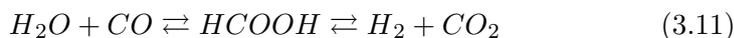
Las sales alcalinas son de suma importancia para disminuir el rendimiento de hydrochar, ya que evitan la formación de ésteres entre los grupos hidroxilo que se encuentran en la superficie de la fase sólida con los grupos carboxílicos de moléculas que se encuentran en el biocrudo. Esto sucede porque los iones OH^- que se disocian de la base neutralizan los ácidos carboxílicos que causan la repolimerización del biocrudo evitando con esto la formación del hydrochar al impedir las reacciones de condensación [35].

El rendimiento de hydrochar se logró disminuir de 42 % a tan solo 4 % al utilizar K_2CO_3 manteniendo el resto de las condiciones de reacción constantes [10]. Incluso en algunos procesos comerciales como la tecnología CatLiq se ha logrado eliminar la producción del hydrochar completamente al utilizar ZrO_2 y K_2CO_3 como catalizadores en un reactor continuo [48].

El mecanismo de reacción al usar estos catalizadores involucra la reacción de descarboxilación de los ácidos carboxílicos que se encuentran en la biomasa y los iones formiato producidos a partir de los carbonatos, lo que lleva a la formación de ésteres; estos carbonatos pueden ser agregados o provenir de las cenizas de la propia biomasa [10], [31]. Posteriormente se llevan a cabo una serie de reacciones como la deshidratación, desoxigenación, descarboxilación y deshidrogenación de fragmentos, seguido de un reordenamiento por ciclación, polimerización y condensación [35]. El proceso involucra la liberación de CO_2 e H_2 mediante ácido fórmico como intermediario de la reacción [35]. El mecanismo propuesto para el K_2CO_3 es el siguiente [68], [69], [70]:



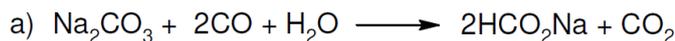
Estas reacciones pueden ser englobadas en la siguiente:



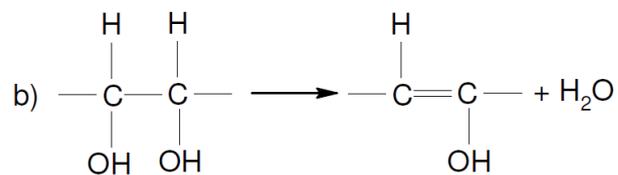
Se ha detectado que el K_2CO_3 disminuye la concentración del CO en los gases pero incrementa la producción de gas [33]. La disminución del CO puede ser explicada porque interviene en la formación del HCOOK (Reacción 3.8), mientras que el aumento del rendimiento de gas puede deberse a la producción de H_2 y CO_2 .

Un posible mecanismo de reacción de los carbohidratos con intervención de Na_2CO_3 como catalizador incluye las siguientes etapas [10], [31]:

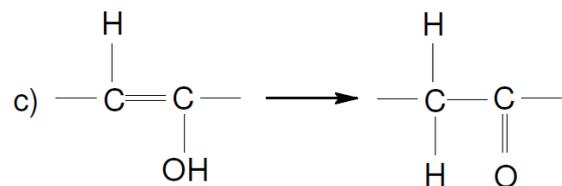
a) Formación del formiato de sodio a partir de la reacción de Na_2CO_3 , CO y agua.



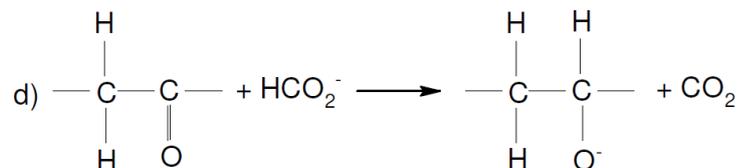
b) Deshidratación de los grupos hidroxilo vecinales en el carbohidrato para formar enol.



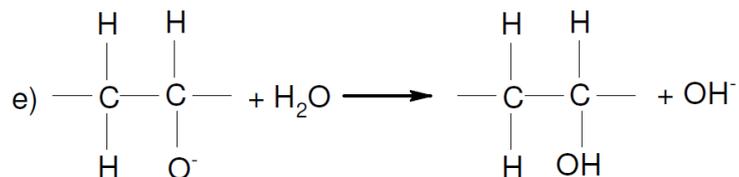
c) Isomerización del enol hacia cetona debido a la inestabilidad del enol



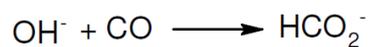
d) Descarboxilación de la cetona con el ion formiato.



e) Formación de su alcohol correspondiente.

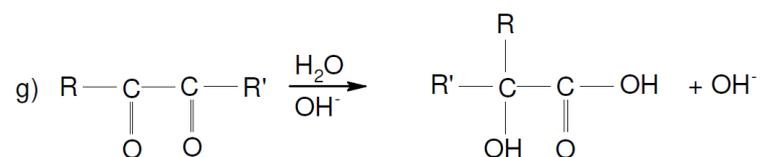


f) Reacción del ion hidroxilo con CO para regenerar el ion formiato.

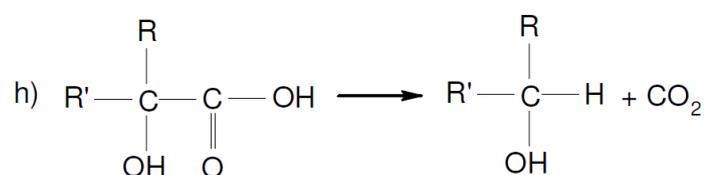


En el proceso de LHT ocurren diversas reacciones secundarias como:

g) En condiciones alcalinas los grupos carbonilo tienden a migrar a lo largo de la cadena; cuando dos carbonilos son vecinales se produce una reorganización de tipo bencílico produciendo un hidroxíácido.



h) El hidroxiácido es descarboxilado causando una reducción en la molécula que conduce a la formación de estructuras parafínicas y reduce el contenido de oxígeno del biocrudo.



En este caso se trata de Na_2CO_3 pero el mecanismo de reacción es aplicable a otros carbonatos [10], [31].

Otra ventaja del uso de catalizadores es la disminución del furfural producido a partir de los carbohidratos, especialmente de la hemicelulosa que suele polimerizar en medios ácidos, como el producido en la LHT por la degradación de los carbohidratos a ácidos orgánicos. Al utilizar sales básicas se favorece la reacción de condensación aldólica que aumenta el contenido de moléculas como 2-metil-2-ciclopenten-1-ona, 3-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona y sus derivados [36].

Se ha observado que los productos de la degradación de compuestos lignocelulósicos sin el uso de catalizadores son compuestos alifáticos, mientras que con el uso del catalizador son principalmente aromáticos, posiblemente provenientes de la lignina [36]. Debido al incremento de los productos aromáticos en el biocrudo el PCS de este aumenta, ya que estos compuestos tienen bajo contenido de oxígeno [36], [71].

La influencia de los catalizadores en el rendimiento del biocrudo a partir de aserrín de pino fue estudiada por Wang [71] para los siguientes catalizadores: FeSO_4 , KOH , K_2CO_3 , zeolita β , zeolita γ , zeolita H-Y y ZSM-5. En todos los casos el rendimiento del biocrudo aumentó en comparación al del proceso no catalizado siendo el K_2CO_3 el que produjo el mayor rendimiento de biocrudo. Posiblemente la acción de este catalizador se deba a la formación de sus bases correspondientes y bicarbonatos los cuales actúan como catalizadores secundarios promoviendo el rendimiento de biocrudo.

En la Tabla 3.3 se presenta el efecto de diferentes catalizadores alcalinos en la distribución de los productos de LHT a 280 ° C por 15 min, en donde la mayor conversión y el mayor rendimiento de biocrudo fue obtenido utilizando K_2CO_3 . En diversos estudios se ha corroborado que el K_2CO_3 es el catalizador que produce un mayor rendimiento de biocrudo [58], [71]. Karagoz sugiere que las sales de potasio son las sales más reactivas, siendo el orden de reactividad el siguiente: $K_2CO_3 > KOH > Na_2CO_3 > NaOH$ [10].

Tabla 3.3: Efecto de diferentes catalizadores alcalinos en la distribución de los productos de LHT. *Datos de [72] [73] [74]. Reproducida de [13].*

Catalizador	Conversión (%)	y Biocrudo (%)	y Gas (%)	y Hydrochar (%)	y Orgánicos solubles en agua (%)
Agua	58.3	8.6	9.7	41.7	40.0
NaOH ^a	86.0	22.4	12.0	14.0	51.6
KOH ^a	91.4	28.7	11.8	8.6	50.9
RbOH ^b	85.0	23.8	12.9	15.0	48.3
CsOH ^b	79.0	20.8	11.4	21.0	46.8
Na ₂ CO ₃ ^a	88.5	23.0	11.5	11.5	54.0
K ₂ CO ₃ ^a	96.0	33.7	11.0	4.0	51.3
RbCO ₃ ^b	88.0	25.2	15.7	12.0	47.1
CsCO ₃ ^b	83.8	22.0	14.0	16.2	47.8

^a Concentración de catalizador 0.94 M

^b Concentración de catalizador 1 M

El uso de K_2CO_3 como catalizador es de especial importancia en maderas blandas que tiene un contenido de lignina mayor, ya que evita que sus subproductos repolimericen [63]. El biocrudo producido al utilizar K_2CO_3 como catalizador está constituido principalmente por compuestos fenólicos, cetonas y aldehídos [58].

La concentración de K_2CO_3 de igual modo tiene efecto en el rendimiento de productos [67]. Concentraciones altas (1 M) disminuyen la formación de hydrochar y favorecen la producción de compuestos orgánicos solubles en agua, posiblemente porque evitan la formación de furfural, estabilizan el HMF y evitan la repolimerización de los productos de la lignina. Concentraciones más bajas aumentan el rendimiento del biocrudo.

Capítulo 4

Madera de Pino y Eucalipto en Uruguay

La bosques son sumideros de carbono que ayudan a mitigar el cambio climático debido al almacenamiento de CO₂ en la biomasa. Adecuadamente manejados incrementan la resistencia de los ecosistemas y optimizan el rol del almacenamiento de carbono de los árboles [75]. Por otra parte, estas plantaciones pueden situarse en suelos pobres donde la agricultura no es posible.

Los bosques de rápido crecimiento tienen un gran potencial para la generación de productos y servicios. Además los materiales lignocelulósicos son considerablemente más baratos que el petróleo [18] y también suelen ser más baratos que la materia prima de los biocombustibles de primera generación. Además, a diferencia de estos últimos no compiten con la demanda de alimentos.

La generación de energía a partir de biomasa, sea usada directamente para la generación de calor o transformada para la producción de energía eléctrica o biocombustibles es crucial en los compromisos de la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero.

En el caso de Uruguay, la participación de la biomasa en la capacidad total de generación eléctrica pasó de ser solamente 1 % en 1999 [75] a 7.43 % en el 2017 y 6.81 % actualmente [76]. De esta generación eléctrica el 74 % se debe a la cogeneración eléctrica, en donde los principales productores son las fábricas de celulosa Montes del Plata con 80.06 % y UPM con 19.94 % de la energía producida por cogeneración en el periodo 2014-2018 [76]. La cogeneración en estas plantas se debe al uso del licor negro como combustible en las calderas para producir energía. Las plantas son capaces de ser energéticamente autosuficientes y generan un excedente energético [75].

El Balance Energético Nacional del año 2014 reporta que la oferta bruta de leña se mantiene en su nivel histórico de 540 ktep, en tanto que la oferta de biomasa creció un 31 % entre 2013 y 2014 [75] hecho vinculado al aprovechamiento del licor negro en las calderas de las fábricas de celulosa antes mencionadas.

Uno de los cultivos de mayor interés a nivel mundial debido a su adaptabilidad y su rápido crecimiento es el *Eucalyptus*. Actualmente este cultivo supera las 20 millones de hectáreas a nivel mundial con más de 8 millones solamente en Sudamérica [75].

En Uruguay, los géneros más producidos son el *Eucalyptus* y el *Pinus*, de los cuales existían más de 300 000 ha plantadas en el 2016 [75]. Estas plantaciones son manejadas por turnos de cosecha de 18 años para el eucalipto y 25 años para el pino. Los datos de producción de plantas por año muestran que en el 2013 el *Eucalyptus globulus* alcanzó una producción de 1 757 000 árboles mientras que el *Pinus taeda* alcanzó los 877 000 árboles [75].

Hacia finales del 2015 el ritmo de plantaciones y reforestaciones fue de 50 000 hectáreas por año donde predomina la plantación del eucalipto por su importancia en la producción de celulosa. En este sentido existe una tendencia a la sustitución de cultivos de pino por cultivos de eucalipto [75].

Los consumidores más importantes de eucalipto son las fábricas de celulosa que utilizan 9 millones de m³ de eucalipto al año, lo que equivale a 60 000 ha [75]. Por otro lado, la cantidad de madera de pino requerida para su transformación mecánica es de 500 000 m³ en la industria del aserrío y bobinado [75]. En el 2014 se reporta que fueron cortados 12 millones de m³ de madera de eucalipto y 800 000 m³ de madera de pino, lo que supone una cosecha estimada de 80 000 ha de eucalipto y 6 000 a 8 000 ha de pino [75].

De esta madera producida solo una parte es aprovechada generando gran cantidad de material inutilizado. Esta biomasa residual puede ser generada tanto en el campo, en el proceso de la cosecha, o durante el procesamiento de la madera, por ejemplo durante el aserrío.

La generación de residuos durante el aserrío depende de la eficiencia del aserrado, pero se puede establecer un rendimiento promedio de 45 % de los metros cúbicos ingresados [2]. Al tener en cuenta esta consideración, se estima que la producción anual de residuos lignocelulósicos provenientes de aserrío es de cerca de 1 031 250 m³ por año.

En cuanto a la generación de residuos en campo, la corteza no es con-

siderada ya que suele dejarse en campo para no extraer los nutrientes del suelo y empobrecerlo. Teniendo esto como consideración, en la Tabla 4.1 se presenta los residuos generados en campo derivados de la industria de aserrío tanto para eucalipto como para pino, en tanto que en la Tabla 4.2 se presentan los residuos producidos en campo provenientes de la industria de la celulosa. La producción de estos residuos fue estimada en 2010 y toma en consideración la superficie forestada y la que se pretende forestar según los proyectos presentados ante la Dirección General Forestal (DGF) y el ciclo de cosecha de las especies.

Tabla 4.1: Residuos forestales generados en campo proveniente de plantaciones para aserrío en m^3 [2].

Año	Total Pino	Total Eucalipto	Total General
2014	172 704	130 971	303 675
2015	155 172	194 121	349 293
2016	214 030	164 077	378 107
2017	182 763	229 034	411 798
2018	202 517	139 433	341 949
2019	208 085	74 147	282 231
2020	232 288	84 673	316 961

Tabla 4.2: Residuos forestales generados en campo proveniente de plantaciones para pulpa en m^3 [2].

Año	Total de Pino	Total de Eucalipto	Total General
2014	219 221	773 068	992 289
2015	178 443	1 084 726	1 263 169
2016	227 852	1 107 483	1 335 336
2017	165 852	1 298 085	1 463 938
2018	131 943	1 222 346	1 354 289
2019	115 038	845 740	960 778
2020	118 179	710 008	828 187

En Uruguay se espera un aumento de plantaciones madereras ya que la DGF estableció que la meta es llegar a 1 892 000 ha de plantaciones para el año 2020 y a 1 942 000 ha para el año 2030 [75]. Por tanto es de esperar que este incremento en la plantación aumente la generación de residuos lignocelulósicos.

Debido a que el eucalipto y el pino son los géneros más plantado en Uruguay se decidió estudiarlos en este trabajo. La especie de eucalipto con

el que se trabajó fue el *Eucalyptus globulus* ya que es una especie de interés debido a sus rendimientos y el valor de su madera, tanto para la industria de papel y celulosa como en la exportación. En el 2002 era la especie de eucalipto más plantada en Uruguay con aproximadamente 1800 000 hectáreas plantadas [77] las cuales se ubican principalmente en la región Sureste (Florida, Lavalleja, Maldonado y Rocha). Sin embargo en el 2007 comenzó a ser afectado por el hongo *Teratosphaeria nubilosa* que reduce su rendimiento, lo cual ha llevado a una merma en su plantación aunque sigue siendo una de las especies más plantadas de Uruguay [78].

En el caso del género pino se optó por trabajar con *Pinus taeda* debido a que es la especie que ocupa el 71.1 % de la tierra plantada con pino, lo que corresponde a 167 000 hectáreas ubicadas principalmente en Rivera y Tacuarembó [79].

La composición de extractivos, celulosa, hemicelulosa, lignina de las maderas de estudio se muestran en la Tabla 4.3. La madera de *Eucalyptus globulus* contiene una mayor concentración de carbohidratos (celulosa+hemicelulosa), mientras que la madera de *Pinus taeda* contiene mayor proporción de lignina.

Tabla 4.3: Composición extractivos, celulosa, hemicelulosa y lignina de las maderas de estudio en base seca.

Biomasa	<i>Eucalyptus globulus</i> [80]	<i>Pinus taeda</i> [81]
Extractivos	3.0	6.7
Celulosa	48.0	45.9
Hemicelulosa	22.1	11.7
Lignina	25.9	35.2

Una descripción más detallada de la composición de la madera en cuanto su composición elemental, análisis inmediato y relación de celulosa / hemicelulosa / lignina se presenta en la Tabla 4.4. También se muestra la relación celulosa / hemicelulosa / lignina tanto de la madera blanda rica en lignina como el pino, como de la madera dura que estructuralmente tiene una menor cantidad de lignina como es el caso del eucalipto.

Tabla 4.4: Composición de las maderas a estudiar según distintas fuentes.

Biomasa	Volátiles*	Carbono Fijo*	Cenizas*	Humedad ⁺	Celulosa*	Hemicelulosa*	Lignina*	C**	H**	N**	O**	S**	Ref
Madera dura	-	-	-	-	42.5	22.5	22.5	-	-	-	-	-	[9]
Madera blanda	-	-	0.5	13.5	51.6	9.5	30.6	48.8	5.6	0.0	45.6	-	[9]
Eucalipto	-	-	1.1	-	48.3	14.6	29.2	-	-	-	-	-	[9]
Eucalyptus gummifera	-	-	-	-	38	16	37	-	-	-	-	-	[43]
Eucalyptus saligna	-	-	1.1	-	45	15	25	-	-	-	-	-	[43]
Eucalyptus globulus	-	-	6.2	-	48.3	14.6	29.2	48.0	5.87	1.5	45.4	-	[82]
Corteza de eucalipto	80.6	15.8	3.6	-	-	-	-	45.22	6.38	-	48.40	-	[83]
Pino	82.1	17.57	0.34	12.9	52.1	15.4	27.5	48.3	5.18	0.23	46.31	-	[9]
Pino ponderosa	95.06	4.11	0.84	17.47	-	-	-	46.34	7.61	-	46.05	-	[43]
Pinus ponderosa	-	-	-	9.31	-	-	-	51.17	6.16	0.22	33.14	-	[84]
Aserrín de Pino	77.7	16.9	0.3	5.0	43.8	25.2	26.4	50.3	6.7	0.2	42.7	0.12	[9]
Aserrín de Pino	-	-	0.5	32.5	-	-	-	50.7	6.2	-	42.6	-	[43]

+ Porcentaje en base húmeda

* Porcentaje en base seca

** Porcentaje en base seca y libre de cenizas

Parte II

Licuefacción Hidrotérmica de Biomasa Lignocelulósica

Capítulo 5

Definición del Proyecto

Un parámetro a tener en cuenta en la producción de biocombustibles es la disponibilidad de biomasa, la cual debe estar dispuesta en un entorno cercano al lugar de su procesamiento para evitar elevados costos de transporte que encarezcan el biocombustible final. En este sentido, los residuos leñosos se encuentran ampliamente disponibles en Uruguay, tal como se presenta en el Capítulo 4, siendo de mayor importancia los residuos de pino y eucalipto.

Los residuos madereros se producen especialmente en campo al momento de cosechar la biomasa y en los lugares de su transformación, como es el caso de los aserraderos. La madera cuando se cosecha en el bosque tiene una humedad de un 50-55 % en base seca, aunque este contenido de humedad varía según la especie, edad y parte del árbol de la cual se extrajo el material, [85]. En cuanto el contenido de humedad en los residuos de aserradero, depende mucho de las prácticas del aserradero y la parte del proceso en la que se recolecte el residuo, en términos generales el contenido de humedad del aserrín varía entre 25 y 50 % [85][86]. Debido al alto contenido de agua en los residuos madereros es aconsejable el uso de procesos de transformación que permitan trabajar con alto contenido de humedad.

En este trabajo se seleccionó el proceso de LHT para la obtención de biocombustibles a partir de estos residuos, ya que es un proceso termoquímico en el cual la biomasa no necesita ser secada debido a que se realiza en medio acuoso, evitando con esto los altos costes energéticos relacionados con los procesos de secado. También se consideraron las características fisicoquímicas favorables del biocrudo obtenido, como el bajo contenido de oxígeno. Las ventajas del uso de este proceso frente a otros procesos termoquímicos pueden encontrarse en la sección 2.2.

Sin embargo, la LHT es un proceso complejo debido a la gran cantidad de reacciones que ocurren en forma simultánea, lo que da lugar a una gran

cantidad de intermediarios. Debido a su complejidad, el rendimiento de los productos y las características de estos son fuertemente dependientes de las condiciones a las cuales se lleve a cabo el proceso y la composición de la biomasa alimentada. En el caso de los materiales lignocelulósicos la relación celulosa/hemicelulosa/lignina de la madera es de especial importancia en la distribución de productos finales tal como se explica en la sección 3.2.

Existe una gran cantidad de parámetros que afectan la distribución de productos en la LHT, entre los que destacan la temperatura, el tiempo de reacción, la relación solución:biomasa y el uso de catalizadores. La influencia de estos parámetros ha sido estudiada en diferentes publicaciones y con diversas biomásas, tal como se desglosa en la sección 3.3. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos se estudia la influencia de un parámetro, optimizándolo pero sin tener en consideración la influencia que el cambio del resto de condiciones de reacción pueda tener sobre este rendimiento. Tampoco es posible comparar los rendimientos obtenidos entre los diferentes trabajos ya que utilizan distintas biomásas, equipos de reacción diferentes y diversas metodologías de separación de los productos.

Es por esto que en este trabajo se realizó un estudio paramétrico de las condiciones de reacción en dos biomásas de gran disponibilidad a nivel nacional con la finalidad de optimizar de forma global el rendimiento de biocrudo, utilizando en todos los casos el mismo sistema de reacción y procedimiento de recuperación de productos, lo que hace que los rendimientos de cada ensayo puedan ser comparados entre si.

5.1. Hipótesis y Objetivos de investigación

En este trabajo se estudiarán tres hipótesis de investigación de manera separada. La primera hipótesis es referente a la influencia de las condiciones de reacción en la distribución de los productos del proceso. La segunda se refiere a la actividad catalítica y producción de biocrudo utilizando como catalizador K_2CO_3 , mientras que la tercera hipótesis propone que el $KHCO_3$ tiene actividad catalítica en el proceso de LHT de madera.

A continuación se enuncian las hipótesis:

1. Los parámetros de reacción de la LHT de la madera de eucalipto y pino tienen impacto en la distribución de los productos del proceso y estos parámetros están interrelacionados.

2. El uso de K_2CO_3 como catalizador del proceso de licuefac-

ción hidrotérmica de madera de pino y eucalipto aumenta el rendimiento de biocrudo en comparación al proceso sin catalizador.

3. El KHCO_3 es catalíticamente activo en la reacción de licuefacción hidrotérmica de madera de pino y eucalipto.

A partir de las hipótesis anteriormente pronunciadas se generan los objetivos de esta investigación, los cuales se enumeran a continuación.

Objetivo General

Estudiar la producción de biocombustibles líquidos a partir de residuos forestales.

Una vez definido lo anterior se acotaron los objetivos específicos siendo los siguientes:

Objetivos Específicos

- Estudiar la influencia de la temperatura en la reacción de LHT utilizando como biomasa madera de eucalipto y pino.
- Estudiar la influencia del tiempo de residencia en la reacción de LHT utilizando como biomasa madera de eucalipto y pino.
- Estudiar la influencia de la relación solvente:biomasa en la reacción de LHT utilizando como biomasa madera de eucalipto y pino.
- Estudiar la influencia del catalizador K_2CO_3 en la reacción de LHT utilizando como biomasa madera de eucalipto y pino.
- Estudiar la actividad catalítica de KHCO_3 en la reacción de LHT utilizando como biomasa madera de eucalipto y pino.
- Determinar características fisicoquímicas de los productos de la reacción
- Estudiar el rendimiento energético del proceso

En el apartado siguiente se presenta la metodología utilizada para el cumplimiento de estos objetivos.

Capítulo 6

Metodología

En este apartado se describe la metodología usada para este trabajo, así como los equipos y materiales con los cuales se desarrolló. Primero se encuentra lo relativo a la biomasa de partida, como su origen, acondicionamiento y caracterización. Posteriormente se describe lo relativo al proceso de LHT como es el equipo de reacción, el diseño experimental con el que se trabajó y el procedimiento de recuperación y separación de los productos, así como el cálculo de los rendimientos y los balances de masa y energía. Finalmente se describen los métodos y equipos utilizados para la caracterización de los productos.

6.1. Materia prima

En este proyecto se utilizaron dos materiales lignocelulósicos descortezados: *Eucalyptus globulus* y *Pinus taeda*. Estas maderas fueron seleccionadas por ser de las especies más plantadas en Uruguay. Ambas maderas fueron proporcionadas por el Ingeniero Fernando Resquin del INIA Tacuarembó.

Una vez recibidos los chips de madera, esta fue molida en un molino de cuchillas y martillos (Urumaquinas Ltda). El aserrín se pasó por un sistema de tamizado, seleccionando las partículas menores a 0.85 mm para el desarrollo de este trabajo. Aunque el tamaño de partícula no es un factor crucial en la LHT se prefirió trabajar con tamaños de partícula pequeños para minimizar la influencia de la difusión de masa durante el proceso y facilitar la disposición de la materia prima dentro del cilindro del reactor.

6.1.1. Caracterización de la madera

Una vez homogeneizado el tamaño de partícula de las muestras, se realizó un análisis inmediato por termogravimetría. Los análisis fueron hechos en un equipo Shimadzu TGA-50, utilizando una cápsula de platino. La masa inicial de la muestra fue del orden de 18 mg. Para el análisis inmediato se siguió un método utilizado por otros autores para maderas [87], [88], el cual es descrito a continuación: se mantiene la muestra a 25 °C durante 4 min posteriormente se inicia el calentamiento a una tasa de 50 °C min⁻¹ utilizando un flujo de 50 ml min⁻¹ de N₂ alta pureza (99.999 %) hasta llegar a 110 °C, se mantiene a esta temperatura 5 min y posteriormente se lleva hasta 900 °C con un incremento de 50 °C min⁻¹. A dicha temperatura se mantiene 5 min y posteriormente el flujo de gas cambia a 50 ml min⁻¹ de aire seco durante 25 min. Cabe mencionar que a diferencia de la técnica reportada, en donde se deja la muestra 7 min con flujo de aire a 900 °C, en este ensayo se dejó 25 min para garantizar la combustión completa de la fase orgánica y obtener una masa constante de cenizas. También se utilizaron tasas de calentamiento de 50 °C min⁻¹ en lugar de tasas de 80 °C min⁻¹ ya que el equipo utilizado no controlaba de forma adecuada la temperatura objetivo a velocidades de calentamiento tan rápidas.

A cada madera se le realizó un análisis elemental. Esta caracterización fue hecha en el Departamento Estrella Campos utilizando un equipo Thermo Scientific Flash 2000 que permite calcular el porcentaje másico de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y es posible determinar el contenido de oxígeno por diferencia de estos elementos y cenizas.

Posteriormente se determinó el poder calorífico de ambas maderas; para ello se utilizó un calorímetro adiabático Parr 1341 basándose en la Norma Española para Biocombustibles Sólidos Determinación del Poder Calorífico UNE-EN 14918:2011 [89] y mediante la fórmula de Dulong modificada para biocombustibles sólidos (ecuación 6.6) con los datos obtenidos del análisis elemental.

Antes de utilizar la madera para la LHT, esta fue secada en estufa a 105 °C para asegurarse de que el material se encontrara seco y no alterar la relación solución:biomasa del medio de reacción con el contenido de agua de la madera.

6.2. Proceso de LHT

6.2.1. Diseño experimental

Para generar el diseño experimental se aplicó un análisis factorial considerando las 3 variables de reacción planteadas en los objetivos específicos, que son: temperatura, tiempo de retención, relación biomasa:solución y tres bloques según la composición del medio de reacción.

Para la determinación del rango de estas condiciones se tomó en cuenta lo ya publicado por otros investigadores, seleccionando los rangos adecuados para favorecer la producción de biocrudo a partir de materiales lignocelulósicos. En la Tabla 6.1 se encuentra el parámetro bajo y el alto de cada una de las variables de proceso.

Tabla 6.1: Parámetros alto y bajo estudiados en la LHT de cada variable de proceso.

Variable de estudio	Nivel bajo	Nivel alto
Temperatura	300 °C	350 °C
Tiempo de retención	0 min	15 min
Relación solución:biomasa	1:1	6:1

En tanto que los bloques consistieron en utilizar como fase acuosa agua, solución K_2CO_3 1 M y solución $KHCO_3$ 1 M . Por tanto para cada madera se realizaron 24 ensayos.

La nomenclatura utilizada para referirse a cada uno de los test es la siguiente: biomasa utilizada (E ó P) - tiempo de retención (0 ó 15) – temperatura (300 ó 350) - relación solución:biomasa (1 ó 6) – catalizador (0 para agua, C para solución de K_2CO_3 1 M y B para solución de $KHCO_3$ 1 M). Por ejemplo, la reacción utilizando madera de pino, por 15 min a 300 °C utilizando una relación solución:biomasa 6:1 donde la solución fue solución de $KHCO_3$ 1 M será denominada: P-15-300-6-B.

En la Tabla 6.2 se encuentra el compendio de los ensayos realizados utilizando eucalipto como biomasa, en tanto que en la Tabla 6.3 los realizados utilizando pino.

Tabla 6.2: Compendio de ensayos realizados utilizando eucalipto como biomasa.

Nomenclatura del ensayo	Biomasa	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Relación solución:biomasa	Catalizador (1 M)
E-0-300-1-0	Eucalipto	0	300	1:1	Agua
E-0-350-1-0	Eucalipto	0	350	1:1	Agua
E-15-300-1-0	Eucalipto	15	300	1:1	Agua
E-15-350-1-0	Eucalipto	15	350	1:1	Agua
E-0-300-6-0	Eucalipto	0	300	6:1	Agua
E-0-350-6-0	Eucalipto	0	350	6:1	Agua
E-15-300-6-0	Eucalipto	15	300	6:1	Agua
E-15-350-6-0	Eucalipto	15	350	6:1	Agua
E-0-300-1-C	Eucalipto	0	300	1:1	K ₂ CO ₃
E-0-350-1-C	Eucalipto	0	350	1:1	K ₂ CO ₃
E-15-300-1-C	Eucalipto	15	300	1:1	K ₂ CO ₃
E-15-350-1-C	Eucalipto	15	350	1:1	K ₂ CO ₃
E-0-300-6-C	Eucalipto	0	300	6:1	K ₂ CO ₃
E-0-350-6-C	Eucalipto	0	350	6:1	K ₂ CO ₃
E-15-300-6-C	Eucalipto	15	300	6:1	K ₂ CO ₃
E-15-350-6-C	Eucalipto	15	350	6:1	K ₂ CO ₃
E-0-300-1-B	Eucalipto	0	300	1:1	KHCO ₃
E-0-350-1-B	Eucalipto	0	350	1:1	KHCO ₃
E-15-300-1-B	Eucalipto	15	300	1:1	KHCO ₃
E-15-350-1-B	Eucalipto	15	350	1:1	KHCO ₃
E-0-300-6-B	Eucalipto	0	300	6:1	KHCO ₃
E-0-350-6-B	Eucalipto	0	350	6:1	KHCO ₃
E-15-300-6-B	Eucalipto	15	300	6:1	KHCO ₃
E-15-350-6-B	Eucalipto	15	350	6:1	KHCO ₃

Tabla 6.3: Compendio de ensayos realizados utilizando pino como biomasa.

Nomenclatura del ensayo	Biomasa	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Relación solución:biomasa	Catalizador (1 M)
P-0-300-1-0	Pino	0	300	1:1	Agua
P-0-350-1-0	Pino	0	350	1:1	Agua
P-15-300-1-0	Pino	15	300	1:1	Agua
P-15-350-1-0	Pino	15	350	1:1	Agua
P-0-300-6-0	Pino	0	300	6:1	Agua
P-0-350-6-0	Pino	0	350	6:1	Agua
P-15-300-6-0	Pino	15	300	6:1	Agua
P-15-350-6-0	Pino	15	350	6:1	Agua
P-0-300-1-C	Pino	0	300	1:1	K ₂ CO ₃
P-0-350-1-C	Pino	0	350	1:1	K ₂ CO ₃
P-15-300-1-C	Pino	15	300	1:1	K ₂ CO ₃
P-15-350-1-C	Pino	15	350	1:1	K ₂ CO ₃
P-0-300-6-C	Pino	0	300	6:1	K ₂ CO ₃
P-0-350-6-C	Pino	0	350	6:1	K ₂ CO ₃
P-15-300-6-C	Pino	15	300	6:1	K ₂ CO ₃
P-15-350-6-C	Pino	15	350	6:1	K ₂ CO ₃
P-0-300-1-B	Pino	0	300	1:1	KHCO ₃
P-0-350-1-B	Pino	0	350	1:1	KHCO ₃
P-15-300-1-B	Pino	15	300	1:1	KHCO ₃
P-15-350-1-B	Pino	15	350	1:1	KHCO ₃
P-0-300-6-B	Pino	0	300	6:1	KHCO ₃
P-0-350-6-B	Pino	0	350	6:1	KHCO ₃
P-15-300-6-B	Pino	15	300	6:1	KHCO ₃
P-15-350-6-B	Pino	15	350	6:1	KHCO ₃

6.2.2. Descripción del equipo de reacción

Para la realización de esta tesis se adquirió un reactor Parr 4575 de acero inoxidable con capacidad de 0.5 L que permite trabajar con alta presión, mostrado en la Figura 6.1. Cuenta con un sistema de control Parr 4848, para controlar la temperatura del reactor, controlar las revoluciones de agitación, monitorear la presión y controlar el calentamiento y enfriamiento del reactor.

El calentamiento del reactor se hace por medio de un horno cilíndrico que recubre al mismo con excepción de su cabezal, donde se encuentran los sensores y válvulas del reactor. A su vez, cuenta con sistema de enfriamiento, el cual consiste en un intercambiador de calor en forma de U, por el cual se hace pasar agua de refrigeración. El flujo de agua es controlado mediante una válvula solenoide. Dicho reactor cuenta con dos sensores de presión y dos de temperatura. Uno de los sensores de temperatura controla el horno externo del reactor. El equipo cuenta también con una válvula de entrada de gas, una válvula para el muestreo de líquido y una válvula para la salida de gas. Para mayor detalle referirse a la Figura 6.2.



Figura 6.1: Equipo de reacción para LHT.

Parte del trabajo de tesis consistió en la instalación del sistema de reacción en el laboratorio L del Área de Energías Renovables del Instituto Tecnológico de Pando (IPTP) de la Facultad de Química. Allí fue necesario el cambio de una línea del sistema eléctrico, la cual es de uso exclusivo para sistema del reactor. Se mandaron fabricar las tuberías para la salida de los gases del reactor, así como para el disco de ruptura y se acopló la tubería necesaria para alimentar el agua al sistema de enfriamiento.

Debido al peso del reactor (más de 20 kg) fue necesario fabricar una grúa

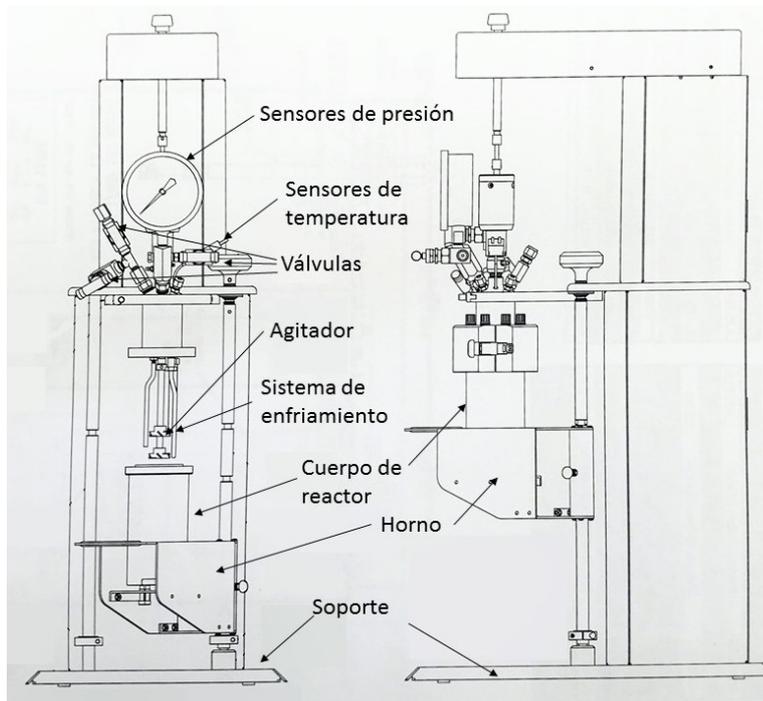


Figura 6.2: Esquema del reactor para LHT.

para su manejo (Urumaquinas Ltda). Esta grúa cuenta con un brazo mecánico el cual termina en unas abrazaderas de la circunferencia del reactor. El brazo permite subir y bajar el reactor mediante un sistema de poleas. La grúa es móvil, con lo cual permite transportar el reactor de la zona de carga y descarga hasta la zona de reacción. Para la estabilidad de la grúa se incorporó un contrapeso en la parte baja.

6.2.3. Proceso de LHT

Una vez que la materia prima se acondicionó tal como se presentó en la sección 6.1 se realizaron los ensayos de LHT. Para ello en cada ensayo se utilizaron 15 g de madera seca ajustando la masa de solución según correspondiera al ensayo a llevarse a cabo. Se utilizaron 15 g de solución en los ensayos con relación solución:biomasa 1:1 y 90 g en los ensayos con relación 6:1.

En todos los casos se utilizó una agitación de 150 rpm para ayudar a la difusión de masa y energía y mantener homogéneo el medio de reacción. El protocolo utilizada para cada ensayo se detalla en el Anexo I.

6.2.4. Separación de productos

Para la recuperación de los productos se dejó enfriar el reactor por debajo de 50 °C. Una vez frío el gas se liberó por la válvula correspondiente y se midió su volumen utilizando una probeta invertida en agua. De este gas se almacenaron 250 ml en un muestreador de vidrio para su posterior análisis por cromatografía gaseosa (GC); el sistema es ejemplificado en la Figura 6.3.

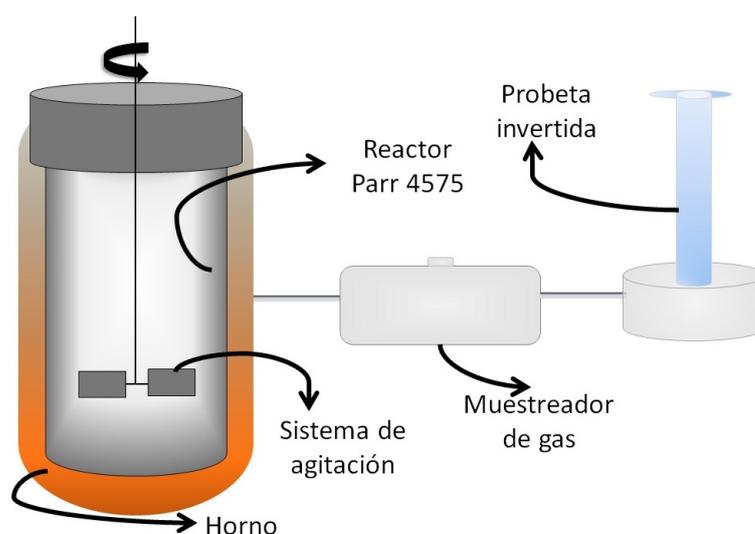


Figura 6.3: Esquema de recuperación de gas después de la LHT.

Una vez recuperada la fase gaseosa, el reactor se abrió y se recuperaron los productos de manera mecánica, estos productos fueron pesados para realizar el balance másico del proceso. Posteriormente se lavó el reactor con agua destilada para arrastrar los restos de productos que no fue posible recuperar de forma mecánica ya que quedan adheridos a la pared del reactor y al sistema de agitación, el agua con los productos recuperados se le llamó agua de lavado. Después se repitió el mismo procedimiento con acetona, lo que permite recuperar parte de la fase oleosa adherida que no es posible recuperar con el agua de lavado, a esta fase se le llamó acetona.

El procedimiento de separación de los productos se ilustra en la Figura 6.4. Tanto la fase acuosa como la fase con acetona fueron filtradas para obtener el hidrochar, el cual fue secado en estufa a 105 °C hasta peso constante.

El material anteriormente recuperado mecánicamente y posteriormente lavado con agua destilada se acidificó hasta pH 2 utilizando HCl 37%, lo cual favorece la formación de los flóculos de biocrudo que fueron separados por centrifugación. El material recuperado con acetona, una vez filtrado, se

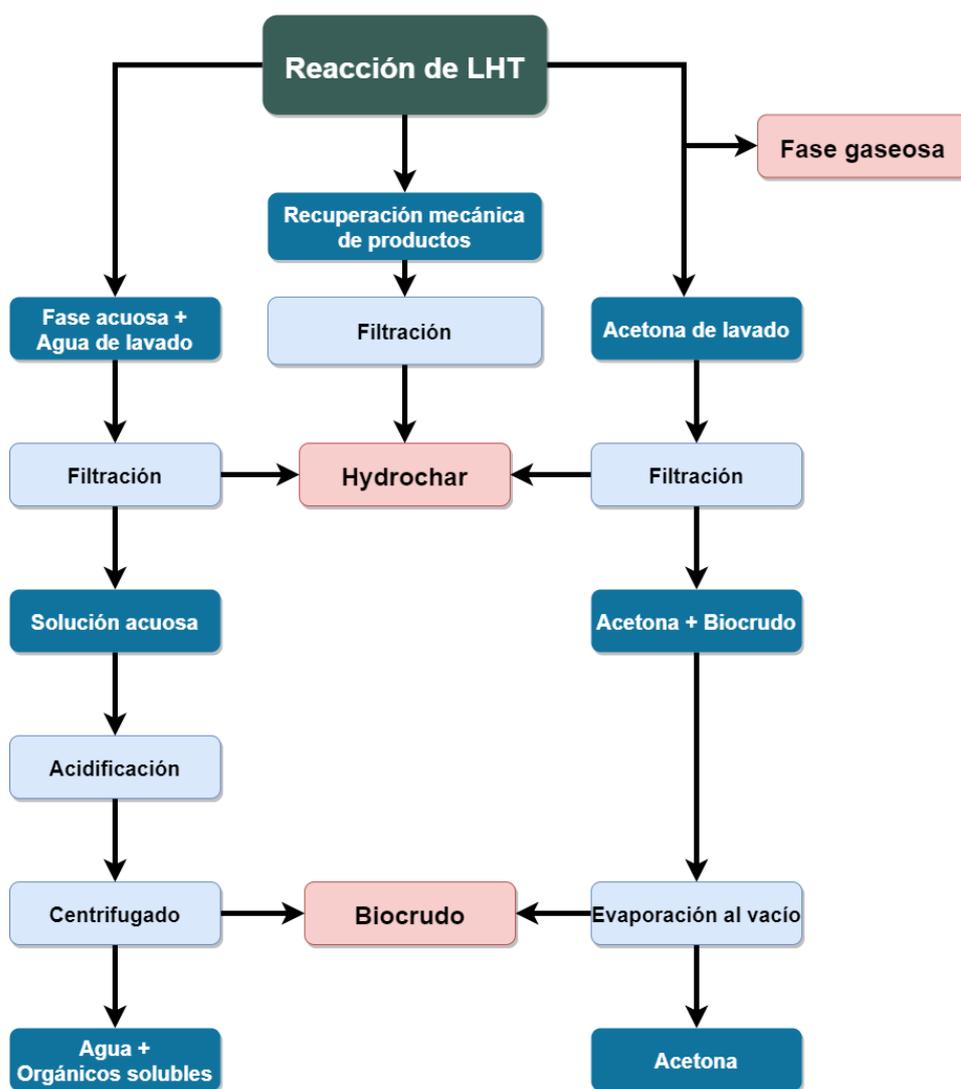


Figura 6.4: Esquema de separación de los productos de LHT.

evaporó al vacío en un rotavapor a 60 °C con el fin de recuperar el biocrudo libre de acetona. Este biocrudo fue pesado para calcular el rendimiento.

Una vez conocida la masa del biocrudo y del hydrochar para cada reacción se calcularon sus rendimientos respectivos.

6.2.5. Cálculo de rendimientos

La masa del gas se calculó utilizando el volumen de gas y el peso molecular promedio una vez caracterizado dicho gas por cromatografía gaseosa. Para obtener la masa del gas se supuso gas ideal a 30 °C y 1 atm de presión.

Una vez conocida la masa del gas, del biocrudo y del hydrochar para cada reacción se calcularon sus rendimientos respectivos mediante las Ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.3.

$$\% y_{gas} = \frac{\text{masa de gas}}{\text{masa de madera inicial}} * 100 \quad (6.1)$$

$$\% y_{biocrudo} = \frac{\text{masa de biocrudo}}{\text{masa de madera inicial}} * 100 \quad (6.2)$$

$$\% y_{hydrochar} = \frac{\text{masa de hydrochar}}{\text{masa de madera inicial}} * 100 \quad (6.3)$$

En otros trabajos se define la conversión de biomasa según la Ecuación 6.4. Sin embargo, en este trabajo se optó por no usar esta definición debido a que el hydrochar muestra composiciones diferentes a la biomasa de partida y no fue posible separar la biomasa sin reaccionar del hydrochar.

$$x_{madera} = \frac{\text{masa de madera} - \text{masa de hydrochar}}{\text{masa de madera inicial}} \quad (6.4)$$

En todos los casos los productos orgánicos solubles en agua y los volátiles son calculados por diferencia del 100% menos el rendimiento porcentual del resto de productos obtenidos (gas + biocrudo + hydrochar), esto se encuentra representado en términos de rendimiento en la Ecuación 6.5.

$$\%y_{(orgánicos\ solubles\ en\ agua +\ compuestos\ volátiles)} = 100 - y_{gas} - y_{biocrudo} - y_{hydrochar} \quad (6.5)$$

6.2.6. Caracterización de productos

Gas

La muestra de gas fue transportada el mismo día de su producción al laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Química (Montevideo) donde se cuenta con un Cromatógrafo de Gases (GC) Shimadzu modelo 14B equipado con un detector FID y un TCD. Este equipo cuenta con dos columnas, una Carboxen 1000 y otra Porapak Q.

Para el uso del GC se optimizó el método de separación de gases, logrando separar y cuantificar los picos de H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ y CO₂ e hidrocarburos livianos.

La columna Carboxen 1000 permite separar el H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ y CO₂, los cuales fueron identificados por el detector TCD. Para esto el programa de temperatura del horno fue el siguiente: 60 °C durante 10 min, posteriormente un aumento de temperatura de 5 °C min⁻¹ hasta 120 °C, al alcanzar la temperatura se mantuvo por 5 min y posteriormente se aumentó la temperatura con una velocidad de 20 °C min⁻¹ hasta 200 °C. En todos los casos se utilizó Ar como gas de arrastre.

Para la cuantificación de los hidrocarburos de C₁ a C₄ se utilizó la columna Porapak Q y el detector FID. El programa de temperatura del horno fue el siguiente: se partió de una temperatura inicial del horno fue 60 °C, la cual se aumentó 2 °C min⁻¹ hasta alcanzar 180 °C y se mantuvo por 6 min. En todos los casos se utilizó Ar como gas de arrastre.

Biocrudo

Al igual que a la materia prima a cada muestra de biocrudo se le realizó análisis elemental en un equipo Thermo Scientific Flash 2000 ubicado en el Departamento Estrella Campos.

Con los datos obtenidos se calculó la relación H/C y O/C para cada biocrudo. También se calcularon los PCI de todos los biocrudos utilizando la fórmula de Dulong modificada para adaptarse a biocombustibles líquidos (Ecuación 6.6) [90]. Para algunos biocrudos se realizó la determinación del PCI utilizando el calorímetro adiabático Parr 1341 ya mencionado, con la finalidad de comparar los valores obtenidos por ambos métodos. Los resultados se encuentran en el Anexo II.

$$PCI(kJg^{-1}) = 38,2(mC) + 84,9(mH - \frac{mO}{8}) - 0,5 \quad (6.6)$$

donde mC es la fracción másica de carbono, mH la fracción másica de hidrógeno y mO la fracción másica de oxígeno obtenido en el análisis elemental.

Hydrochar

Una vez producido y secado el hydrochar se almacenó varios días en recipientes no herméticos para que tuvieran contacto con la humedad ambiente con el fin de que alcanzaran la humedad de equilibrio y simular condiciones de almacenamiento real. Posteriormente se determinó su humedad según la Norma Española 14774-B 28 [91].

Se calcularon las cenizas del hydrochar según la Norma Española UNE-EN 14775 [92]. Se decidió utilizar esta norma ya que la determinación de cenizas se realiza a baja temperatura (550 °C) comparada con otras normas como ISO 1171 (815 °C), lo que evita la descomposición de los carbonatos presentes en la muestra, ya que parte de estos carbonatos pueden prevenir de las sales básicas utilizadas como catalizadores.

Se realizó el análisis elemental para todos los hydrochar en el equipo antes mencionado. Con estos datos se calcularon las relaciones H/C y O/C y el PCI de los hydrochar utilizando la fórmula de Dulong modificada para biocombustibles sólidos [90] (Ecuación 6.7).

$$PCI(kJg^{-1}) = 38,2(mC) + 84,9(mH - \frac{mO}{8}) - 0,62 \quad (6.7)$$

donde mC es la fracción másica de carbono, mH la fracción másica de hidrógeno y mO la fracción másica de oxígeno obtenido en el análisis elemental.

También se determinaron los poderes caloríficos de algunos hydrochar utilizando una bomba calorimétrica Parr según la norma UNE-EN 14918 [89] con el objetivo de verificar los valores obtenidos mediante la fórmula de Dulong, estos resultados se encuentran en el Anexo II.

Algunos de los hydrochar de pino fueron observados mediante el microscopio de barrido electrónico (SEM) JEOL JSM-5900 Low Vacuum, ubicado en la Facultad de Ciencias, con el fin de conocer su morfología y compararla con el material de partida.

Se analizaron tanto las sales utilizadas como catalizadores como las cenizas de dos hydrochar (E-15-300-1-C y E-15-300-1-B) por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV que funciona en configuración Bragg-Brentano, con radiación Cu $K\alpha$, en el rango de 2θ de 10 a 60 °. Esto se realizó con la finalidad de determinar la composición de la fase inorgánica del hydrochar.

6.2.7. Determinación de la energía recuperada

Con la finalidad de conocer la recuperación energética por producto se calculó la energía recuperada en cada uno de los productos obtenidos para cada ensayo. Para esto se utilizó el PCI de cada producto y su rendimiento máxico y el PCI de la biomasa de partida según se muestra en la ecuación 6.8. Tanto el PCI de los productos como el de la madera se calculó en base seca.

$$\text{Energía Recuperada}(\%) = \frac{y \text{ producto} * \text{PCI producto}}{\text{PCI madera}} * 100 \quad (6.8)$$

Se realizó un balance de energía para los procesos E-15-350-6-C y P-15-300-6-B. El ensayo E-15-350-6-C fue seleccionado por ser el de mayor rendimiento de biocrudo para los ensayos realizados con eucalipto, también es el ensayo en el que se recupero una mayor energía en el biocrudo, mientras que el ensayo P-15-300-6-B fue seleccionado con la finalidad de estudiar el balance de energía a 300 °C y con solución de KHCO_3 1 M ya que a 350 °C y solución K_2CO_3 1 M fue estudiado para el caso del eucalipto.

Para ello se contabilizó el consumo de energía del sistema de reacción, esto fue posible ya que el sistema eléctrico del reactor se encuentra separado del resto de los equipos de laboratorio. La corriente consumida por el equipo se midió utilizando una pinza amperimétrica Extech MA 200. Los datos de corriente consumida fueron registrados durante todo el ensayo y se consideraron dos escenarios; en el primer escenario se consideró la energía consumida durante el calentamiento (agitación, sistema de control y calentamiento del horno) y el enfriamiento (agitación, sistema de control y válvula solenoide), mientras que en el segundo escenario solamente se consideró la energía consumida durante los 15 min del proceso.

El balance de energía se calculó con la Ecuación 6.9, donde la energía recuperada en los productos se refiere a la recuperada en el gas, el biocrudo

y el hydrochar, que son los productos que pueden ser utilizados como combustibles.

$$\begin{aligned} \text{Balance de Energía} = & \text{Energía consumida por el equipo} - \\ & \text{Energía recuperada en los productos} \end{aligned} \quad (6.9)$$

En donde la energía consumida por el equipo se calculó utilizando la Ecuación 6.10, donde se consideró el tiempo correspondiente a cada intensidad de corriente medida durante el ensayo

$$\text{Energía consumida} = \Sigma(\text{Intensidad de corriente} * \text{Voltaje} * \text{tiempo}) \quad (6.10)$$

donde el consumo energético esta dado en kJ, la intensidad de corriente en A, el voltaje en V y el tiempo en s.

Capítulo 7

Caracterización de la materia prima

En este trabajo se utilizaron dos maderas descortezadas: *Eucalyptus globulus* y *Pinus taeda*, las cuales fueron caracterizadas por un análisis inmediato termogravimétrico como se describe en el capítulo 6. Los ATG y DTG correspondientes se muestran en la Figura 7.1 para la madera de eucalipto y en la Figura 7.2 para la madera de pino. En ambos casos las maderas utilizadas fueron las obtenidas después de los procesos de molienda y tamizado, sin modificaciones posteriores.

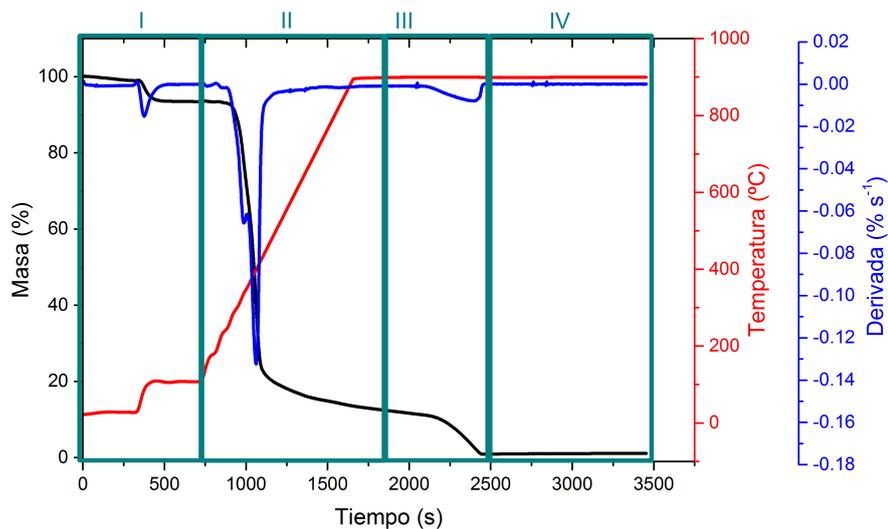


Figura 7.1: ATG madera de eucalipto, en rojo rampa de temperatura, en negro porcentaje de masa y en azul derivada del porcentaje de masa.

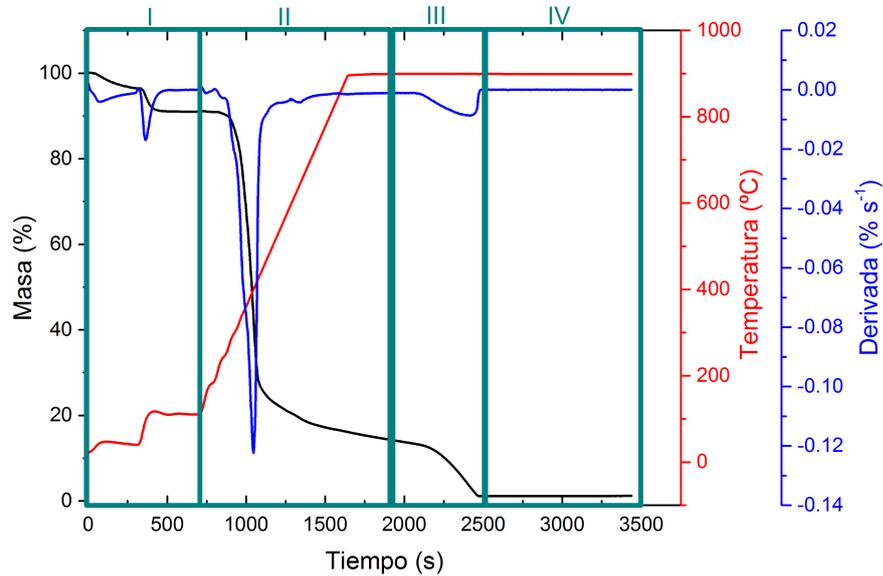


Figura 7.2: ATG madera de Pino, en rojo rampa de temperatura, en negro porcentaje de masa y en azul derivada del porcentaje de masa.

En ambas gráficas la pérdida de masa de la etapa I está relacionada con la pérdida de humedad de la muestra; en la etapa II se observa la pérdida de volátiles. Estas dos etapas son realizadas en atmósfera inerte (con flujo de nitrógeno). Las dos siguientes etapas (III y IV) se realizan en atmósfera oxidante (el flujo de nitrógeno es cambiado por flujo de aire). En la etapa III se presenta la pérdida de carbono fijo por combustión; por último en la etapa IV aparece la masa residual después de la combustión que corresponde al contenido de cenizas de la madera. El contenido de estos componentes para cada biomasa se detalla en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1: Análisis inmediato de maderas.

	Eucalipto	Pino
Humedad (bh, %)	7.69	8.93
Volátiles (bh, %)	71.91	76.98
Carbono Fijo (bh, %)	19.30	12.91
Cenizas (bh, %)	1.10	1.18

La composición obtenida por termogravimetría es concordante con los resultados encontrados en literatura para ambas maderas (ver Tabla 4.4).

Se calculó además el porcentaje de cenizas de ambas biomásas basán-

dose en la Norma Española UNE-EN 14775 [92] descrita en el capítulo 6, que permite utilizar un tamaño de muestra mayor y más homogéneo que el utilizado en termogravimetría. El contenido en cenizas utilizando esta metodología fue de 0.52 % para el eucalipto y 0.38 % para el pino. Estos datos de cenizas fueron utilizados para el cálculo del % O de la Tabla 7.2.

El análisis elemental de las biomásas fue realizado con la finalidad de comparar la composición de las biomásas con los productos del proceso. Este análisis se realizó en biomasa seca y el oxígeno se determinó por diferencia porcentual de la masa considerando que toda la biomasa está constituida por C, H, O, N, S y cenizas (obtenidas según la Norma Española UNE-EN 14775). Los resultados de este análisis son presentados en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2: Análisis elemental de maderas (bs y libre de cenizas, % en masa).

Madera	H	C	N	S	O
Eucalipto	6.7	48.1	1.0	0.0	43.7
Pino	5.9	46.1	0.1	0.1	44.8

Los porcentajes máxicos elementales fueron utilizados para el cálculo de las relaciones atómicas de H/C y O/C y para el cálculo de PCI mediante la Ecuación 6.6. También se obtuvo el PCI utilizando una bomba calorimétrica con fines comparativos. Estos resultados se muestran en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3: Relación atómica y PCI de maderas.

Madera	H/C	O/C	PCI (MJ kg ⁻¹) ^a	PCI (MJ kg ⁻¹) ^b
Eucalipto	1.65	0.68	18.79	20.55 ± 0.25
Pino	1.54	0.73	17.31	18.42 ± 0.25

^a Calculado mediante la fórmula de Dulong modificada

^b Obtenido en bomba calorimétrica

La diferencia entre los PCI obtenidos utilizando la bomba calorimétrica y el calculado mediante la fórmula de Dulong modificada es de 8.5 % para el caso del Eucalipto y de 6 % para el Pino. Sin embargo, se decidió trabajar con los PCI obtenidos por la fórmula de Dulong modificada con la finalidad de comparar con los PCI de los productos del proceso que fueron calculados utilizando esta misma ecuación.

Los resultados obtenidos de la relación atómica H/C y O/C para las maderas se representan en el diagrama de Van Krevelen correspondiente a

la Figura 7.3. La composición de ambas maderas se encuentra en la zona correspondiente a la biomasa del diagrama.

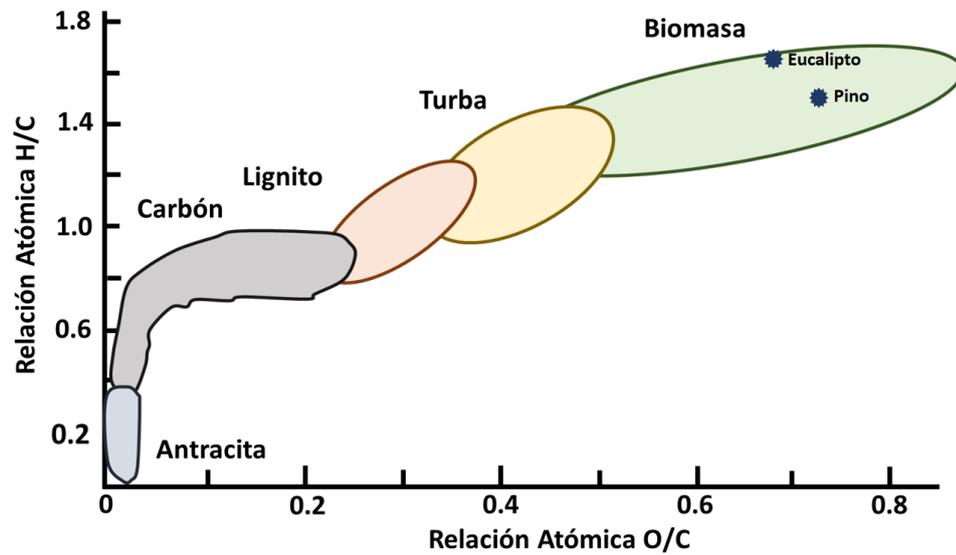


Figura 7.3: Diagrama Van Krevelen para las distintas biomásas [9] y ubicación en el mismo de las biomásas de trabajo.

Capítulo 8

Resultados de la LHT de Eucalipto

En este capítulo se presentan los 24 ensayos realizados con la madera de eucalipto. Los resultados son presentados según el catalizador usado en el proceso; primero se muestran los resultados donde la solución fue agua, posteriormente los resultados obtenidos con solución de K_2CO_3 1 M de y finalmente los rendimientos obtenidos utilizando una solución de $KHCO_3$ 1 M. A su vez, en cada apartado se presentan los resultados de la fase gaseosa, posteriormente del biocrudo y finalmente los del hydrochar.

8.1. Agua como medio de reacción

Gas

El parámetro que tiene mayor influencia en el rendimiento de la fase gaseosa es la relación solución:biomasa. La producción de la fase gaseosa se ve favorecida por el trabajo a relación solución:biomasa 1:1, como se aprecia en la Figura 8.1, esto ocurre tanto para el volumen de la fase gaseosa como para su masa, a pesar de que el peso molecular promedio varía entre ensayos debido a que la composición de la fase gaseosa cambia según las condiciones de reacción.

Al trabajar con relación solución:biomasa 6:1 la fase acuosa protege a la biomasa de los procesos de gasificación disminuyendo la producción de gas, lo que conlleva un aumento en el rendimiento de otros productos, por ejemplo el biocrudo.

Otro parámetro que aumenta la producción de la fase gaseosa es el incremento de la temperatura. A 350 °C la producción de gas es favorecida,



Figura 8.1: Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando agua como medio de reacción.

tanto para las relaciones solución:biomasa 1:1 como 6:1, por lo que el aumento de la temperatura incrementa la producción del gas tanto en los procesos dominados por la gasificación como por hidrólisis. Otros autores también reportan que la generación de la fase gaseosa es favorecida a altas temperaturas [32] ya que las reacciones de gasificación son endotérmicas [54], lo cual es consistente con lo observado en el rendimiento másico del gas.

La variación del tiempo de retención, que es otro parámetro de estudio, no modifica de manera significativa la producción de la fase gaseosa. Esto se debe a que la diferencia entre 0 y 15 min no es una diferencia temporal suficientemente grande para ser apreciada en contraste con los efectos del tiempo de calentamiento y enfriamiento del reactor que es de aproximadamente 45 y 60 min respectivamente. Los ensayos que son afectados en mayor medida por la variación del tiempo de retención son los realizados a 350 °C y relación solución:biomasa 1:1 (E-0-350-1-0 y E-15-350-1-0), donde el aumento del tiempo produce una disminución de la producción del gas de 3.6 a 2.7 g, lo que corresponde a una disminución del rendimiento de 6 % con el aumento del tiempo de retención.

El rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura es presentado en la Figura 8.2, donde la primer imagen corresponde a los rendimientos obtenidos a 0 min y la segunda a 15 min. Los resultados numéricos de cada uno de los procesos se pueden encontrar en el Anexo III. En el Anexo III también se presentan los perfiles de variación

de temperatura en función del tiempo y la variación de la presión del sistema a lo largo de un ensayo tanto para relación solución:biomasa 1:1 como 6:1.

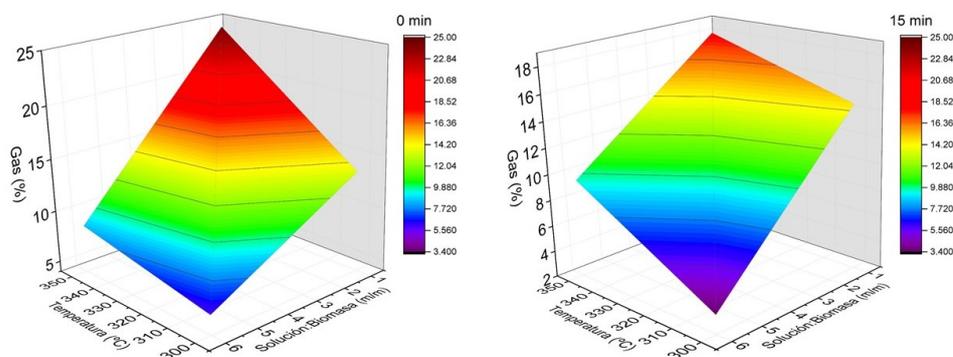


Figura 8.2: Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción.

Al disminuir la temperatura disminuye la producción de gas; lo mismo ocurre al aumentar la relación solución:biomasa, siendo este último parámetro el que más influye. El mayor rendimiento de gas es de 24.2% producido a relación de solución:biomasa 1:1, 350 °C y 0 min.

Al igual que el rendimiento de la fase gaseosa su composición también es afectada al variar los parámetros de trabajo debido a que se favorecen diferentes reacciones al variar las condiciones del proceso.

La composición de la fase gaseosa, presentada en la Figura 8.3, es afectada principalmente por la relación de solución:biomasa debido a que a relaciones solución:biomasa 1:1 los procesos de gasificación son más significativos que a relación 6:1, donde reacciones como la deshidratación y descarboxilación juegan un rol más importante.

Esto es especialmente notable en la fracción de hidrocarburos livianos, los cuales aumentan al trabajar con relación solución biomasa 1:1 debido a que los procesos de gasificación y craking son favorecidos, mientras que al trabajar con relaciones altas se favorecen reacciones como la hidrólisis y la descarboxilación, esta última reacción es la principal responsable del aumento en la producción de CO₂.

Aunque la presencia de hidrocarburos livianos aumenta el poder calorífico de la fase gaseosa no son reacciones deseadas cuando se busca maximizar la recuperación de carbono en el biocrudo.

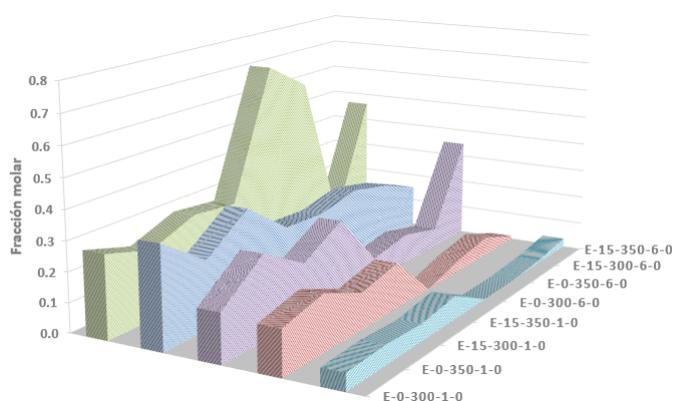


Figura 8.3: Composición de la fase gaseosa utilizando agua como medio de reacción. Verde- CO_2 , azul- CO , morado- H_2 , rojo- CH_4 y celeste- C_xH_y .

Al aumentar la relación solución:biomasa (6:1) los procesos de descarboxilación son favorecidos [53] lo que se ve reflejado en el incremento de la producción de CO_2 . El CO_2 no solamente se produce por descarboxilación, también puede generarse mediante la reacción de WGS donde el CO reacciona con el exceso de agua del medio para producir CO_2 e H_2 . Sin embargo la producción de H_2 disminuye al aumentar la relación solución:biomasa por lo que se piensa que el aumento de CO_2 se debe solamente a la descarboxilación de la biomasa y sus intermediarios, lo cual es de suma importancia por que conlleva un decremento de oxígeno en el biocrudo y/o hydrochar mejorando sus características como combustible.

La producción del CO se debe a la descarboxilación de grupos funcionales de la biomasa, al reformado con vapor de los fragmentos intermediarios de la biomasa y a la gasificación de la biomasa donde el agente oxidante es el agua. En este caso la reacción de combustión parcial se descarta debido a que la atmósfera de reacción no contiene oxígeno porque el aire fue barrido con N_2 antes de comenzar la reacción para evitar la influencia del oxígeno del aire en el proceso.

Biocrudo

Al igual que el rendimiento del gas, el rendimiento del biocrudo es afectado por las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso siendo la relación solución:biomasa el parámetro que tiene mayor incidencia, como se muestra en la Figura 8.4.

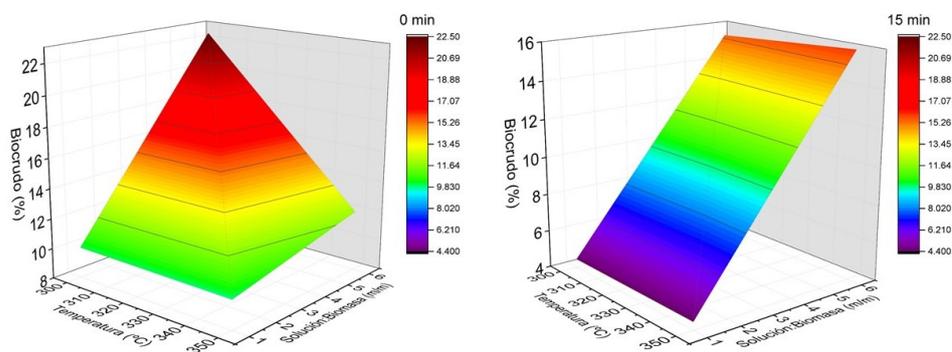


Figura 8.4: Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción.

El rendimiento promedio de biocrudo es favorecido al utilizar relación solución:biomasa 6:1, pasa de 7.2% al trabajar con relación 1:1 a 16.4% al aumentar la relación a 6:1, lo que equivale a un aumento del 128.47% del rendimiento promedio de biocrudo, para este promedios se utilizaron los rendimientos promedio a ambas temperaturas de reacción y ambos tiempos de residencia. Esto se debe a que al haber una mayor cantidad de agua en el medio se favorece la hidrólisis facilitando la producción de biocrudo [54], esto también se ve reflejado en la disminución de la producción de gas al utilizar relación solución:biomasa 6:1.

La temperatura de reacción en el rango estudiado no afecta significativamente el rendimiento del biocrudo. La excepción a esto es el ensayo E-0-350-6-0, en el cual se obtuvo un rendimiento de biocrudo menor al esperado.

Al trabajar con relación solución:biomasa baja (1:1) el aumento del tiempo de retención disminuye la producción de biocrudo, trabajar a 15 min (independientemente de la temperatura) implica una disminución del 40% de la producción del biocrudo. Debido a que no existe un aumento en la fase gaseosa ni sólida que acompañe a esta disminución la misma se atribuye a la producción de compuestos orgánicos volátiles formados por el craking del biocrudo. Al trabajar con relación 6:1 la biomasa es menos propensa al craking por lo que en estas condiciones la influencia del tiempo de retención es menos notoria. Sin embargo, el ensayo E-15-350-6-0 muestra un comportamiento contrario al resto de ensayos porque el rendimiento de biocrudo aumenta comparado con su análogo a tiempo 0. Este mayor rendimiento es explicado por el contenido de agua que fue detectado en el biocrudo.

El análisis elemental del biocrudo es presentado en la Tabla 8.1. El porcentaje másico de carbono es mayor en los biocrudos que en la biomasa de

partida, excepto el del ensayo E-15-350-6-0 por la razón antes mencionada, en tanto que el contenido de oxígeno decrece aproximadamente 10 %.

Tabla 8.1: Composición elemental del biocrudo utilizando agua como medio de reacción.

Ensayo	% C	% H	% O	% N
E-0-300-1-0	59.2	5.6	34.0	1.2
E-15-300-1-0	64.1	6.6	28.3	1.0
E-0-300-6-0	57.4	6.0	36.5	0.1
E-0-350-6-0	44.6	4.6	50.7	0.1
E-15-300-6-0	61.0	6.7	32.2	0.1
E-15-350-6-0	69.0	6.4	24.5	0.1

Con los resultados del análisis elemental del biocrudo se ubicaron los puntos sobre el diagrama de Van Krevelen, el cual es presentado en la Figura 8.5. En el diagrama aparece en un círculo discontinuo gris el rango de H/C y O/C correspondiente a los hidrocarburos líquidos fósiles y en un círculo discontinuo azul los biocrudos obtenidos por LHT de otros autores [93], ambos con fines comparativos.

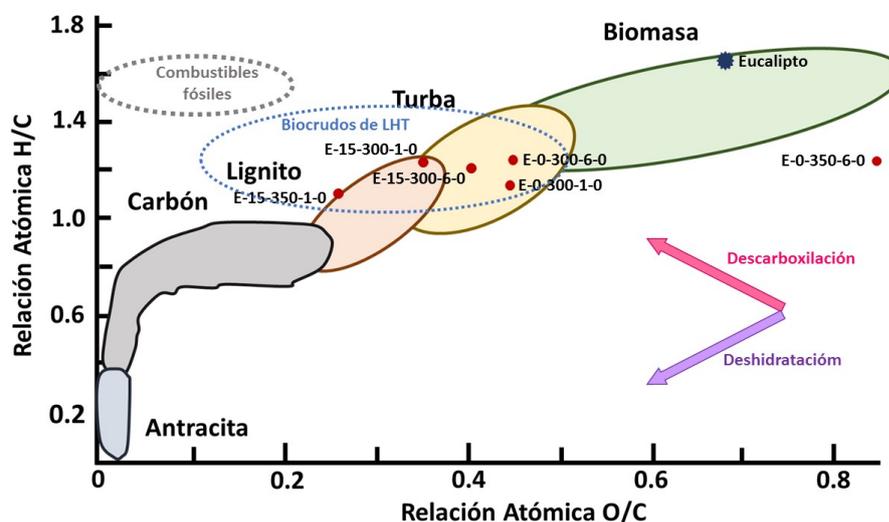


Figura 8.5: Van Krevelen de biocrudos utilizando agua como medio de reacción.

A excepción del biocrudo producido en el ensayo E-0-350-6-0, los biocrudos obtenidos en este trabajo se encuentran en el rango de relación H/C y O/C reportado en la literatura correspondiente a biocrudos producidos por

LHT. Debido a las reacciones que se llevan a cabo en condiciones de LHT, como la deshidratación y descarboxilación, es poco probable que el biocrudo pueda tener un mayor contenido de oxígeno que la biomasa de partida. Por tanto se piensa que el biocrudo del ensayo E-0-350-6-0 puede tener agua y es por esto que el oxígeno obtenido en análisis elemental es mayor provocando que la relación O/C sea grande.

El PCI de los biocrudos se presenta en la Figura 8.6. En todos los casos el PCI de los biocrudos obtenidos fue calculado mediante la fórmula de Dulong modificada (Ecuación 6.6) utilizando los resultados de los análisis elementales en base seca y libre de cenizas.

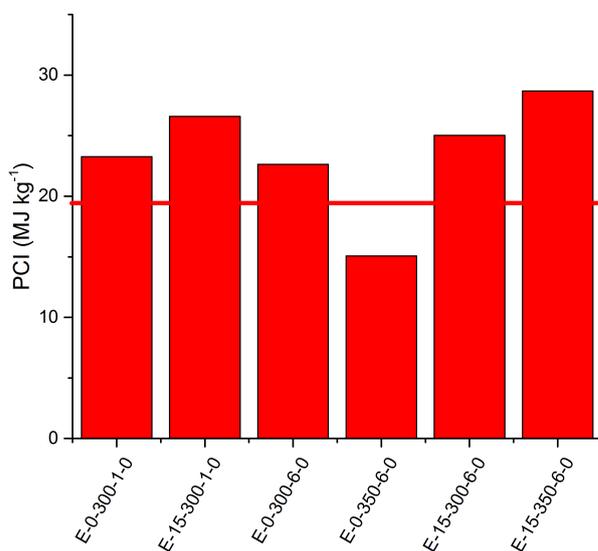


Figura 8.6: PCI de biocrudos obtenidos utilizando como medio agua, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

Si bien el PCI de los biocrudos no muestra un comportamiento claro respecto a las condiciones de los ensayos este es mayor que el PCI de la biomasa de partida. El PCI de los biocrudos obtenidos va de 22.7 a 28.7 MJ kg⁻¹ lo que representa un incremento del 20.2 al 52.6% de la densidad energética respecto a la madera de eucalipto seca (PCI 18.79 MJ kg⁻¹, Tabla 7.3), estos datos son sin tener en cuenta el PCI del ensayo E-0-350-6-0 por la posibilidad de que contenga agua. El biocrudo con mayor PCI corresponde al ensayo E-15-350-6-0 con 28.7 MJ kg⁻¹.

El biocrudo recuperado es un líquido muy viscoso a temperatura ambiente como se aprecia en la Figura 8.7, sin embargo su viscosidad decrece

a mayor temperatura. Aunque su viscosidad no fue medida, se observó que fluía más fácilmente al encontrarse en un baño de agua a 60 °C. La apariencia de los biocrudos es similar en todos los casos.



Figura 8.7: Muestras de biocrudo.

Hydrochar

A diferencia del gas y el biocrudo, el rendimiento del hydrochar varía poco con el cambio de las condiciones del proceso.

Los rendimientos del hydrochar son presentados en la Figura 8.8, la primera gráfica corresponde a los rendimientos obtenidos en 0 min de retención y la segunda en 15 min. El parámetro que tiene mayor relevancia en el rendimiento de biocrudo es la temperatura, su incremento disminuye el rendimiento del hydrochar, ya que al aumentar la temperatura aumenta la producción de la fase gaseosa comprometiendo el rendimiento del hydrochar.

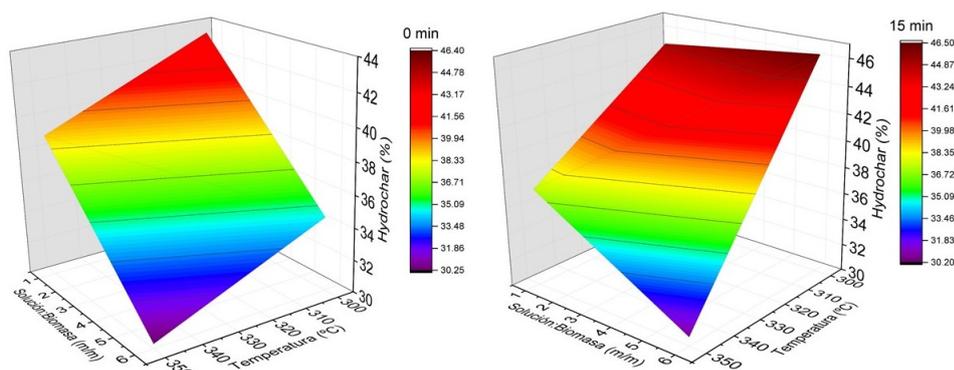


Figura 8.8: Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción.

Al trabajar a relación solución:biomasa baja (1:1) se favorece la formación del hydrochar; esto puede explicarse porque la baja proporción de agua desfavorece la hidrólisis de la biomasa que es la reacción inicial del proceso

LHT, lo que merma la conversión de la biomasa y disminuye la producción de compuestos orgánicos solubles en agua y biocrudo (ver Figura 8.14).

En cuanto a sus características como combustible, el hydrochar es un material más hidrófobo que la biomasa de partida. Presenta una humedad en equilibrio con la humedad ambiental menor que la de la madera (7.7%, Tabla 7.1). Las humedades determinadas tanto para los hydrochar como para la biomasa se presentan en la Figura 8.9.

La humedad de los hydrochar promedio es de 1.8% mientras que la de la madera de eucalipto es de 7.7%. Esta disminución en la carga de agua del material conlleva a un abatimiento en los costos de transporte por unidad de energía ya que se evita transportar el agua contenida en el material. También incrementa el PCI en base húmeda del material, que es como frecuentemente se utilizan los biocombustibles ya que no son secados previo a su combustión. El carácter hidrófobo del hydrochar, respecto a la biomasa, está relacionado con una mayor estabilidad temporal, debido a que el menor contenido de agua lo hace menos susceptible a ataques biológicos.

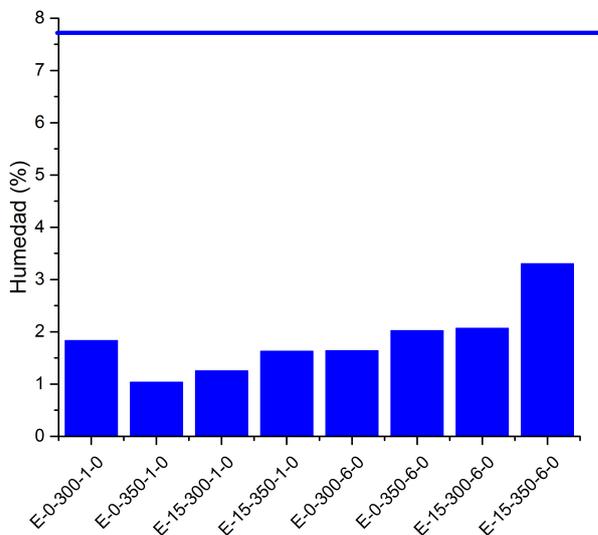


Figura 8.9: Humedad del hydrochar producido utilizando como medio agua, la línea azul es la humedad de la biomasa.

Por otro lado, la cantidad de cenizas presentes en el hydrochar, mostradas en la Figura 8.10, es menor a la de la biomasa de partida ya que parte de estas cenizas son solubilizadas en la fase acuosa, es por esto que la disminución en el porcentaje de cenizas al trabajar a relación solución:biomasa

6:1 es más importante que al trabajar a relación 1:1.

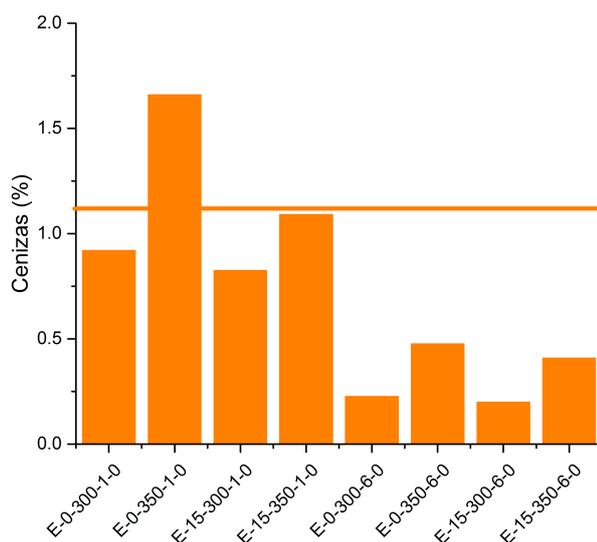


Figura 8.10: Cenizas del hydrochar producido utilizando como medio agua (base seca), la línea naranja son las cenizas de la biomasa.

Por otro lado, los hydrochar producidos a 350 °C presentan un mayor contenido de cenizas que los hydrochar producidos en los ensayos análogos a 300 °C, esto es debido a que a 350 °C se favorece la producción de gas haciendo que parte de la fase orgánica pase a formar gas y la fase inorgánica se concentre en el sólido.

Los resultados del análisis elemental son presentados en la Tabla 8.2. El contenido de carbono aumenta respecto a la biomasa de partida pasando de 48 % a un promedio de 71.8 %, mientras que el contenido de oxígeno decrece a la mitad del contenido en la biomasa de partida. En el caso del hidrógeno este decrece un poco, en tanto que el nitrógeno decrece, especialmente en los hydrochar producidos con relación solución:biomasa 6:1, esto también es observado en el caso del biocrudo por lo que se piensa que el nitrógeno se encuentra en los compuestos solubles en agua o en los volátiles.

El diagrama de Van Krevelen de los hydrochar es presentado en la Figura 8.11. La relación H/C y O/C es parecida a las reportadas para el lignito y en algunos casos incluso a las reportadas para el carbón fósil. A diferencia del biocrudo que mantiene una relación H/C de entre 1.4 y 1.0 esta relación en el hydrochar decrece aún más lo que indica que los procesos de deshidratación son más importantes para este producto que los procesos de

Tabla 8.2: Composición elemental del hydrochar utilizando agua como medio de reacción. *Base seca y libre de cenizas*

Ensayo	% C	% H	% O	% N
E-0-300-1-0	66.1	4.9	27.0	1.0
E-0-350-1-0	74.2	4.6	18.8	0.7
E-15-300-1-0	71.5	4.5	23.1	0.9
E-15-350-1-0	72.7	4.5	20.9	0.8
E-0-300-6-0	70.7	5.3	23.8	0.2
E-0-350-6-0	74.0	4.7	20.7	0.2
E-15-300-6-0	70.4	4.9	24.6	0.2
E-15-350-6-0	74.9	4.4	20.6	0.1

descarboxilación.

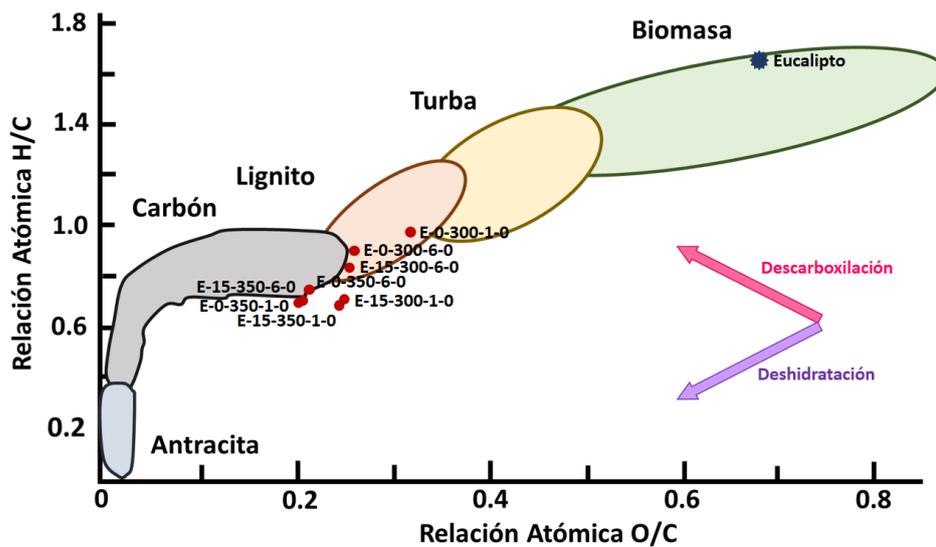


Figura 8.11: Van Krevelen de hydrochar utilizando agua como medio de reacción.

Una imagen de los hydrochar obtenidos se muestra en la Figura 8.12. La principal diferencia encontrada con la inspección visual se da al variar la relación solución:biomasa, ya que en el hydrochar obtenido al trabajar a relaciones 1:1 se ven fragmentos con la estructura original del aserrín (partículas en forma y color de astilla de aserrín), especialmente en el hydrochar del ensayo E-0-300-1-0. Por el contrario, el hydrochar obtenido utilizando relación 6:1 es un polvo fino de color negro que indica una conversión completa de la biomasa.

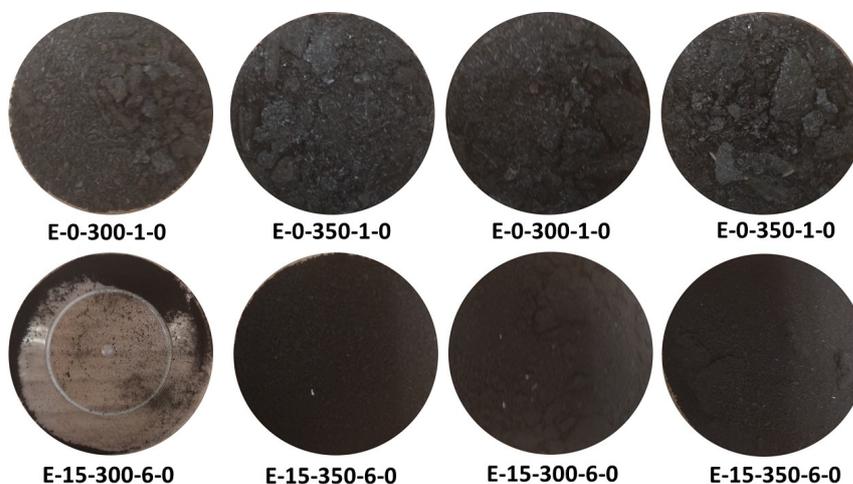


Figura 8.12: Muestras de hydrochar utilizando como medio agua.

El PCI de los hydrochar respecto a la madera aumenta en todos los casos, como se presenta en la Figura 8.13, logrando un incremento de entre el 38.1 y 52.6 % respecto a la madera seca. El PCI no muestra una tendencia clara respecto a las condiciones de reacción. El hydrochar con mayor PCI fue de 29.7 MJ kg^{-1} obtenido en el ensayo E-15-350-6-0, el cual es comparable al PCI del carbón bituminoso (29 MJ kg^{-1})[94].

El compendio de los rendimientos de todos los productos obtenidos utilizando agua como medio de reacción es encontrado en la Figura 8.14. En esta Figura es posible observar que el rendimiento de los compuestos orgánicos solubles en agua más los compuestos volátiles son favorecidos a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (excepto para el ensayo E-0-350-1-0).

Por otro lado el parámetro que tiene una mayor influencia en el cambio de los rendimientos de los productos es la relación solución:biomasa que afecta especialmente a la producción de gas y biocrudo.

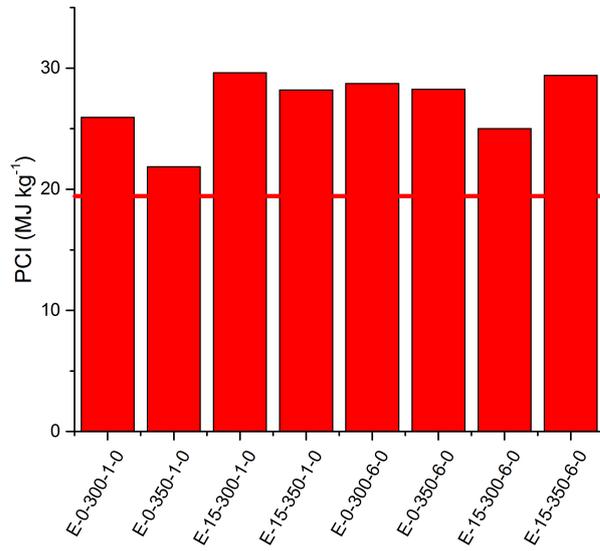


Figura 8.13: PCI de hydrochar obtenidos utilizando como medio agua, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

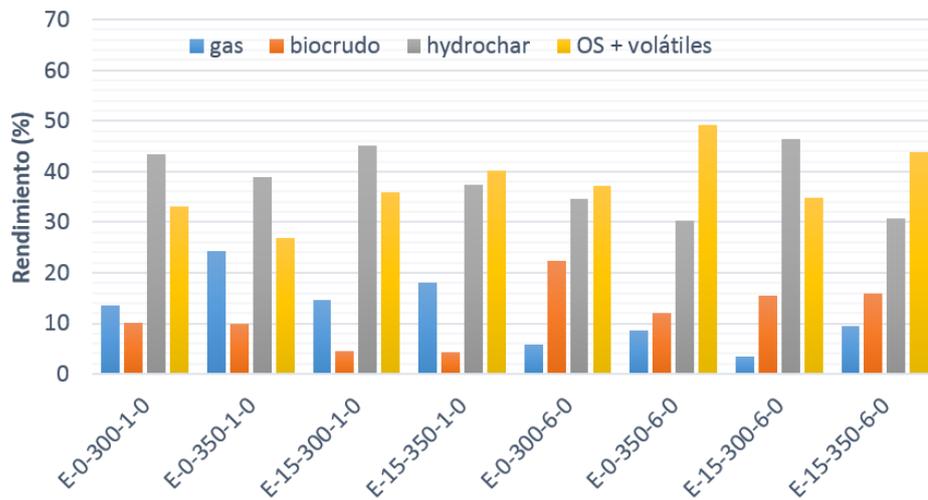


Figura 8.14: Distribución de productos de LHT en agua.

8.2. Carbonato de potasio

Gas

Al igual que utilizando como medio de reacción agua, la producción del gas es favorecida al trabajar con relación solución:biomasa 1:1, tal como es mostrado en la Figura 8.15. Aunque el ensayo E-0-350-6-C, que es el ensayo con mayor producción de gas a relación 6:1 (2.53 g), produjo una mayor cantidad de gas que el ensayo E-0-300-1-C (2.45 g) que es el ensayo con menor rendimiento de gas a relación 1:1, se considera que ambos ensayos tienen rendimientos comparables debido a la escasa diferencia de masa. Estos resultados coinciden con los obtenidos en agua.

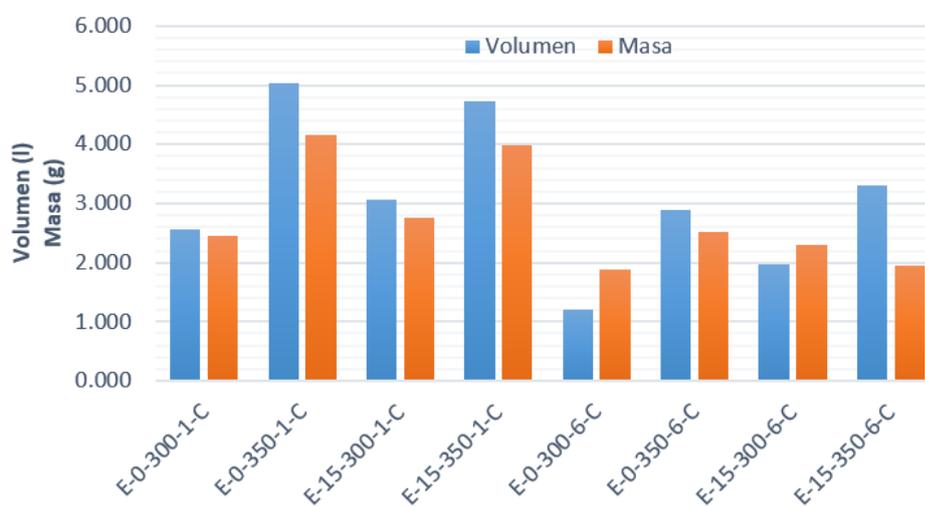


Figura 8.15: Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

El volumen de gas es dependiente de la temperatura de reacción para ambas relaciones solución:biomasa. En todos los casos el volumen de gas es favorecido a 350 °C. Sin embargo, esto no se refleja en la masa producida y por tanto no se observa en el rendimiento másico, ya que la masa depende del peso molecular promedio de la fase gaseosa y la composición de esta también es dependiente de las condiciones del proceso.

En los ensayos realizados a relación solución:biomasa 6:1 utilizando K_2CO_3 se obtuvo un promedio de 2.19 g de gas mientras que los ensayos a las mismas condiciones sin el catalizador produjeron en promedio 0.88 g. Este incremento de la producción de gas al utilizar catalizador no fue tan grande para los

procesos con relación 1:1 que pasó de 2.65 g sin el uso del catalizador a 3.85 g con su uso. Las masas que aumentaron en mayor proporción al utilizar K_2CO_3 y relación solución:biomasa 6:1 fueron las de H_2 y CO_2 .

El rendimiento de la fase gaseosa a las diferentes condiciones del proceso es presentado en la Figura 8.16, donde la primer gráfica corresponde a tiempo 0 min y la segunda 15 min. El máximo rendimiento de gas fue obtenido utilizando una relación solución:biomasa 1:1 a 350 °C y 0 min, mismas condiciones a las cuales se obtuvo el máximo rendimiento de gas en el proceso en agua, obteniendo rendimientos de 27.61 % y 24.24 % respectivamente, mientras que el rendimiento menor del gas fue de 12.52 % producido en el proceso E-0-300-6-C, el cual es cuatro veces mayor al rendimiento menor de los procesos sin catalizador.

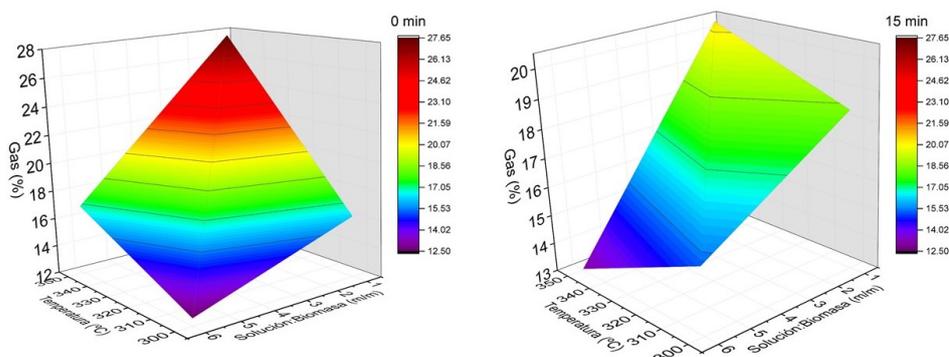


Figura 8.16: Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

La composición de la fase gaseosa es dependiente de las condiciones del proceso, sus composiciones son presentadas en la Figura 8.17. Al igual que en el caso de los ensayos realizados sin catalizador el parámetro que afecta en mayor medida la composición del gas es la relación solución:biomasa debido a que este parámetro está ligado a las rutas de reacción de la biomasa.

Se observó que el uso del K_2CO_3 favorece la reacción de WGS produciendo un aumento en la fracción de H_2 . La influencia de la sal es más notoria en los ensayos con mayor cantidad de agua en el medio de reacción (relación solución:biomasa 6:1) ya que uno de los reactivos para esta reacción es el agua. Lo anterior es confirmado por el decremento de CO al utilizar K_2CO_3 que pasa de un promedio de 20.3 % para los ensayos sin catalizar a un promedio de 3.7 % para los procesos catalizados utilizando relación solución:biomasa 6:1 y el aumento de la fracción de CO_2 que es el otro producto de esta reacción. El mecanismo propuesto para la WGS al utilizar el

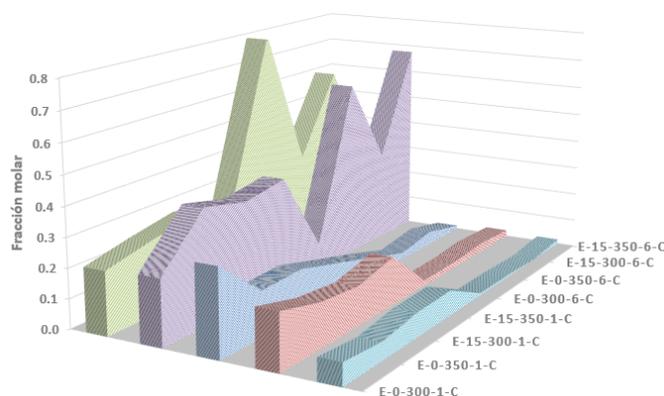


Figura 8.17: Composición de la fase gaseosa utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción. Verde oscuro- CO_2 , morado- H_2 , azul- CO , rojo- CH_4 y celeste- C_xH_y .

K_2CO_3 como catalizador se encuentra en el Capítulo 3 Ecuaciones 3.7 - 3.11.

El uso de relación solución:biomasa 1:1 produce mayor cantidad de hidrocarburos livianos, que al igual que en los procesos llevados a cabo en agua se debe a la gasificación y cracking de la biomasa debido a que el medio de reacción no cuenta con la suficiente agua para homogeneizarse, dando procesos de LHT ineficientes [36]. La menor cantidad de agua en el medio disminuye la disponibilidad de iones hidronio [54] lo que dificulta la hidrólisis de la biomasa.

El incremento de la producción de gas debido al uso de K_2CO_3 como catalizador, así como la disminución de la fracción de CO en este han sido reportados en trabajos de GCHT [68],[95],[96], lo cual concuerda con lo encontrado en el presente trabajo para el caso de la LHT.

La fracción del CO_2 es favorecida al trabajar a 300 °C, 0 min y relación solución:biomasa 6:1 tanto para los ensayos realizados sin catalizador como para los realizados con K_2CO_3 , siendo mayor la producción de CO_2 para los ensayos realizados con K_2CO_3 . Cabe mencionar que la producción de CO_2 es benéfica para la calidad del biocrudo, ya que si este gas es producido por descarboxilación remueve oxígenos de la biomasa ayudando a disminuir la cantidad de oxígeno en el biocrudo y si es producido por WGS va acompañada de un aumento en la producción del H_2 que favorece la estabilización de los compuestos intermediarios en la LHT [36], [43] favoreciendo el rendimiento del biocrudo.

Biocrudo

El rendimiento del biocrudo para los procesos utilizando K_2CO_3 como catalizador se presenta en la Figura 8.18. La primera gráfica corresponde a los procesos a 0 min de reacción, mientras que la segunda los realizados a 15 min.

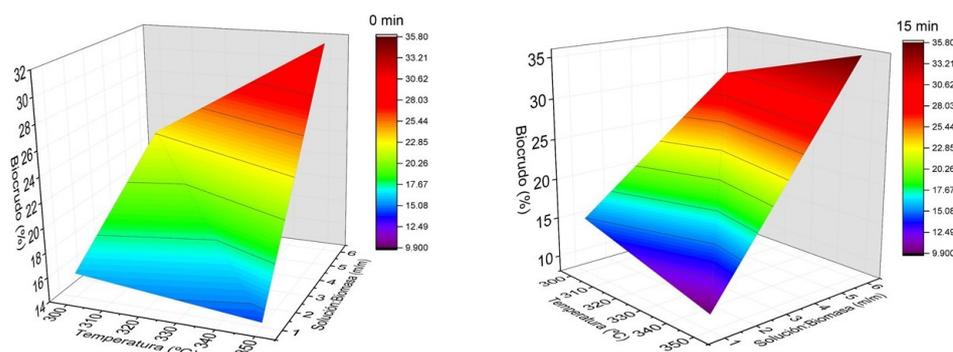


Figura 8.18: Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

El uso del K_2CO_3 permite aumentar casi al doble el rendimiento de biocrudo, tanto para relaciones solución:biomasa de 1:1 como de 1:6 pasando de un promedio de 7.2 % a 13.8 % para relación 1:1 y de 16.4 % a 30.15 % a relación 6:1.

Al igual que en los ensayos donde se utiliza agua sin catalizador, el parámetro que más afecta al rendimiento de biocrudo es la relación solución:biomasa. Si se considera el promedio de los rendimientos obtenidos a diferentes temperaturas y tiempos de reacción al trabajar con relación solución:biomasa 1:1 se obtiene un rendimiento de biocrudo de 13.8 %, mientras que al incrementar la relación 6:1 el rendimiento aumenta a 30.1 %, lo que representa un incremento de 118 % en el rendimiento del biocrudo.

Al trabajar con relación 6:1 la producción de biocrudo aumenta a 350 °C, esto se debe a que por un lado, el incrementar la temperatura de reacción incrementa la presión de vapor [32] y la constante dieléctrica del agua [33] lo que mejora la difusividad y la solubilidad de los fragmentos de biomasa facilitando su extracción. Por otro lado, los fragmentos de los carbohidratos solubles en agua son capaces de repolimerizar formando biocrudo [64] los cuales son estabilizados en la fase oleosa con al utilizar el catalizador.

Al contrario de los ensayos realizados con solución:biomasa 6:1, en los

ensayos con relación 1:1 el rendimiento del biocrudo es favorecido a 300 °C debido a que en esta relación la biomasa es más propensa a gasificar a mayores temperaturas comprometiendo el rendimiento del biocrudo, esto se verifica con el aumento del rendimiento de gases al aumentar la temperatura.

Aunque el tiempo de retención afecta en menor medida el rendimiento de biocrudo al trabajar con relación solución:biomasa 6:1 el aumento del tiempo de retención promueve la producción de biocrudo y disminuye el rendimiento de los productos volátiles y los orgánicos solubles en agua (ver Figura 8.28), esto se explica ya que el biocrudo es producto de reacciones secundarias por lo que el incremento de tiempo de retención permite que estas se lleven a cabo.

El mayor rendimiento de biocrudo utilizando K_2CO_3 fue de 35.74% que se obtuvo a 350 °C, 15 min y utilizando una relación solución:biomasa de 6:1.

El uso de K_2CO_3 como catalizador mejora la composición elemental de biocrudo ya que se logró obtener biocrudos con menor contenido de oxígeno y mayor contenido de carbono comparados con los biocrudos obtenidos en agua. El biocrudo tiene un menor contenido de oxígeno comparado con la biomasa de partida, que pasa de 43.7% a 26.1%. Estos resultados se presentan en la Tabla 8.3. El contenido de carbono aumenta a un promedio de 66.4% y el contenido de hidrógeno es comparable al de la biomasa. El contenido del nitrógeno decrece especialmente para los biocrudos producidos utilizando una relación solución:biomasa 6:1.

Tabla 8.3: Composición elemental del biocrudo utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

Ensayo	% C	% H	% O	% N
E-0-300-1-C	63.7	6.3	29.1	0.9
E-0-350-1-C	66.0	7.4	25.4	1.2
E-15-300-1-C	69.8	6.9	23.1	0.2
E-0-300-6-C	64.4	6.9	28.6	0.1
E-0-350-6-C	69.4	7.3	23.2	0.1
E-15-300-6-C	66.2	7.1	26.7	0.0
E-15-350-6-C	65.5	7.5	26.9	0.1

Como se puede ver en el diagrama de van Krevelen de la Figura 8.19 los biocrudos producidos utilizando K_2CO_3 como catalizador siguen rutas tanto de deshidratación como de descarboxilación, por lo tanto la relación de O/C como de H/C disminuyen respecto a las relaciones de la biomasa de partida.

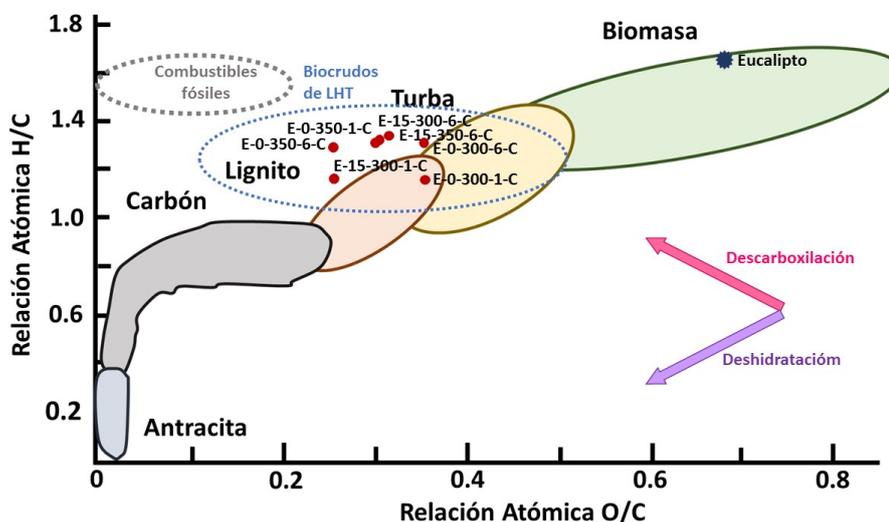


Figura 8.19: Van Krevelen de biocrudos utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

La composición elemental de los biocrudos es comparable a la turba o el lignito, aunque en la mayoría de los casos con un contenido mayor de hidrógeno. Aunque estos biocrudos se encuentran en la región de los biocrudos reportados en literatura, su contenido de oxígeno es aún mayor que el de los combustibles líquidos de origen fósil.

El PCI de todos los biocrudos, calculados según la ecuación de Dulong modificada (Ecuación 6.6), supera el PCI de la madera de eucalipto seca. Estos PCI son presentados en la Figura 8.20. El PCI de los biocrudos varía entre 26 y 29.7 $MJ\ kg^{-1}$ siendo el PCI promedio de 28.1 $MJ\ kg^{-1}$ lo que representa un aumento de 49.5% respecto a la biomasa de partida. Este PCI también es ligeramente mayor al obtenido utilizando agua como medio de reacción que fue de 25.2 $MJ\ kg^{-1}$.

Hydrochar

A diferencia de los procesos llevados a cabo en agua, el rendimiento del hydrochar es fuertemente afectado por las condiciones de reacción, especialmente por la relación solución:biomasa como se muestra en la Figura 8.21, la primera gráfica corresponde a los procesos realizados a 0 min, mientras que la segunda a 15 min.

Para la relación solución:biomasa 6:1 la producción de hydrochar dismi-

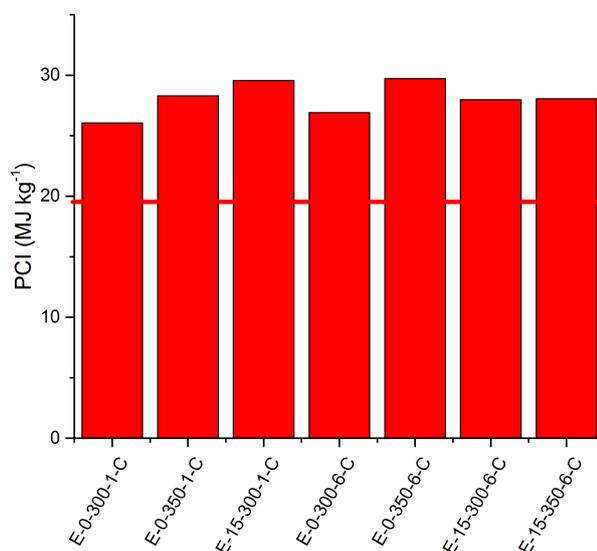


Figura 8.20: PCI de biocrudos obtenidos utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

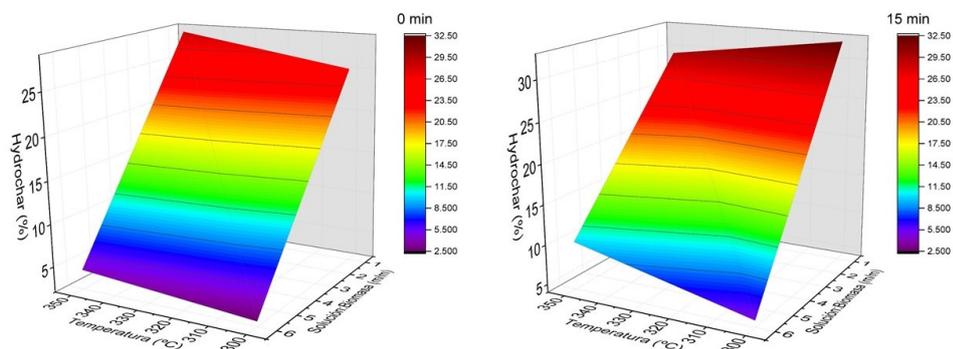


Figura 8.21: Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

nuye respecto a la relación 1:1 debido a que mejora la hidrólisis que es el paso inicial de la ruta de reacción de la biomasa en condiciones de LHT. Esta es una de las razones por la cual el rendimiento de hydrochar disminuye mientras que el rendimiento de biocrudo y de compuestos orgánicos solubles en agua aumenta.

Una vez que los fragmentos de la biomasa son hidrolizados, el uso del K_2CO_3 favorece la estabilidad de los compuestos de bajo peso molecular

al evitar su repolimerización [54]. Esto se debe a que las sales alcalinas favorecen la reacción de WGS produciendo hidrógeno que estabiliza dichos fragmentos disminuyendo la formación de coque y alquitranes [96].

El aumento de la relación solución:biomasa disminuye la formación del hydrochar que pasa de 28.8 % en promedio a 5.4 % al aumentar la relación de 1:1 a 6:1. El rendimiento máximo de hydrochar fue de 32.5 % para el ensayo E-15-300-1-C, mientras que el mínimo fue de 2.6 % para el ensayo E-0-300-6-C.

La temperatura afecta en menor medida el rendimiento del hydrochar. Se observa que el uso de altas temperaturas favorecen el rendimiento de hydrochar debido a que favorece las reacciones de deshidratación [58] y polimerización de los compuestos insaturados [32],[65] lo que lleva a aumentar la fase carbonosa. Lo mismo ocurre con el tiempo de retención, al aumentar el tiempo de retención el hydrochar se ve favorecido debido a las reacciones secundarias de repolimerización del biocrudo. Es pertinente aclarar que el biocrudo no disminuye su rendimiento a estas condiciones de reacción aunque parte de este repolimerice para formar hydrochar, ya que los orgánicos solubles en agua también repolimerizan en estas condiciones y su tasa de repolimerización es mayor que la de la repolimerización del biocrudo.

El rendimiento de hydrochar al utilizar K_2CO_3 disminuye en relación a los ensayos realizados en agua, en el caso de los ensayos realizados con una relación solución:biomasa 1:1 el promedio disminuyó de 41.2 % a 28.3 %, mientras que con relación 6:1 pasó de 34.7 % a 4.9 %.

En cuanto a las características del hydrochar, las humedades en equilibrio con la humedad ambiente para la mayoría de los hydrochar producidos, exceptuando el del ensayo E-0-300-6-C, es menor que el de la biomasa de partida como se presenta en la Figura 8.22. La humedad elevada del hydrochar del ensayo E-0-300-6-C puede ser debido a un error experimental que no pudo ser corregido por falta de muestra.

En el caso de los hydrochar producidos con K_2CO_3 su humedad es mayor cuando son producidos utilizando una relación solución:biomasa 6:1. Esto está correlacionado con el contenido de cenizas de la muestra, que es presentada en la Figura 8.23: a mayor cantidad de cenizas presentes en la muestra la humedad del hydrochar es mayor ya que estas cenizas son hidrofílicas.

El incremento de cenizas en los hydrochar producidos con solución:biomasa 6:1 se debe a dos fenómenos. Por un lado al disminuir la fase sólida en estas condiciones los compuestos inorgánicos propios de la biomasa se concen-

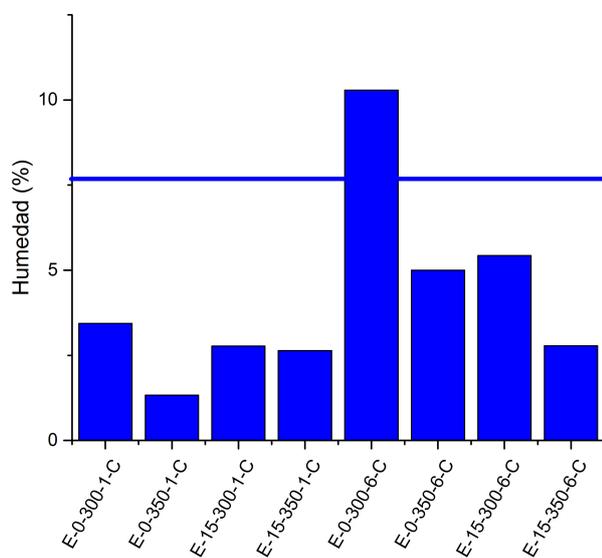


Figura 8.22: Humedad del hydrochar producido utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M, la línea azul es la humedad de la biomasa.

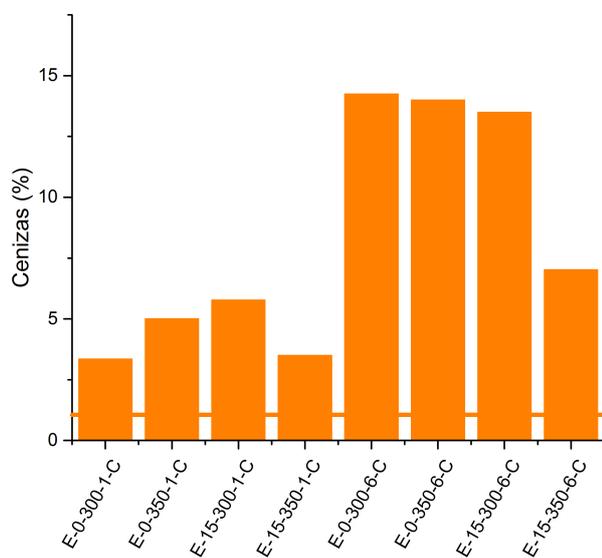


Figura 8.23: Cenizas del hydrochar producido utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M (base seca), la línea naranja son las cenizas de la biomasa.

tran en el remanente sólido y por otro lado en estas condiciones la masa de K_2CO_3 en el medio es mayor y parte de esta sal constituye parte de la fase sólida en los productos del proceso.

El análisis elemental de los hydrochar producidos utilizando K_2CO_3 como catalizador se muestra en la Tabla 8.4. Presentan un contenido de carbono parecido a los obtenidos por agua con un promedio de porcentaje másico de carbono de 69.1 %, en tanto que el contenido de oxígeno disminuyó a un promedio de 17.3 %. El contenido de nitrógeno es menor que el contenido en la biomasa de partida.

Tabla 8.4: Composición elemental del hydrochar utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción. *Base seca y libre de cenizas*

Ensayo	% C	% H	% O	% N
E-0-300-1-C	53.4	6.1	39.5	1.0
E-0-350-1-C	70.6	4.5	19.2	0.7
E-15-300-1-C	67.3	4.9	27.6	0.2
E-15-350-1-C	81.0	4.0	14.8	0.2
E-0-300-6-C	67.5	4.4	13.7	0.1
E-0-350-6-C	64.9	4.4	16.6	0.1
E-15-300-6-C	69.9	6.0	10.5	0.1
E-15-350-6-C	77.9	5.8	9.2	0.1

El diagrama Van Krevelen de los hydrochar es presentado en la Figura 8.24. Se observa que la ruta de formación de los hydrochar, al igual que la ruta cuando el medio de reacción es agua, es dominada por la deshidratación de los fragmentos de biomasa los cuales polimerizan y forman el hydrochar, por lo que las relaciones O/C e H/C decrecen.

Los hydrochar obtenidos en estas condiciones tienen una composición elemental parecida al carbón fósil, a excepción del obtenido en el ensayo E-0-300-1-C. En los hydrochar producidos a relaciones solución:biomasa 1:1 las condiciones deben ser más severas (350 °C y 15 min) para obtener hydrochar parecidos al carbón mineral, ya que a condiciones menos severas la conversión no es completa como puede confirmarse por inspección visual mostrada en le Figura 8.25. Por otro lado en los procesos donde la hidrólisis es favorecida (relación solución:biomasa 6:1) esto se puede obtener a condiciones más suaves, ver Figura 8.26. Solamente se presenta la fotografía de uno de los hydrochar obtenidos con relación solución:biomasa 6:1 debido a la similitud de todos ellos y a la escasa cantidad de hydrochar obtenida en esta relación.

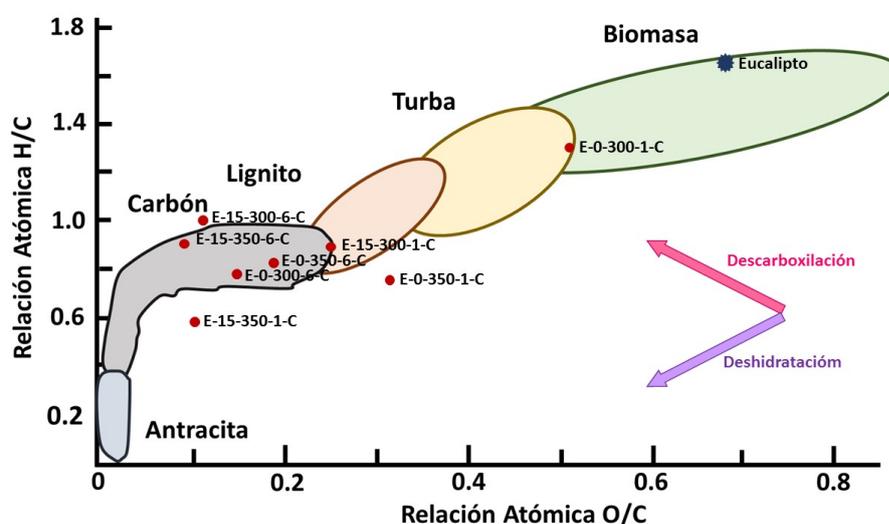


Figura 8.24: Van Krevelen de hydrochar utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

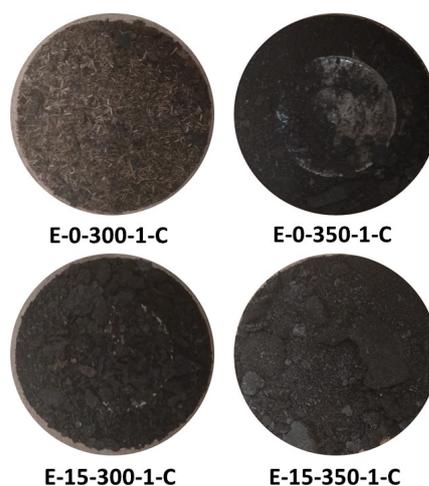


Figura 8.25: Muestras de hydrochar utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.

Los PCI de los hydrochar son presentados en la Figura 8.27. En todos los casos el PCI de estos supera el PCI de la biomasa seca, logrando un incremento de entre 12.8% y 76.1% respecto a la madera. El PCI de los hydrochar obtenidos con relación solución:biomasa 1:1 es afectados por la temperatura del proceso obteniendo un mayor PCI a 350 °C. Los mayores PCI fueron obtenidos en los hydrochar producidos en condiciones de reacción más severas, los hydrochar de los ensayos E-15-350-1-C y E-15-350-6-C



Figura 8.26: Muestras de hydrochar utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M y relación solución biomasa 6:1, fotografía correspondiente al hydrochar del ensayo E-0-300-6-C.

presentan el mayor PCI con 32.53 MJ kg^{-1} y 33.09 MJ kg^{-1} respectivamente.

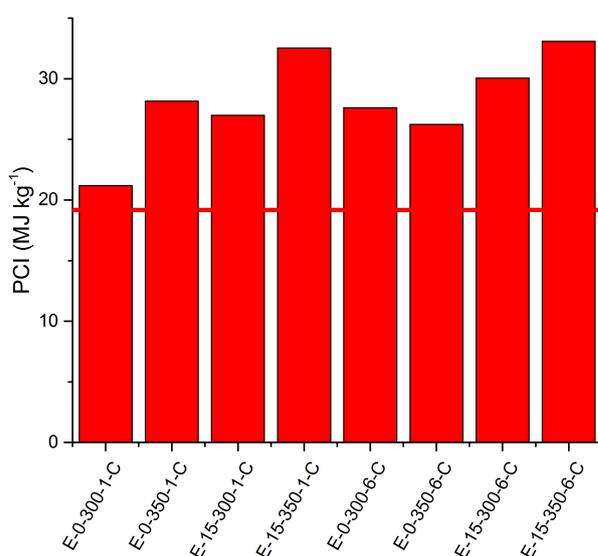


Figura 8.27: PCI de hydrochar obtenidos utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

El compendio de los rendimientos de los diferentes productos de la LHT utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción es presentado en la Figura 8.28. Al igual que en el proceso sin catalizador el parámetro con mayor influencia en el distribución de productos es la relación solución:biomasa.

Tanto el biocrudo como los orgánicos solubles en agua + volátiles son favorecidos a relación 6:1, debido a que una mayor concentración de agua facilita los procesos de hidrólisis lo que mejora la conversión de la biomasa.

En tanto que el hydrochar y la fase gaseosas son desfavorecidos al utilizar esta relación solución biomasa. Esto se debe a que con el uso del K_2CO_3 los compuestos de menor peso molecular son estabilizados mientras que el exceso de agua protege a la biomasa y sus intermediarios de la gasificación.

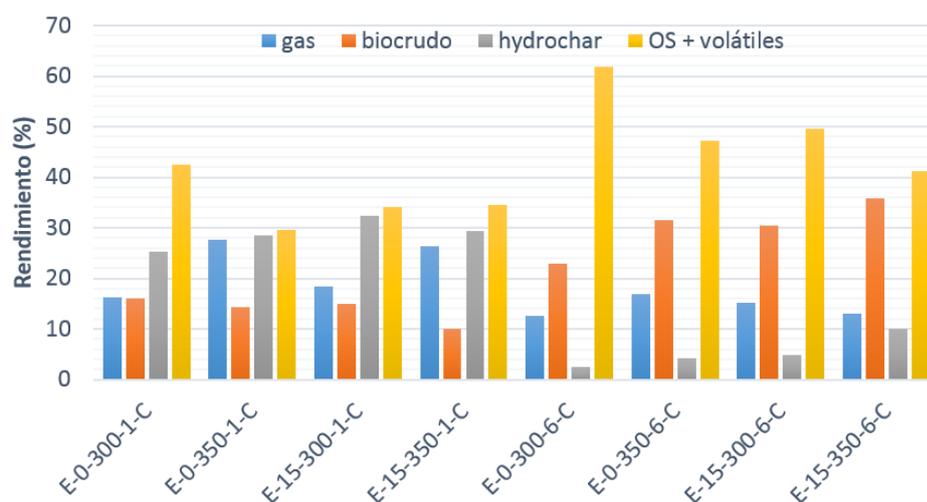


Figura 8.28: Distribución de productos de LHT utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M.

8.3. Bicarbonato de potasio

Gas

El rendimiento de la fase gaseosa al utilizar solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción muestra un comportamiento diferente al obtenido utilizando agua o solución de K_2CO_3 1 M. A diferencia de los resultados anteriores el rendimiento de la fase gaseosa es mayor al trabajar con una relación solución:biomasa 6:1 que 1:1, como se muestra en la Figura 8.29.

La producción promedio de gas utilizando una relación solución:biomasa 1:1 fue similar para ambos catalizadores, 3.85 g utilizando K_2CO_3 y 3.37 g utilizando $KHCO_3$. Al trabajar con una relación 6:1 la producción de gas se incrementó con el uso de $KHCO_3$, pasando de 2.19 g para K_2CO_3 a 3.79 g para $KHCO_3$. Este incremento de la fase gaseosa al utilizar $KHCO_3$ ha sido reportado para procesos de GHT [96].

Los rendimientos del gas en función de la relación solución:biomasa y temperatura son presentados en la Figura 8.30. La primer gráfica corres-

ponde a los procesos realizados a 0 min y la segunda a 15 min. En el caso de este catalizador el ensayo E-15-350-6-B produjo la mayor cantidad de gas con un rendimiento de 33.5 %.

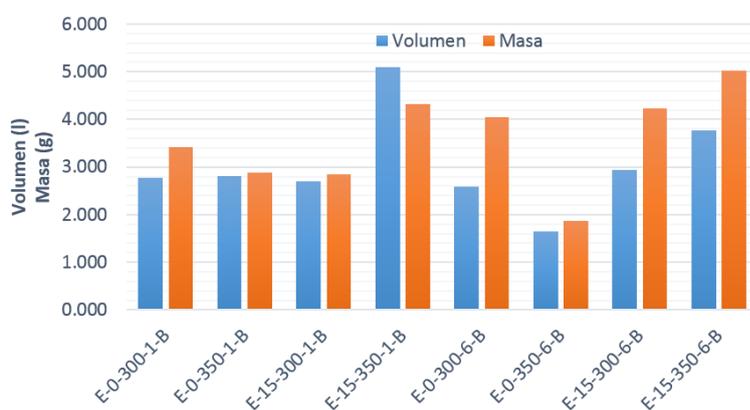


Figura 8.29: Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

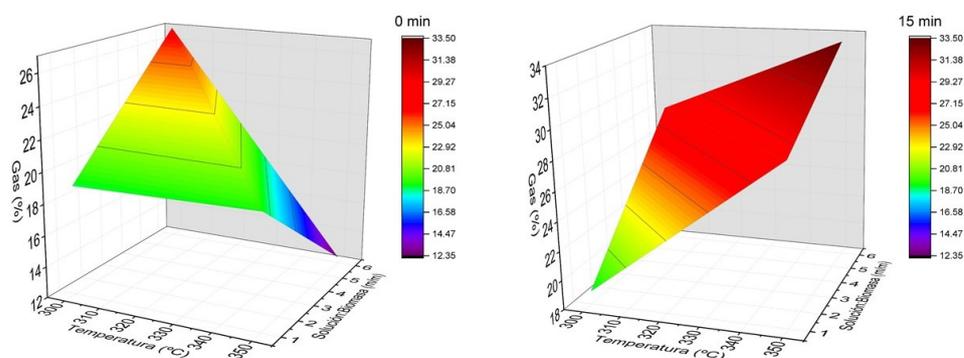


Figura 8.30: Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

Al igual que en los casos anteriores la composición de la fase gaseosa es dependiente de las condiciones a las que se lleve a cabo el proceso, especialmente la producción de CO_2 e hidrocarburos livianos. Dichas composiciones se muestran en le Figura 8.31.

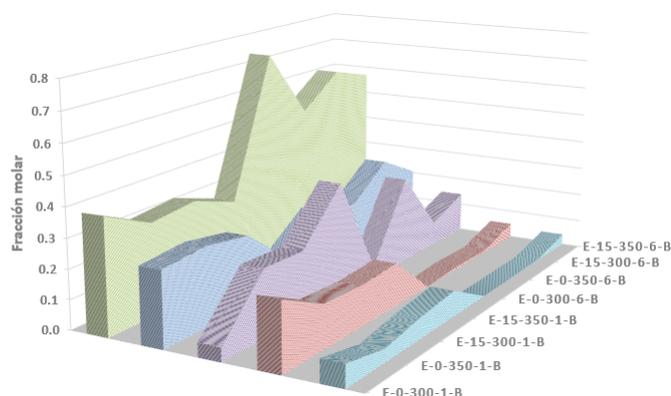


Figura 8.31: Composición de la fase gaseosa utilizando agua como medio de reacción. Verde oscuro- CO_2 , azul- CO , morado- H_2 , rojo- CH_4 y celeste- C_xH_y .

La relación solución:biomasa influye en la concentración de los hidrocarburos livianos, que al igual que en los ensayos realizados en agua y K_2CO_3 , aumentan cuando los ensayos son realizados en relación solución:biomasa 1:1.

Por otro lado, la producción de CO_2 es favorecida por el uso de relación solución:biomasa 6:1, y al igual que para los ensayos realizados con K_2CO_3 , la máxima fracción de este gas se produce a 300 °C.

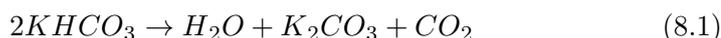
No obstante, a diferencia de los ensayos realizados con K_2CO_3 , el aumento del CO_2 no puede deberse a un incremento en la reacción de WGS ya que la producción de H_2 es menor que para los procesos homólogos utilizando K_2CO_3 y la fracción de CO no disminuye. De hecho, al trabajar a relaciones solución:biomasa 6:1 se obtiene una fracción mayor de CO que para los ensayos con K_2CO_3 a las mismas condiciones de reacción.

El aumento de la producción de CO_2 y del rendimiento de gas a relación solución:biomasa 6:1 lleva a pensar que el KHCO_3 se descompone en las condiciones de reacción formando K_2CO_3 como muestra la Ecuación 8.1. Sin embargo puede comprobarse que no todo el KHCO_3 se descompone haciendo un balance de masa, ya que se obtiene lo siguiente:

- El promedio de CO_2 producido a las diferentes temperaturas y tiempos de reacción utilizando K_2CO_3 y trabajar con relación solución:biomasa 6:1 es 1.72 g;
- El promedio de CO_2 producido a las diferentes temperaturas y tiempos de reacción utilizando al utilizar KHCO_3 y trabajar con relación solución:biomasa 6:1 es de 3.01 g;

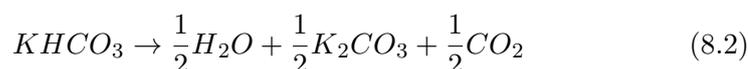
- La diferencia de masa de CO_2 producido entre ambos procesos es por lo tanto 1.29 g;
- Esta masa es menor a lo que se produciría si el KHCO_3 se transformara totalmente en K_2CO_3 (1.98 g).

Por lo tanto no todo el KHCO_3 se descompone.

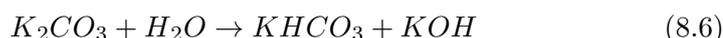


El aumento de la concentración de CO_2 en el medio puede desplazar el equilibrio de la reacción WGS hacia la producción de CO , lo que explicaría por qué el CO es favorecido al utilizar KHCO_3 como catalizador, al igual que la disminución de H_2 que se presenta al usar este catalizador.

1 mol de KHCO_3 produce



mientras que 1 mol K_2CO_3 produce



Se ha reportado que los bicarbonatos no son estables térmicamente a altas temperaturas, por ejemplo se ha observado que el NaHCO_3 se descompone a 350 °C en atmósfera inerte [97]. Es por esto que se decidió realizar un ATG en nitrógeno tanto del K_2CO_3 como del KHCO_3 para verificar su estabilidad térmica.

En la Figura 8.32 se presenta el ATG del K_2CO_3 en donde la pérdida de masa observada alrededor de los 100 °C corresponde a la pérdida de agua en la sal, lo que indica que el K_2CO_3 es térmicamente estable en un ambiente de nitrógeno.

El ATG de KHCO_3 se presenta en la Figura 8.33. Esta sal presenta una pérdida de masa mayor al 30 % a 200 °C, esta disminución del 30 % de masa

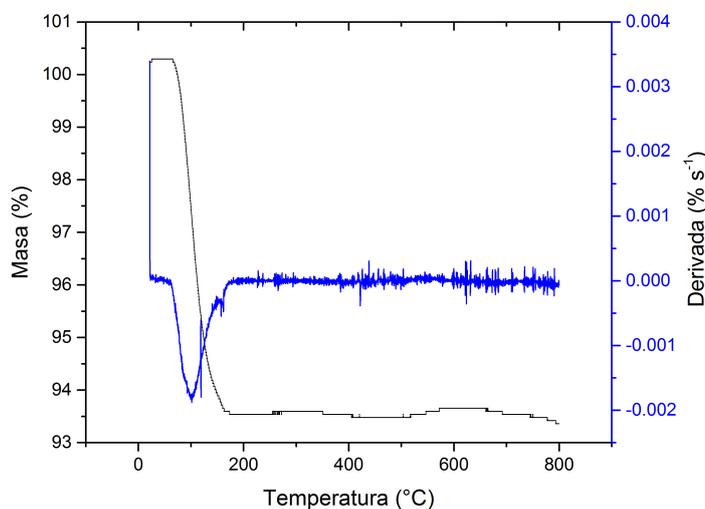
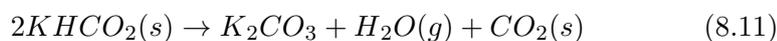
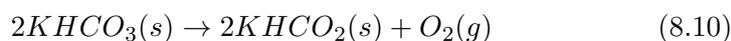


Figura 8.32: Análisis ATG en atmósfera de nitrógeno del K_2CO_3 , utilizando un flujo de nitrógeno de 50 ml/min y velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

corresponde a la masa que se liberaría en forma gaseosa como agua y CO_2 al descomponerse la sal de acuerdo a la Ecuación 8.1, por lo que se concluye que el $KHCO_3$ no es estable térmicamente en atmósfera inerte y se descompone formando K_2CO_3 .

La descomposición observada a $200\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde con lo reportado por Lee [98] que informa una descomposición completa del $KHCO_3$ a $186\text{ }^\circ\text{C}$ mediante las siguientes reacciones:



Sin embargo, en condiciones hidrotérmicas no es de esperar que las sales pasen por las mismas transformaciones que en atmósfera inerte, principalmente porque se encuentran disociadas como especies iónicas en solución. Para explicar este fenómeno se representó el sistema de reacción como un sistema de carbonatos en equilibrio en la fase acuosa donde el CO_2 se encuentra en la forma de ácido carbónico. Para este análisis se consideró el total de carbono inorgánico aportado ya sea por el K_2CO_3 o por el $KHCO_3$ y el ácido carbónico contenido en el agua destilada con la que se preparó la

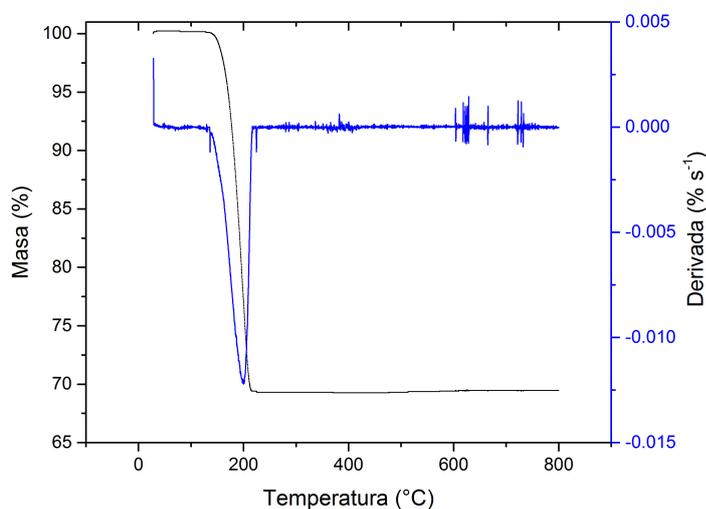


Figura 8.33: Análisis ATG en atmósfera de nitrógeno del KHCO_3 , utilizando un flujo de nitrógeno de 50 ml/min y velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

solución.

El sistema se caracteriza por 5 especies H_2CO_3^* (que incluye el CO_2), HCO_3^- , CO_3^{-2} , H^+ y OH^- . Estas especies están en equilibrio de forma no lineal determinada por las ecuaciones 8.12-8.16, donde los valores de las constantes son los correspondientes a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [99].

$$K_1 = \frac{H^+ \text{HCO}_3^-}{\text{H}_2\text{CO}_3^*} = 10^{-6.35} \quad (8.12)$$

$$K_2 = \frac{H^+ \text{CO}_3^{-2}}{\text{HCO}_3^-} = 10^{-10.33} \quad (8.13)$$

$$K_w = H^+ \text{OH}^- = 10^{-14.00} \quad (8.14)$$

Balance de moles

$$\text{Carbonototal} = \text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{-2} \quad (8.15)$$

Balance de cargas

$$0 = H^+ - \text{HCO}_3^- - 2\text{CO}_3^{-2} - \text{OH}^- \quad (8.16)$$

Las ecuaciones 8.12 a 8.14 están expresadas en actividades iónicas y las ecuaciones 8.15 y 8.16 en concentración.

Una vez que se resolvieron estas ecuaciones utilizando el software libre Aqion se obtuvieron los equilibrios presentados en la Tabla 8.5 para el K_2CO_3 1 M y la Tabla 8.6 para KHCO_3 1 M a 5 diferentes temperaturas, para ellos se utilizaron las constantes correspondientes a cada una de las temperaturas reportadas. Estos cálculos no se realizaron a las temperaturas de estudio debido a que el software no lo permite.

Tabla 8.5: Equilibrio iónico en el sistema K_2CO_3 - Agua a 5 temperaturas

	25 °C	50 °C	100 °C	150 °C	179 °C
pH	9.43	9.21	9.13	9.24	9.34
K^+ (mmol l ⁻¹)	568	568	568	565	560
H^+ (mmol l ⁻¹)	4.09E-7	8.32E-7	1.03E-6	8.20E-7	6.79E-7
HCO_3^- (mmol l ⁻¹)	327	327	328	336	348
CO_3^{2-} (mmol l ⁻¹)	120	120	119	111	197
OH^- (mmol l ⁻¹)	0.0296	0.141	1.27	7.39	74.9
CO_2 (mmol l ⁻¹)	0.171	0.227	0.6	0.593	0.951
KOH (mmol l ⁻¹)	0.00206	0.0146	0.258	2.83	8.08
O_2 (mmol l ⁻¹)	0	2.01E-23	1.57E-11	0.098	5632
P_{CO_2} (atm)	0.0051	0.014	0.04	0.082	0.88

Tabla 8.6: Equilibrio iónico en el sistema KHCO_3 - Agua a 5 temperaturas

	25 °C	50 °C	100 °C	150 °C	179 °C
pH	6.44	6.34	6.46	6.78	7.02
K^+ (mmol l ⁻¹)	390	390	390	390	390
H^+ (mmol l ⁻¹)	4.65E-4	5.97E-4	4.61E-4	2.30E-7	1.36E-7
HCO_3^- (mmol l ⁻¹)	390	390	390	390	389
CO_3^{2-} (mmol l ⁻¹)	0.129	0.17	0.264	0.377	0.448
OH^- (mmol l ⁻¹)	2.84E-5	0.000178	0.00255	0.0236	0.0729
CO_2 (mmol l ⁻¹)	223	223	223	223	223
KOH (mmol l ⁻¹)	1.55E-6	1.46E-5	0.000415	0.00734	0.0328
O_2 (mmol l ⁻¹)	0	0	3.81E-22	1.53E-11	4.03E-6
P_{CO_2} (atm)	6.2	13	23	29	29

Con estos equilibrios es posible concluir que el sistema KHCO_3 - agua produce una mayor cantidad de CO_2 que se ve representado en el aumento de la presión parcial de dicho gas en el medio. La producción de CO_2 en el sistema aumenta a medida que aumenta la temperatura a la cual se lleva a cabo el equilibrio.

Biocrudo

Al igual que en los ensayos anteriores, el parámetro que influye en mayor medida sobre el rendimiento del biocrudo es la relación solución:biomasa, como se puede ver en la Figura 8.34. La producción de biocrudo es favorecida al trabajar a una relación solución:biomasa 6:1.

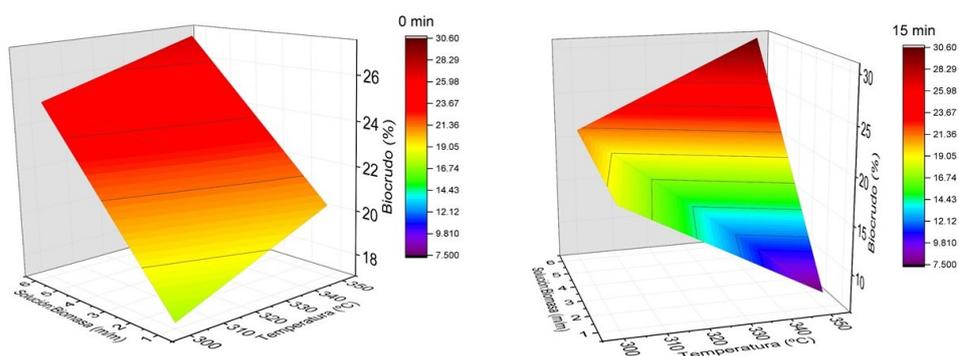


Figura 8.34: Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

Al aumentar la relación solución:biomasa el rendimiento de biocrudo pasó de un promedio de 15.89 % con relación 1:1 a un promedio de 25.97 % con relación 6:1, lo que representa un incremento del 63.4 % con el aumento de esta relación.

El uso de KHCO_3 como catalizador permite aumentar la producción de biocrudo al trabajar a relación solución:biomasa 1:1 respecto de los ensayos realizados sin catalizador o con K_2CO_3 obteniendo un rendimiento promedio de 15.9 %, 7.2 % y 12.8 % respectivamente. El ensayo realizado con relación 1:1 de mayor rendimiento para el caso del eucalipto en todos los medios de reacción fue el E-0-350-1-B con un rendimiento de 20.3 %.

El rendimiento del biocrudo se ve afectado en menor medida por la temperatura siendo favorecido a 350 °C, al igual que lo observado para los ensayos realizados con K_2CO_3 . El tiempo no muestra una tendencia clara en el rendimiento del biocrudo.

En los procesos realizados utilizando KHCO_3 como catalizador el mayor rendimiento de biocrudo fue obtenido en el ensayo E-15-350-6-B con un rendimiento de 30.6 %.

En la Tabla 8.7 se muestra la composición elemental del biocrudo obtenido. El contenido de carbono del biocrudo aumentó respecto a la biomasa de partida, el contenido de oxígeno disminuyó pasando de 43.7% a menos de 35%, en tanto que el contenido de nitrógeno del biocrudo es solamente 10% del encontrado en la biomasa de partida. En tanto que el contenido de hidrógeno es similar al de la biomasa de partida (6.67%).

Tabla 8.7: Composición elemental del biocrudo utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

Ensayo	% C	% H	% O	% N
E-0-300-1-B	63.3	6.2	30.4	0.1
E-0-350-1-B	59.0	6.2	34.6	0.2
E-15-300-1-B	48.7	4.8	46.3	0.2
E-0-300-6-B	65.5	6.6	27.8	0.1
E-0-350-6-B	62.2	6.0	31.7	0.1
E-15-300-6-B	63.2	6.8	29.9	0.1
E-15-350-6-B	69.3	7.8	22.7	0.1

Los biocrudos producidos utilizando KHCO_3 presentan disminución de la relación H/C y O/C respecto a la biomasa de partida, como se muestra en la Figura 8.35. Su composición elemental está en la misma zona de la composición de otros biocrudos reportados y de los obtenidos en este trabajo tanto para el agua como para el K_2CO_3 , a excepción del biocrudo del ensayo E-15-300-1-B que puede contener una mayor cantidad de agua en su composición.

El PCI de los biocrudos obtenidos, a excepción del ensayo antes mencionado, supera el PCI de la biomasa de partida. Estos PCI se muestran en la Figura 8.36, van de 17.2 a 30.2 MJ kg^{-1} teniendo un PCI promedio de 26.3 MJ kg^{-1} , sin considerar el ensayo E-15-300-1-B, lo que representa un aumento de 40% respecto a la madera de partida. EL PCI promedio de los biocrudos obtenidos con KHCO_3 es similar al obtenido con K_2CO_3 y agua que fueron de 28.1 MJ kg^{-1} y 25.2 MJ kg^{-1} respectivamente.

Hydrochar

El rendimiento del hydrochar se ve afectado por las condiciones a las cuales se realice el proceso, al igual que en el caso de los ensayos realizados utilizando K_2CO_3 como catalizador.

En la Figura 8.37 se presenta el rendimiento del hydrochar obtenido para cada ensayo, la primer gráfica corresponde al rendimiento obtenido utilizan-

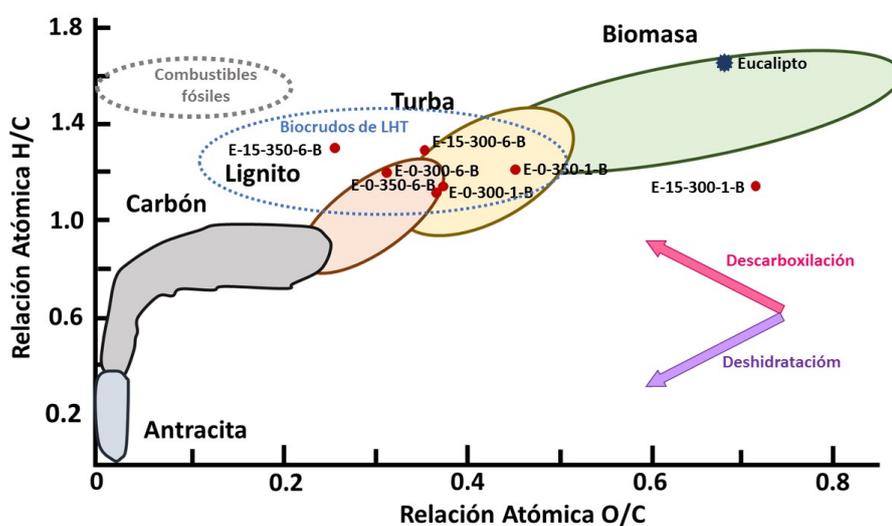


Figura 8.35: Van Krevelen de biocrudos utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

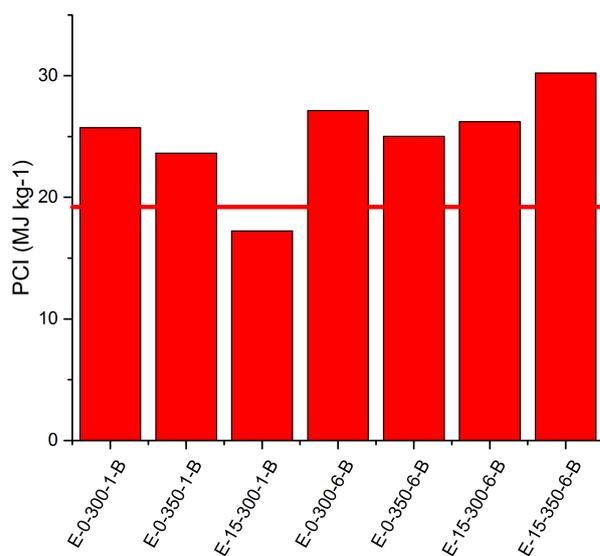


Figura 8.36: PCI de biocrudos obtenidos utilizando solución de KHCO_3 1 M, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

do 0 min de tiempo de retención y la segunda 15 min. Se observa que el rendimiento del hidrochar es favorecido al utilizar una baja relación solución:biomasa (1:1), como con el resto de medios de reacción, debido a que las reacciones de hidrólisis de la biomasa se ven desfavorecidas por la baja can-

tividad de agua en el medio. Al aumentar la relación solución:biomasa estas reacciones son favorecidas aumentando así la fase líquida de los productos (biocrudo más orgánicos solubles en agua).

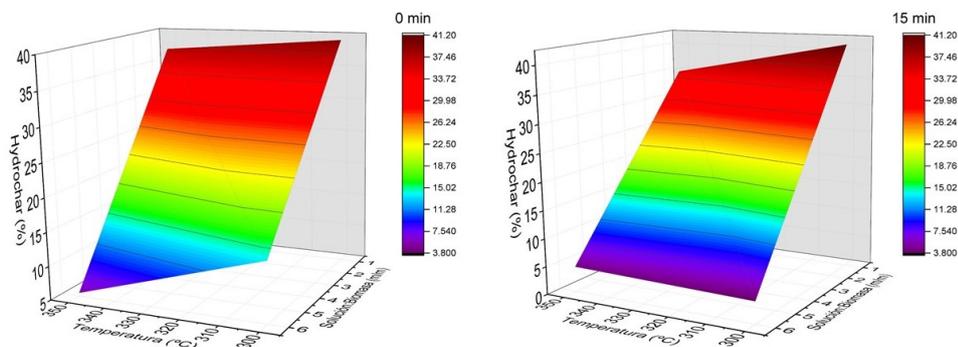


Figura 8.37: Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

Al trabajar a relaciones 6:1 se disminuye el rendimiento del sólido por dos razones, la biomasa reacciona de forma más completa gracias a una mejor hidrólisis lo que disminuye la fracción sólida correspondiente a la biomasa sin reaccionar y al utilizar las sales catalíticas como favorecedoras de la producción de hidrógeno se estabilizan los intermediarios en la fase líquida evitando su repolimerización y condensación que conlleva a la producción de hydrochar.

La variación de la relación solución:biomasa hace que el rendimiento promedio del hydrochar pase de 38.1 % a 6.9 % al utilizar una relación 1:1 y 6:1 respectivamente. El rendimiento máximo de hydrochar fue obtenido en el ensayo E-15-300-1-B (41.2 %) y el rendimiento mínimo en el ensayo E-15-300-6-B (3.8 %).

El aumento de la temperatura del proceso influye menos en el rendimiento del hydrochar que la relación solución:biomasa, aunque se observa una tendencia similar a la de los ensayos realizados con K_2CO_3 : el rendimiento aumenta con la temperatura por las razones ya explicadas relativas a la repolimerización de los intermediarios. El cambio del tiempo de retención no produce modificaciones notables en el rendimiento del hydrochar.

Al trabajar con relación solución:biomasa 1:1 utilizando KHCO_3 como catalizador se obtiene un mayor rendimiento de hydrochar que las reacciones homólogas realizadas con K_2CO_3 con rendimientos de 38.1 % y 28.8 % respectivamente. Este aumento de hydrochar va ligado a una disminución de

los OS más volátiles al utilizar KHCO_3 . Se observa que la relación O/C es mayor en el hydrochar obtenido con KHCO_3 (Figura 8.41) y la inspección visual muestra una menor transformación de la biomasa (ver Figura 8.25 y 8.42). Lo anterior parecería indicar que la conversión de la biomasa fue menor al utilizar KHCO_3 que al trabajar con K_2CO_3 en relación solución:biomasa 1:1. Al trabajar con relación 6:1 los rendimientos fueron similares.

Las humedades de los hydrochar obtenidas, presentadas en la Figura 8.38, son menores a la humedad de la madera de partida: esto es consistente con lo obtenido en los ensayos anteriores. Sin embargo si se compara con los ensayos realizados con K_2CO_3 (Figura 8.23) la humedad no varía al variar la relación solución:biomasa, aún cuando el contenido de cenizas entre los hydrochar es diferente (Figura 8.39). Esto puede deberse a la menor influencia de las cenizas en la higroscopicidad del material, ya que el porcentaje de cenizas obtenido al utilizar KHCO_3 es 4.4% y utilizando K_2CO_3 de 8.3% equivalente a una reducción de 53% en el contenido de cenizas. Se observa además un incremento de la humedad del hydrochar producido con relación solución:biomasa 1:1 utilizando KHCO_3 respecto al producido a las mismas condiciones utilizando K_2CO_3 . Este incremento puede deberse a la menor transformación de la biomasa lo que hace que retenga más agua en su estructura aunado a la presencia de la sal catalítica en las cenizas. Al trabajar con relación 6:1 la diferencia en humedades es mínima. La humedad promedio de los hydrochar obtenidos utilizando KHCO_3 es de 5.2%, en tanto que utilizando K_2CO_3 es de 4.1%.

El contenido de cenizas aumenta para la relación solución:biomasa 6:1, esto se debe a las mismas causas que se mencionan para el caso del K_2CO_3 . Sin embargo, es remarcable que la ceniza de los hydrochar obtenidos usando KHCO_3 son la mitad de las obtenidas utilizando K_2CO_3 (Figura 8.23), lo que lleva a pensar que durante la reacción el KHCO_3 sufre transformaciones y posiblemente se descomponga formando K_2CO_3 .

Para confirmar esta suposición se analizaron por DRX de las cenizas de los procesos catalizados con K_2CO_3 y KHCO_3 . Se decidió utilizar la información de DRX de las cenizas de los hydrochar en lugar de la DRX del hydrochar ya que en estas últimas al ser predominante el contenido de material carbonoso no es posible encontrar el patrón de difracción de las sales. También se realizó un ensayo utilizando solamente 90 g de solución de KHCO_3 1 M sin incluir biomasa y se llevó a 350 °C durante 15 min que son los parámetros altos tanto para temperatura como para el tiempo de retención que se utilizan en este trabajo. Una vez terminado el proceso se recogió la solución y se secó en estufa a 105 °C, a este sólido se le denominó blanco.

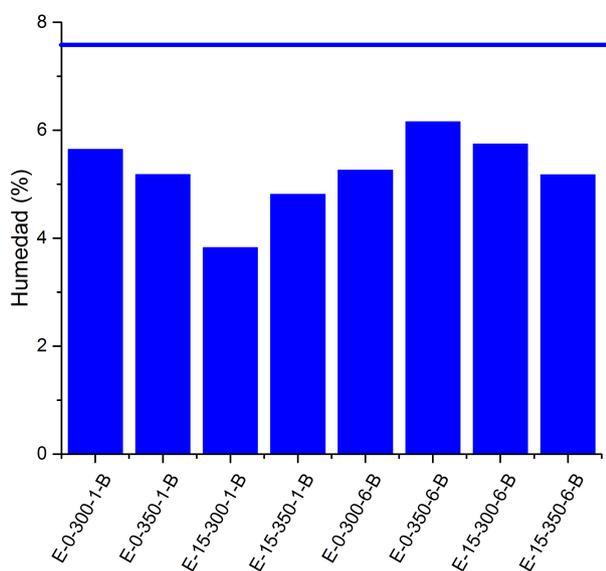


Figura 8.38: Humedad del hydrochar producido utilizando solución de KHCO_3 1 M, la línea azul es la humedad de la biomasa.

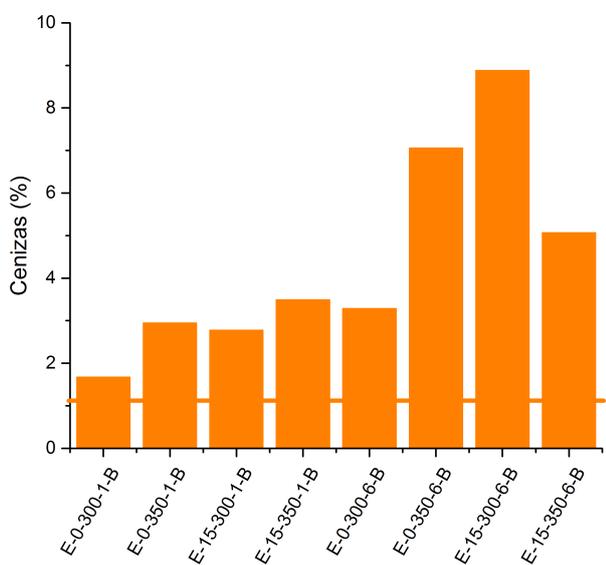


Figura 8.39: Cenizas del hydrochar producido utilizando solución de KHCO_3 1 M (base seca), la línea naranja son las cenizas de la biomasa.

En la Figura 8.40 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los dos catalizadores (K_2CO_3 y KHCO_3), el blanco, las cenizas del en-

sayo E-15-300-1-C y las del ensayo E-15-300-1-B.

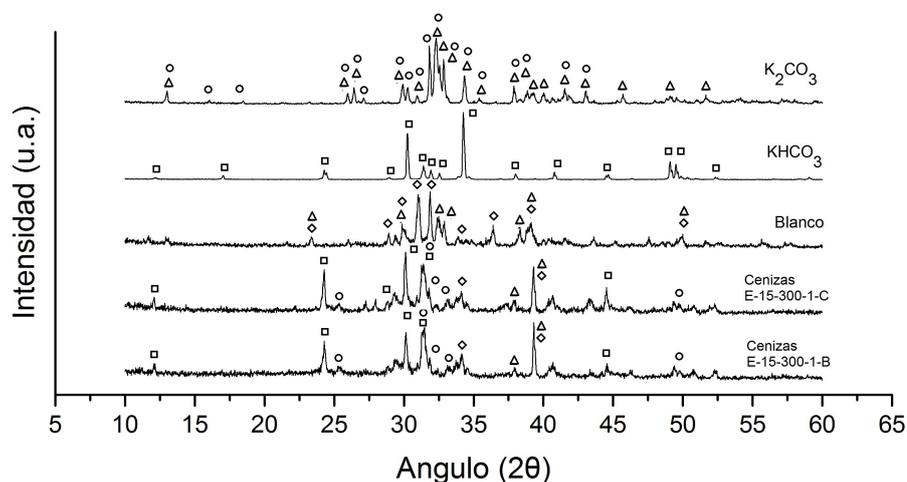
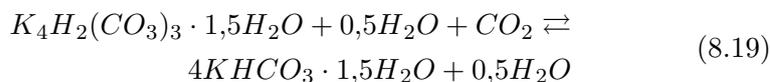
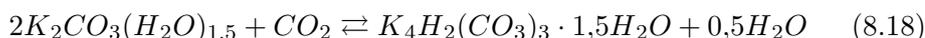
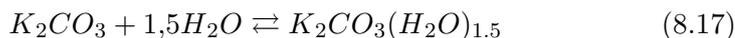


Figura 8.40: DRX de catalizadores, blanco y cenizas. *En el blanco y ambas cenizas los picos correspondientes a K_2CO_3 se representan en círculo, a $KHCO_3$ en cuadrado, a $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ en rombo y a $K_2CO_3(H_2O)_{1.5}$ en triángulo.*

El difractograma para ambas sales coincide en un 90 % a los patrones de los picos para dichas sales del software Crystallographica Search-Match Version 3 que se utilizó para su análisis. En el caso del K_2CO_3 el patrón corresponde a K_2CO_3 y un hidrato de esta sal ($K_2CO_3(H_2O)_{1.5}$) debido a la humedad ambiental, mientras que para el $KHCO_3$ el difractograma coincide solamente para la sal sin hidratos.

El blanco es una mezcla de dos hidratos, $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ y $K_2CO_3(H_2O)_{1.5}$. El $K_2CO_3(H_2O)_{1.5}$ se encontraba presente en la sal de K_2CO_3 antes de su uso, por lo que se verifica que parte del $KHCO_3$ en estas condiciones se descompone formando K_2CO_3 . El $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ es un carbonato hidrogenado que ha sido reportado en procesos de adsorción de CO_2 utilizando K_2CO_3 en pos-combustión en presencia de vapor de agua [100], donde se propone un equilibrio entre el carbonato y el bicarbonato de potasio según las Ecuaciones 8.17-8.19.



En los difractogramas de las cenizas tanto para los ensayos realizados con K_2CO_3 como para los realizados con $KHCO_3$ el resultado es muy similar: en ambos se identifican picos correspondientes al K_2CO_3 , $KHCO_3$ y los hidratos encontrados en el blanco, por lo que se concluye que tanto el K_2CO_3 como el $KHCO_3$ sufren transformaciones similares durante la LHT. La coexistencia del carbonato y bicarbonato de potasio ha sido reportada en ambientes ricos en CO_2 y vapor de agua [101].

El mayor porcentaje de cenizas en el hydrochar producido por K_2CO_3 se debe a que el K_2CO_3 contiene el doble de potasio que el $KHCO_3$ y parte de este quedará retenido en la fase sólida en forma de alguna sal, por lo que se espera que se encuentre más fase inorgánica en los hydrochar producidos con K_2CO_3 , lo cual concuerda con los resultados obtenidos.

Debido a que el $KHCO_3$ tiene un peso molecular menor que el K_2CO_3 al trabajar con una solución 1 M en ambos casos se obtiene una menor cantidad de cenizas en el hydrochar producido con $KHCO_3$.

El análisis elemental del hydrochar se encuentra en la Tabla 8.8. Al igual que en los hydrochar producidos en los diferentes medios de reacción, el hydrochar producido utilizando $KHCO_3$ presenta un alto contenido de carbono y un decremento en su contenido de oxígeno respecto a la biomasa de partida y en algunos casos fue posible disminuirlo en más de un 50 %.

Tabla 8.8: Composición elemental del hydrochar utilizando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio de reacción. *Base seca y libre de cenizas*

Ensayo	% C	% H	% O	% N
E-0-300-1-B	63.4	5.2	29.6	0.1
E-0-350-1-B	64.9	4.3	27.7	0.2
E-15-300-1-B	60.2	4.9	32.0	0.2
E-15-350-1-B	65.5	6.9	24.0	0.1
E-0-300-6-B	46.7	5.8	44.2	0.1
E-0-350-6-B	62.5	5.2	25.2	0.1
E-15-300-6-B	66.5	5.1	19.4	0.2
E-15-350-6-B	72.5	4.3	18.1	0.1

La relación H/C y O/C de los hydrochar obtenidos utilizando $KHCO_3$ como catalizador se presenta en el diagrama Van Krevelen de la Figura 8.41 donde se puede observar que la pérdida de agua por deshidratación, ya sea de la biomasa o de los intermediarios de esta, es una de las reacciones preponderantes en la formación del hydrochar, disminuyendo la relación O/C respecto a la de la biomasa. También se puede inferir que el hydrochar pre-

senta una mayor aromatización que la biomasa de partida ya que su relación H/C disminuye. El hydrochar tiene una composición similar al lignito o al carbón mineral con excepción del obtenido en el ensayo E-0-300-6-B.

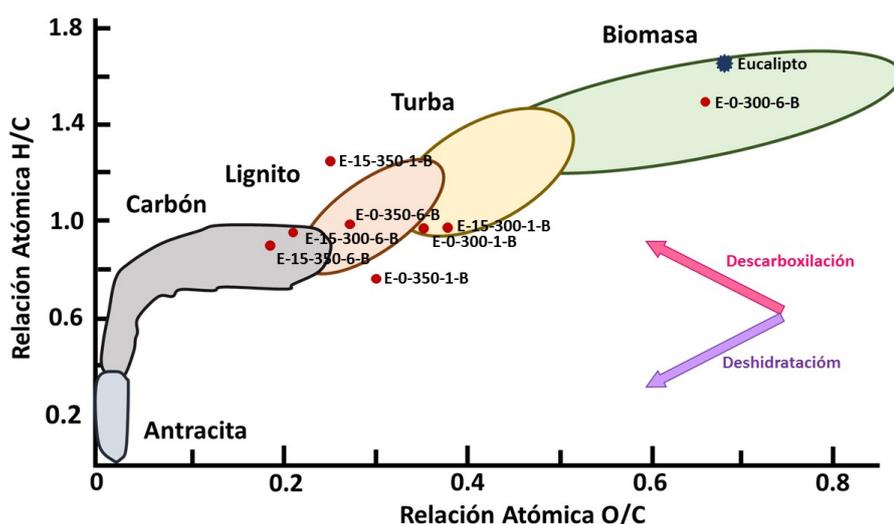


Figura 8.41: Van Krevelen de hydrochar utilizando solución acuosa solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

En la Figura 8.42 se observa cómo utilizando una relación solución:biomasa 1:1, al incrementar el tiempo de retención la biomasa sufre una mayor conversión, sin embargo algunas partículas de aserrín se detectan por inspección visual. En esta relación solución:biomasa el aumento de la temperatura de reacción favorece la conversión de biomasa.

El hydrochar producido a relación 6:1 no se muestra en esta Figura debido a que no hay cambios apreciables entre una condición y otra (en todos los casos es un polvo fino color negro) similar al mostrado en la Figura 8.26.

El PCI de los hydrochar mostrado en la Figura 8.43 es mayor que el PCI de la biomasa inicial seca. El PCI promedio del hydrochar es de 25 MJ kg^{-1} lo que representa un aumento en el PCI respecto a la madera seca de partida de 29.8%. El hydrochar con mayor PCI (28.9 MJ kg^{-1}) se obtiene en las mismas condiciones que para los ensayos catalizados con K_2CO_3 ; corresponde al ensayo E-15-350-6-B. Esto representa un incremento del 53.8% en el PCI respecto a la biomasa.

Los rendimientos de los diferentes productos para los ensayos catalizados con KHCO_3 1 M son afectados principalmente por la relación solu-



Figura 8.42: Muestras de hydrochar utilizando como medio solución de KHCO_3 1 M.

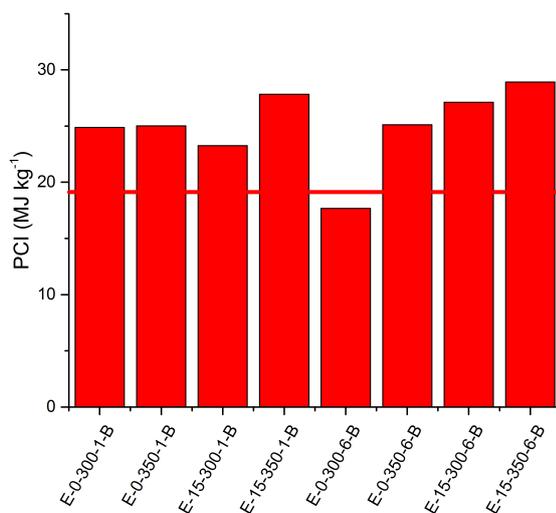


Figura 8.43: PCI de hydrochar obtenidos utilizando solución de KHCO_3 1 M, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

ción:biomasa a la cual se trabaje, como se muestra en la Figura 8.44. A relación solución:biomasa 6:1 se favorece la producción de la fase líquida aumentando el rendimiento del biocrudo y los compuestos solubles en agua más compuestos orgánicos volátiles a expensas del rendimiento del hydrochar. El rendimiento de la fase gaseosa aumenta también al aumentar la

relación solución:biomasa.

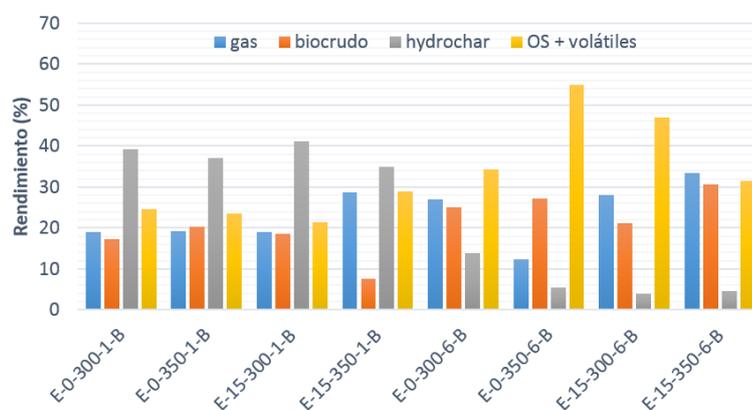


Figura 8.44: Distribución de productos de LHT utilizando solución de KHCO_3 1 M.

8.4. Conclusiones de LHT de eucalipto

En la Figura 8.45 se presenta una comparativa del rendimiento del gas, biocrudo e hydrochar en función de la relación solución:biomasa y catalizador, que son los parámetros de mayor influencia en el rendimiento de los productos. Para ello se utilizó el promedio de los rendimientos obtenidos a las dos temperaturas y los dos tiempos de estudio.

Fase gaseosa

La producción de la fase gaseosa es favorecida al trabajar a relaciones solución:biomasa 1:1 a excepción de los ensayos realizados con KHCO_3 donde esta fase aumenta en los ensayos realizados a relaciones 6:1.

Se observó que para todos los ensayos realizados utilizando una relación solución:biomasa 1:1 la temperatura alta favorece la producción de gases, mientras que este comportamiento no se presenta para la relación 6:1.

Al trabajar con relación 1:1 los procesos de craking y gasificación son favorecidos por lo que en la fase gaseosa aumenta la fracción de CH_4 e hidrocarburos livianos. En tanto que al utilizar una relación 6:1 los procesos de descarboxilación son favorecidos aumentando la fracción molar del CO_2 en los productos gaseosos.

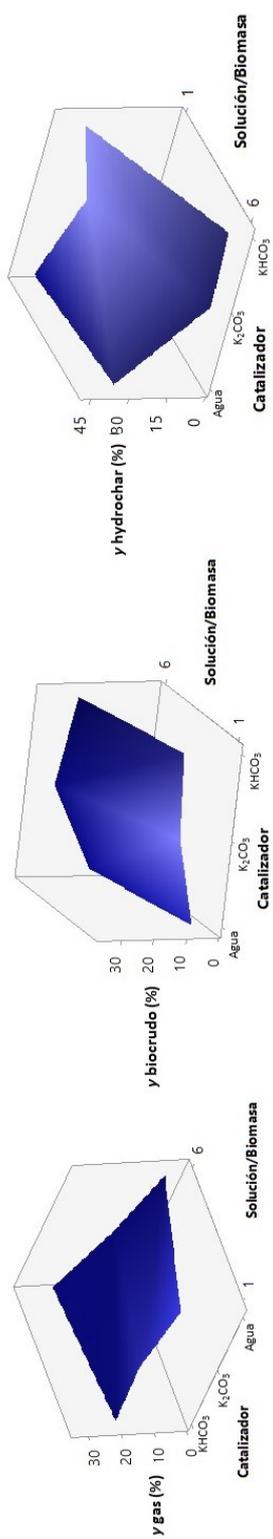


Figura 8.45: Efecto de la relación solución:biomasa y catalizador en el rendimiento del gas, el biocrudo y el hidrochar obtenidos, utilizando el promedio de los rendimientos obtenidos a ambas temperaturas y tiempos.

Se ha reportado que el uso de catalizadores favorece la reacción de WGS aumentando la producción de H_2 y CO_2 y disminuyendo el contenido de CO [54], [102]. Este efecto en la composición de los gases es constatado al utilizar el K_2CO_3 como catalizador. Sin embargo, al utilizar $KHCO_3$ la masa de CO producida no disminuye, de hecho en los procesos realizados con solución:biomasa 6:1 aumenta 3 veces respecto a los procesos realizados en agua y 9.5 veces respecto a los realizados en K_2CO_3 1 M. Esto se debe a que la presión de vapor del CO_2 al utilizar $KHCO_3$ es mayor desplazando la reacción de WGS hacia la formación del CO.

El uso de las sales básicas aumenta la producción de gas en el siguiente orden : $KHCO_3 > K_2CO_3 > Agua$.

Fase biocrudo

El rendimiento del biocrudo es favorecido al trabajar con relación solución:biomasa 6:1 debido a que se favorece la hidrólisis de la biomasa que es la reacción inicial en el proceso de LHT, previene la gasificación de la misma y sus intermediarios y facilita los procesos de transferencia de masa en el medio.

El biocrudo también es favorecido con el uso de ambos catalizadores ya que este evita su repolimerización al estabilizar los fragmentos de biomasa hidrolizados debido a la producción de hidrógeno. Esto se debe a que para ambos catalizadores se ha reportado la formación de $HCOOH$ [69], [103] que está involucrado como intermediario en la reacción de WGS.

En el caso de los ensayos realizados con agua el rendimiento mayor de biocrudo es obtenido a 300 °C, mientras que en los ensayos realizados con sales catalíticas el rendimiento del biocrudo es favorecido a 350 °C. Por ejemplo se logró obtener 30% de biocrudo a 300 °C en el test E-15-300-6-C, mientras que para su homóloga a 350°C se obtuvo un rendimiento de 35%, que fue el mejor rendimiento de biocrudo obtenido en todos los ensayos realizados.

Los PCI del biocrudo obtenidos son superiores al de la biomasa de partida seca en todos los casos estudiados. Los mayores PCI para los diferentes medios de reacción estudiados corresponden a los ensayos realizados utilizando una relación solución:biomasa 6:1 siendo los siguientes E-15-350-6-0, E-0-350-6-C y E-15-350-6-B con valores de 28.7, 29.7 y 30.2 MJ kg^{-1} respectivamente. Mientras que los PCI promedio de los ensayos realizados en agua, K_2CO_3 y $KHCO_3$ son 25.2, 28.1 y 26.3 MJ kg^{-1} .

Fase hydrochar

El rendimiento del hydrochar es favorecido al trabajar con relaciones solución:biomasa 1:1. En esta relación, aumenta su rendimiento al trabajar a bajas temperaturas (300 °C), tanto para las reacciones catalizadas como para las no catalizadas; esto se debe a que al trabajar con una baja cantidad de agua la biomasa es propensa a gasificar al trabajara a altas temperaturas comprometiendo el rendimiento del sólido.

Otro de los parámetros que influye en la producción de hydrochar es el uso de sales catalíticas, su uso disminuye el rendimiento del hydrochar debido a que estas mejoran la estabilidad del biocrudo previniendo su polimerización [30] ya que al favorecer la descarboxilación remueven los grupos carboxilo del biocrudo evitando que este condense con los grupos hidroxilo que se encuentran en la superficie del hydrochar.

El rendimiento del hydrochar respecto a los medio de reacción estudiados es favorecido en el siguiente orden: Agua > KHCO_3 > K_2CO_3 .

El hydrochar producido tiene un carácter más hidrofobo que la biomasa, esto es un resultado prometedor para su uso como biocombustible ya que al haber menor cantidad de agua se utilizará menos energía para su evaporación. La reducción del contenido de agua también disminuye los costos de almacenamiento y transporte del biocombustible debido a que al disminuir la humedad del material se evita transportar y almacenar grandes cantidades de agua adsorbida en el material. También protege al material de ataques biológicos.

Una desventaja es que el uso de sales catalíticas aumenta la cantidad de ceniza del hydrochar ya que parte de la sal entra en la estructura del mismo aumentando la fracción inorgánica de este.

Con los ensayos realizados utilizando eucalipto como biomasa se encontró una tendencia general respecto al rendimiento de biocrudo e hydrochar: al aumentar el rendimiento del biocrudo disminuye el rendimiento de hydrochar en una forma lineal como se observa en la Figura 8.46. Para el caso del gas-hydrochar y gas-biocrudo no se encontró que los datos siguieran una tendencia.

Para mayor información de cada ensayo en el Anexo III se presentan las Figuras de los rendimientos del gas, biocrudo e hydrochar en función de los parámetros estudiados y la Tabla con los rendimientos obtenidos de cada fase, así como las masas obtenidas de cada gas.

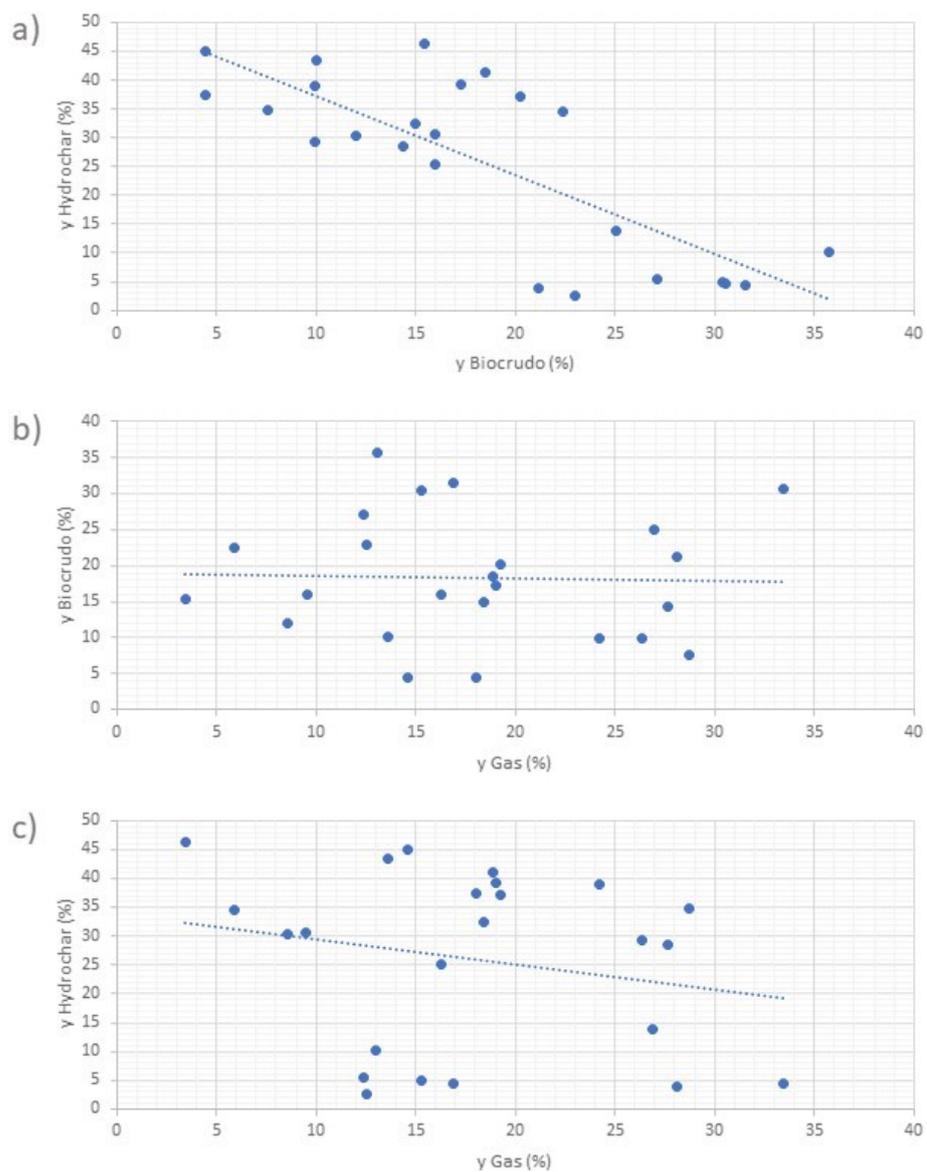


Figura 8.46: Tendencia del rendimiento de : a) biocrudo contra hydrochar, b) gas contra biocrudo y c) gas contra hydrochar.

Capítulo 9

Resultados de la LHT de Pino

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos utilizando pino como biomasa. Al igual que para los resultados de eucalipto se presentan 24 ensayos separados según el medio de reacción utilizado. Primero se presentan los ensayos realizados en agua, posteriormente en solución de K_2CO_3 1 M y finalmente los realizados en solución de $KHCO_3$ 1 M. A su vez, cada medio se encuentra dividido según la fase del producto obtenido: la fase gaseosa, el biocrudo y el hydrochar.

9.1. Agua como medio de reacción

Gas

Al igual que para el caso del eucalipto, la producción de la fase gaseosa para los ensayos realizados con pino se ve afectado principalmente por la relación solución:biomasa a la que se trabaje, como se presenta en la Figura 9.1.

El uso de relación solución:biomasa baja (1:1) es el parámetro que más favorece la producción de la fase gaseosa, ya que al aumentar la cantidad de agua en el medio se evita que la biomasa sufra procesos de gasificación y favorece la reacción de hidrólisis lo que facilita la conversión de la biomasa ya sea en biocrudo o hydrochar.

La producción de la fase gaseosa al trabajar con pino se comprobó que es mayor que para el caso del eucalipto. El valor promedio al trabajar con relación solución:biomasa 1:1 para el caso del eucalipto es de 2.65 g mientras que para el pino es de 2.81 g y al trabajar con relación 6:1 es de 1.03 g y 1.49

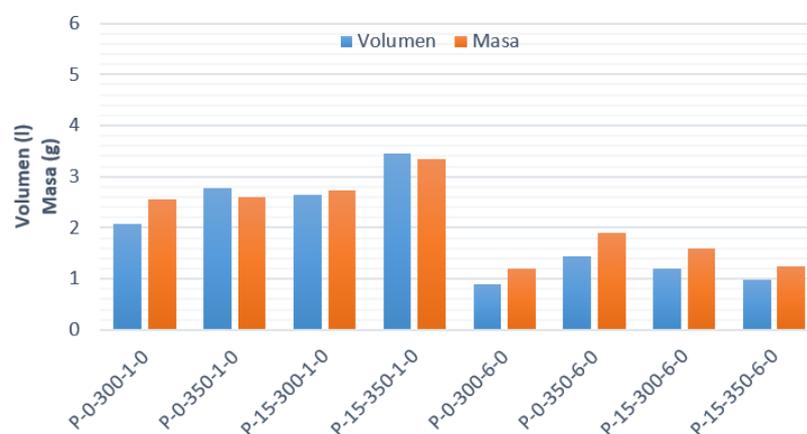


Figura 9.1: Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando agua como medio de reacción.

g respectivamente. Esto puede deberse al mayor contenido de compuestos extraíbles en la madera de pino los que gasifican fácilmente y a la pérdida de los grupos funcionales de la lignina que son inestables térmicamente.

Los rendimientos del gas en función de la relación solución:biomasa y temperatura se presentan en la Figura 9.2, la primera imagen corresponde a los rendimientos obtenidos utilizando 0 min de reacción y la segunda 15 min.

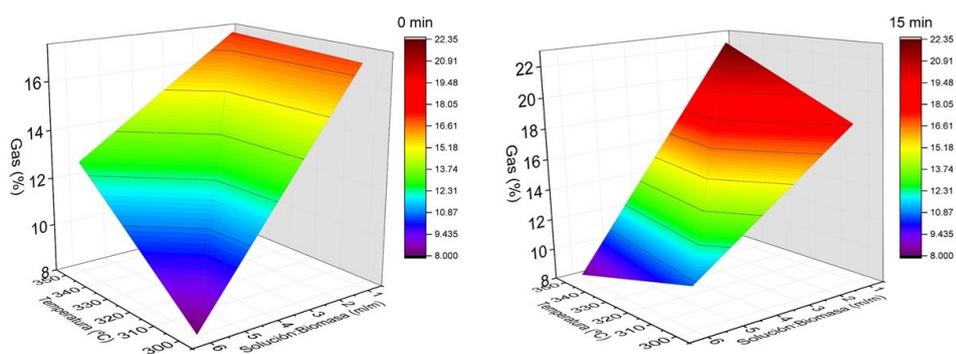


Figura 9.2: Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción.

El mayor rendimiento de gas es de 22.3% para el ensayo P-15-350-1-0, mientras que el menor rendimiento es de 8.0% obtenido en el ensayo P-0-300-6-0.

Al igual que el rendimiento, la composición de la fase gaseosa es dependiente de las condiciones de reacción, esta es presentada en la Figura 9.3. Uno de los parámetros que más afectan a la composición del gas es la relación solución:biomasa.

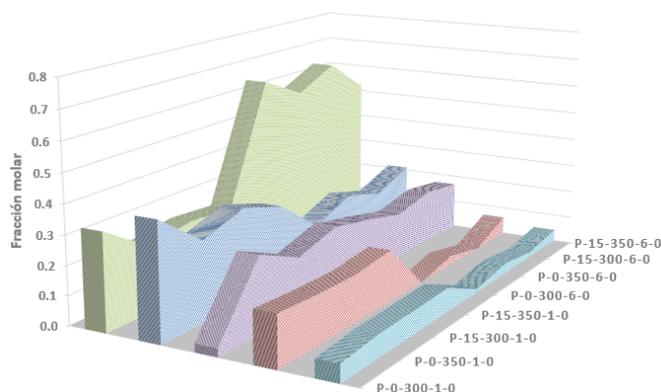


Figura 9.3: Composición de la fase gaseosa utilizando agua como medio de reacción. Verde oscuro- CO_2 , azul- CO , morado- H_2 , rojo- CH_4 y celeste- C_xH_y .

Al trabajar utilizando una relación solución:biomasa 6:1 se favorecen los procesos de descarboxilación aumentando el rendimiento del CO_2 . La producción de CO_2 para los ensayos realizado con pino fue mayor que para los ensayos realizados con eucalipto, con una producción de 1.21 g y 0.76 g respectivamente. Este aumento de producción se ve reflejado en la masa total del gas producido: la masa de gas obtenida a relación solución:biomasa 6:1 es mayor para el pino que para el eucalipto.

La producción másica del resto de los gases que componen la fase gaseosa es similar a la obtenida para los procesos homólogos realizados con eucalipto. El uso de relación solución:biomasa 1:1 favorece la producción de hidrocarburos livianos que pasa de un promedio de 25 % a 5 % (incluyendo el metano) al aumentar la relación a 6:1 y CO que pasa de un promedio de 32 % a 18 %. Estos gases pueden provenir de la gasificación de la biomasa, por lo que al aumentar la cantidad de agua en el medio se mitiga su producción.

Biocrudo

El rendimiento del biocrudo también se ve afectado por las condiciones de trabajo, los rendimientos de esta fase se muestran en la Figura 9.4.

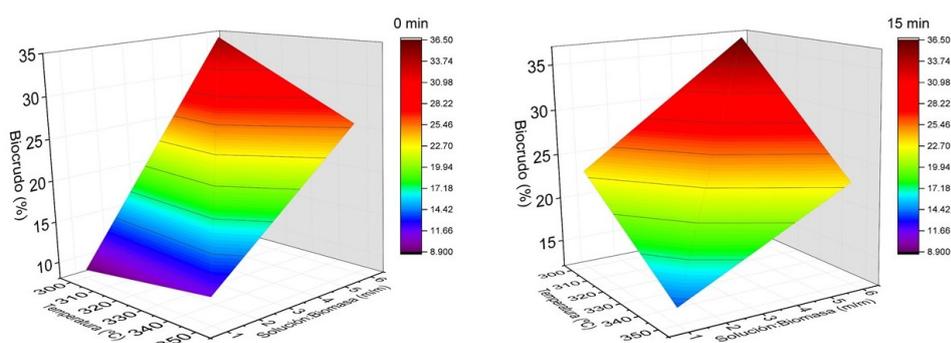


Figura 9.4: Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción.

Es notable el incremento de la producción de biocrudo al utilizar pino como biomasa en lugar de eucalipto, tanto a relaciones de solución:biomasa altas como bajas. El rendimiento promedio del biocrudo al utilizar relación 1:1 en el caso del eucalipto es de 7.2 % mientras que para el pino es de 16.8 %. Al utilizar relación 6:1 el rendimiento es de 16.4 % y 30 % para eucalipto y pino respectivamente. Esto puede ser atribuido a la mayor proporción de extractivos en el pino y a la diferencia de composición en la relación celulosa/hemicelulosa/lignina de los materiales, ya que el pino es una madera blanda que tiene una mayor cantidad de lignina que el eucalipto como se observa en la Tabla 4.3.

La relación solución:biomasa 6:1 aumenta la producción de biocrudo en todos los tiempos de reacción y temperaturas estudiadas. Este efecto es el contrario al observado en el rendimiento de la fase sólida, por lo que se concluye que al aumentar el medio acuoso se facilita la hidrólisis de la biomasa.

Al trabajar utilizando una relación solución:biomasa 6:1 la temperatura de reacción afecta el rendimiento del biocrudo, el cual se favorece a bajas temperaturas independientemente del tiempo de retención al que se trabaje. El mismo incremento en el rendimiento de biocrudo se produce al trabajar a 300 °C con madera de eucalipto. Sin embargo, este incremento en el caso de la madera de pino va acompañado de un decremento en la fase sólida, no así para la madera de eucalipto. Esto puede deberse a que al ser el pino una madera con mayor contenido de lignina (ver Tabla 4.3), el biocrudo contiene una mayor fracción de moléculas aromáticas inestables por lo que tiende a

repolimerizar con facilidad, mientras que los intermediarios de los carbohidratos son térmicamente más inestables que los intermediarios de la lignina por lo que al estar sometidos a mayor temperatura craquean en moléculas volátiles más pequeñas.

La composición elemental de los biocrudos se presenta en la Tabla 9.1. El contenido de carbono en el biocrudo es mayor que el de la biomasa de partida, pasando de 46 % a 64 % en promedio, en tanto que el contenido de oxígeno decrece.

Tabla 9.1: Composición elemental del biocrudo utilizando agua como medio de reacción.

Ensayo	% C	% H	% O	% N
P-0-300-1-0	58.9	6.4	34.6	0.1
P-0-350-1-0	62.2	6.8	30.8	0.1
P-15-300-1-0	62.8	6.4	30.7	0.1
P-15-350-1-0	69.1	7.2	23.6	0.1
P-0-300-6-0	64.7	6.8	28.4	0.1
P-0-350-6-0	68.3	6.7	25.0	0.1
P-15-300-6-0	66.1	6.6	27.3	0.1
P-15-350-6-0	67.3	6.7	25.9	0.1

La relación de H/C y O/C de los biocrudos obtenidos se presenta en la Figura 9.5. Estos resultados son concordantes con los reportados en literatura para todos los biocrudos.

La disminución de la relación H/C respecto a la biomasa indica procesos de aromatización del material así como pérdida de hidrógeno por deshidratación, lo que indica compuestos aromáticos provenientes de la lignina en el biocrudo. La reducción de la relación O/C indica procesos de deshidratación, descarbonilación y descarboxilación, estos últimos confirmados por la presencia de CO y CO₂ en la fase gaseosa.

El PCI de los biocrudos ronda entre 23.7 y 29.5 MJ kg⁻¹ con un PCI promedio de 27 MJ kg⁻¹ lo que representa un incremento de energía de 60 % por unidad de masa, estos PCI son mostrados en la Figura 9.6. Los PCI obtenidos son comparables al coque del petróleo (29.5 MJ kg⁻¹) [94].

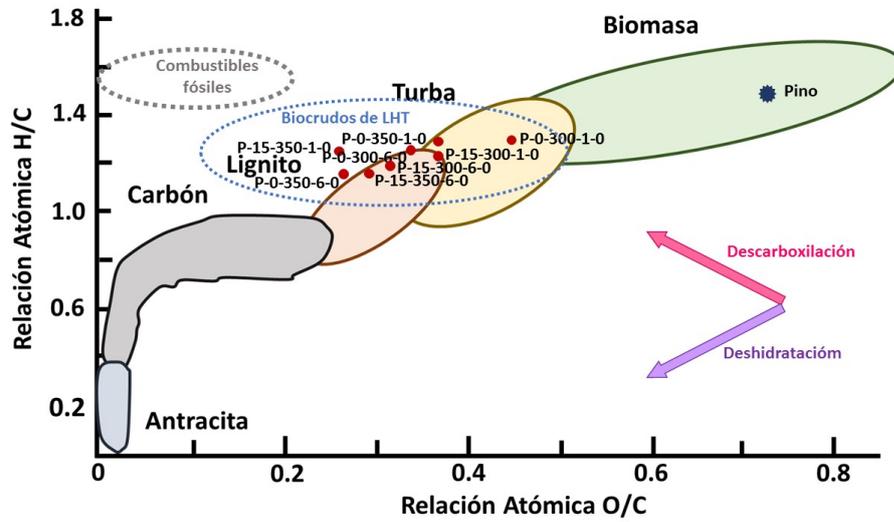


Figura 9.5: Diagrama Van Krevelen de biocrudos utilizando agua como medio de reacción.

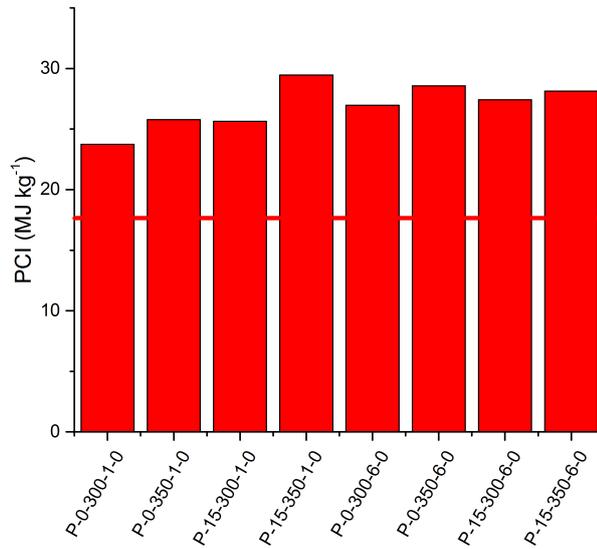


Figura 9.6: PCI de biocrudos obtenidos utilizando como medio agua, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

Hydrochar

El comportamiento del rendimiento del hydrochar para el caso de pino es similar al del eucalipto obteniendo un rendimiento promedio de 35.6 % y

38.3 % para el pino y el eucalipto respectivamente.

Los rendimientos del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y temperatura se presentan en la Figura 9.7, el primer gráfico corresponde a los rendimientos obtenidos a 0 min de reacción y el segundo a 15 min. Dentro de los parámetros estudiados el que tiene un mayor impacto en el rendimiento es la relación solución:biomasa obteniendo un rendimiento promedio de 42.0 % al trabajar con relación 1:1 y de 29.1 % al trabajar con 6:1.

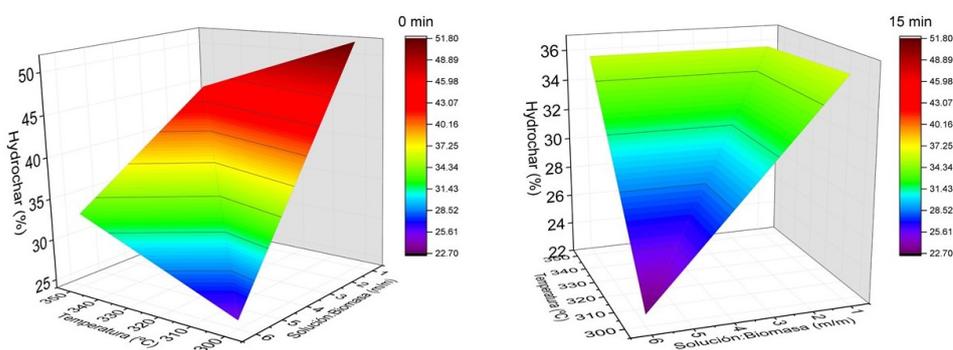


Figura 9.7: Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando agua como medio de reacción.

Las condiciones de reacción afectan en mayor medida al rendimiento del hydrochar cuando se trabaja con relación solución:biomasa 1:1, el incremento de la severidad del proceso, tanto en temperatura como en tiempo, disminuye el rendimiento del hydrochar ya que se favorece la conversión de la biomasa en biocrudo y gas.

Sin embargo, esto no ocurre al trabajar a relación solución:biomasa 6:1 y es atribuido a que el hydrochar en esta relación corresponde principalmente a la repolimerización de subproductos del proceso, por lo que el aumento de la temperatura aumenta la velocidad de repolimerización y condensación de estos, lo que lleva a una producción mayor de hydrochar a 350 °C. Esto es confirmado por el decremento de biocrudo al trabajar a esta temperatura.

Tanto la humedad como el contenido de cenizas del hydrochar se presentan en las Figuras 9.8 y 9.9 respectivamente. En el caso del pino la humedad de la madera es de 8.9 % y disminuye a 4.0 % en promedio, lo que representa una disminución del contenido de agua mayor al 50 %. La humedad del hydrochar de pino no muestra alguna tendencia respecto a los parámetros de reacción estudiados.

El contenido de cenizas muestra un comportamiento errático y disminu-

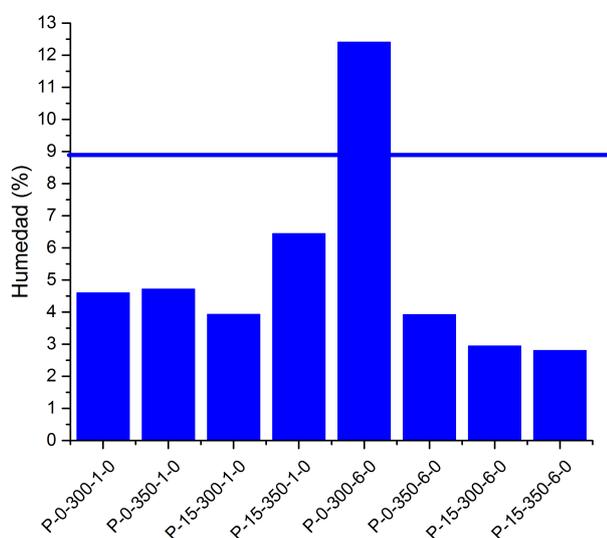


Figura 9.8: Humedad del hydrochar producido utilizando como medio agua, la línea azul es la humedad de la biomasa.

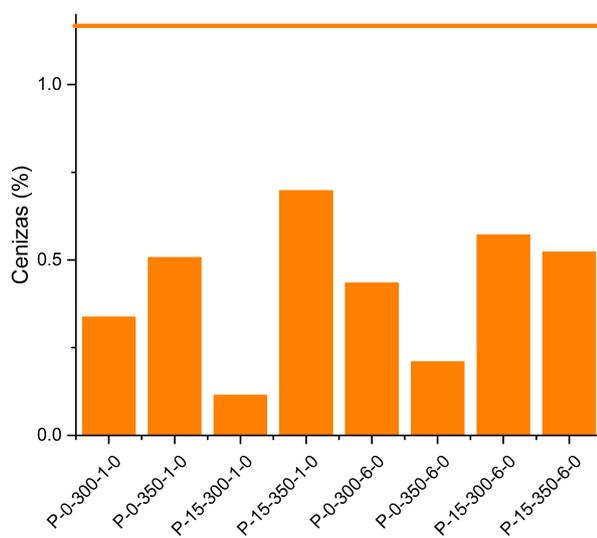


Figura 9.9: Cenizas del hydrochar producido utilizando como medio agua (base seca), la línea naranja son las cenizas de la biomasa.

ye en el hydrochar relativo a la biomasa de partida, que pasa de 1.18% a 0.42%. Esta disminución, al igual que para los ensayos de eucalipto utilizando agua como medio de reacción, se debe a que parte de las sales inorgánicas

de la biomasa se solubilizan en el agua del medio.

La composición elemental del hydrochar es presentada en la Tabla 9.2. El contenido de carbono aumenta respecto a la biomasa de partida pasando de 46 % a un promedio de 70.4 %, mientras que el contenido de oxígeno decrece, disminuyendo al incrementarse la severidad de las condiciones del proceso. En el caso del hidrógeno este decrece un poco.

Tabla 9.2: Composición elemental del hydrochar utilizando agua como medio de reacción. *Base seca y libre de cenizas*

Ensayo	% C	% H	% O	% N
P-0-300-1-0	62.6	4.8	32.1	0.1
P-0-350-1-0	67.5	3.9	28.0	0.2
P-15-300-1-0	71.0	4.7	24.1	0.1
P-15-350-1-0	73.2	4.0	21.9	0.2
P-0-300-6-0	65.5	4.5	29.2	0.3
P-0-350-6-0	72.6	4.1	22.9	0.2
P-15-300-6-0	70.9	5.1	23.3	0.2
P-15-350-6-0	80.2	4.0	16.2	0.2

El diagrama de Van Krevelen de los hydrochar obtenidos es presentado en la Figura 9.10. Los hydrochar presentan en la mayoría de los casos relaciones H/C y O/C parecidos al lignito y al carbón. Estos resultados son semejantes a los hydrochar obtenidos a partir de eucalipto utilizando agua como medio de reacción.

La composición de los hydrochar muestra que los procesos de deshidratación de la biomasa son importantes en la formación de estos productos ya que el decremento en la relación H/C y O/C sigue la tendencia del cambio reportado para deshidratación.

La disminución del contenido de oxígeno del hydrochar respecto a la biomasa conlleva a un aumento en su PCI como se presenta en la Figura 9.11.

El PCI de la madera seca de pino es de 17.3 MJ kg⁻¹ mientras que el PCI de los hydrochar va de 24.12 a 31.8 MJ kg⁻¹. Este PCI aumenta al aumentar la severidad de las condiciones de reacción a ambas relaciones solución:biomasa. El PCI promedio de los hydrochar es de 27.5 MJ kg⁻¹ lo que representa un incremento de 59 % en el PCI respecto a la biomasa de partida.

En la Figura 9.12 se muestran los rendimientos de los productos obtenidos de la LHT utilizando agua como medio de reacción. Es apreciable la

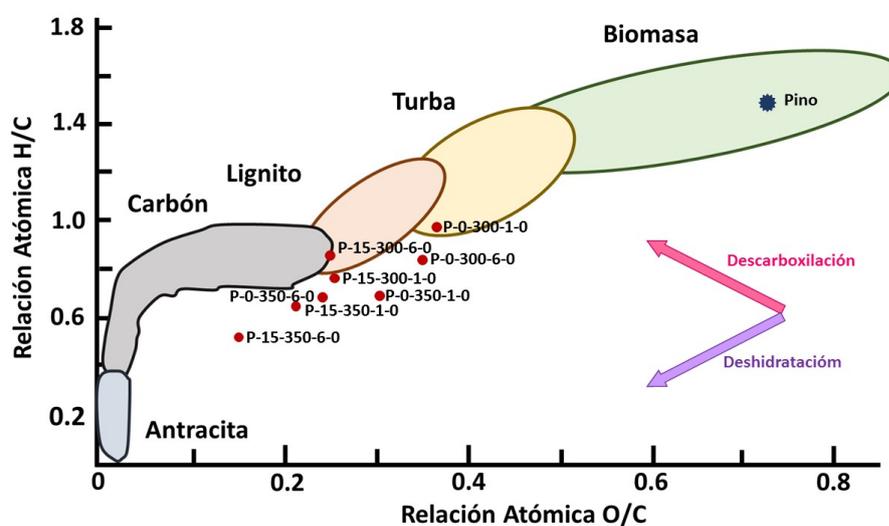


Figura 9.10: Diagrama Van Krevelen de hidrocarburos utilizando agua como medio de reacción.

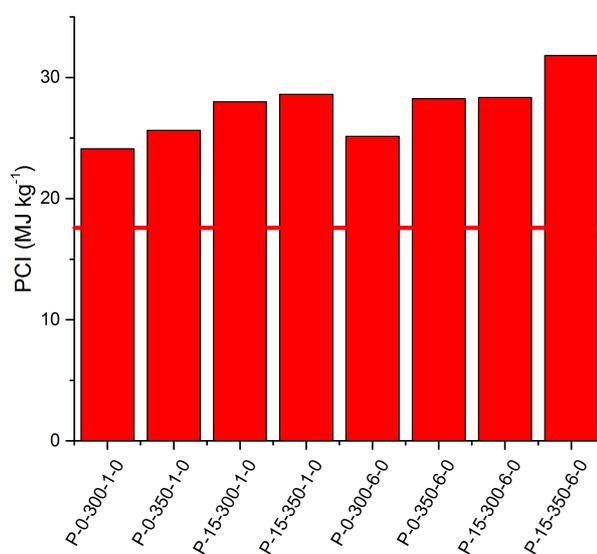


Figura 9.11: PCI de hidrocarburos obtenidos utilizando agua como medio de reacción, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

influencia de la relación solución:biomasa en la distribución de productos. Al trabajar con altas relaciones (6:1) la fase gaseosa se mitiga al igual que la sólida y se favorece el rendimiento del biocrudo y los compuestos orgánicos solubles en agua más compuestos volátiles.

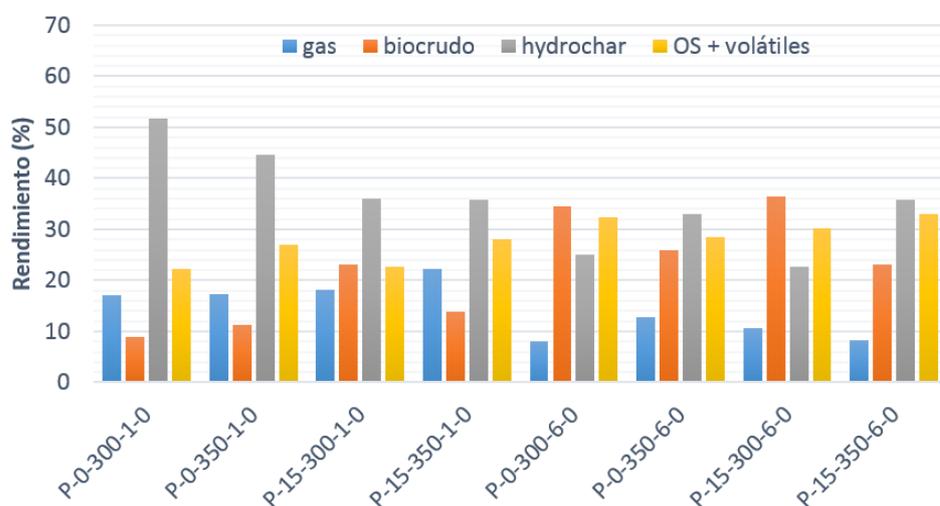


Figura 9.12: Distribución de productos de LHT en agua.

9.2. Carbonato de potasio

Gas

La producción de la fase gaseosa al utilizar solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción es dependiente de las condiciones a las cuales se trabaje. Esta fase es fuertemente favorecida al trabajar a relación solución:biomasa 1:1 como se muestra en la Figura 9.13.

La producción másica disminuye de un promedio de 3.3 g a 1.6 g al aumentar la relación solución:biomasa, esto también ocurre aunque en menor medida en el caso del agua como medio de reacción que pasa de una masa de 2.8 g a 1.5 g. En cuanto al volumen del gas producido se incrementa al trabajar a altas temperaturas (350 °C).

El rendimiento de la fase gaseosa en función de la temperatura y la relación solución:biomasa se muestra en la Figura 9.14, la primer gráfica corresponde a los ensayos realizados con 0 min como tiempo de retención y la segunda con 15 min.

Al igual que en los procesos realizados con eucalipto, al trabajar con relación solución:biomasa 6:1 el aumento de la temperatura conlleva un aumento en la fase gaseosa. Otro de los parámetros que afecta la cantidad de

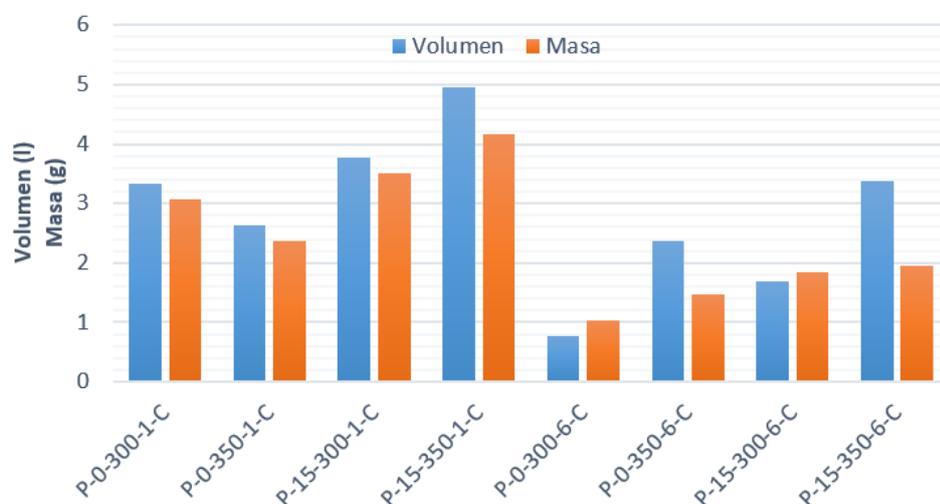


Figura 9.13: Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

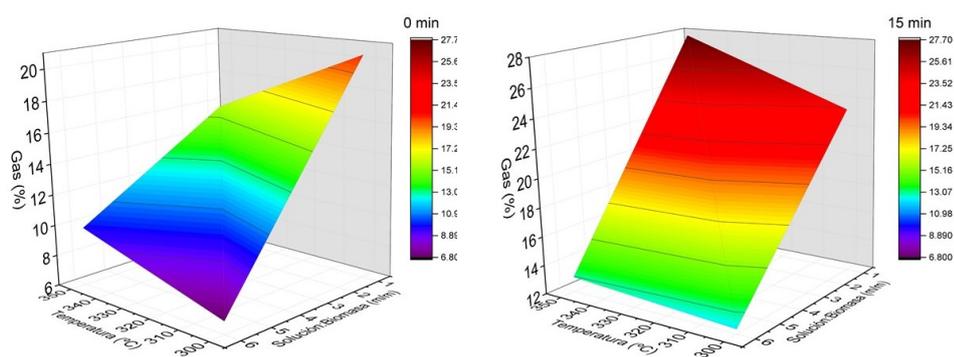


Figura 9.14: Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

gas producida, aunque en menor medida, es el tiempo de retención, a mayores tiempos de reacción la fase gaseosa se ve favorecida tanto en los procesos realizados con relación solución:biomasa 1:1 como 6:1.

El máximo rendimiento del gas es de 27.7% obtenido en el ensayo P-15-350-1-C, mientras que el mínimo rendimiento obtenido corresponde al ensayo P-15-300-6-C de 5.1%.

La composición de la fase gaseosa también varía en función de las condiciones del proceso, estas composiciones son presentadas en la Figura 9.15. La composición de esta fase es sensible especialmente a la relación solu-

ción:biomasa a la cual se trabaje.

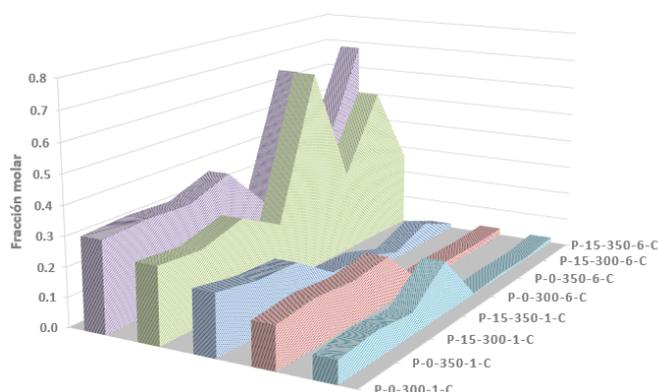


Figura 9.15: Composición de la fase gaseosa utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción. *morado*- H_2 , *Verde oscuro*- CO_2 , *azul*- CO , *rojo*- CH_4 y *celeste*- C_xH_y .

Se detectó la presencia de metano e hidrocarburos de cadena corta en el gas producido, la producción de estos gases es favorecida al trabajar a relación solución:biomasa 1:1 debido a la gasificación de la biomasa que se da en estas condiciones. La producción de metano es mayor al utilizar K_2CO_3 que en los procesos sin catalizador.

Al igual que en los ensayos realizados con eucalipto, el H_2 aumenta al trabajar con K_2CO_3 debido a que este favorecen la reacción de WGS pasando de 0.05 a 0.12 g al trabajar a relaciones solución:biomasa 1:1 y de 0.02 a 0.1 g en relaciones 6:1. Este aumento de H_2 va ligado a un incremento de la producción de CO_2 y un decremento de CO por la misma reacción, este último disminuye con el uso del catalizador de 1.06 a 0.73 g al trabajar a relación 1:1 y de 0.24 a 0.08 g al trabajar a relación 6:1.

Biocrudo

El rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y temperatura es presentado en la Figura 9.16. Al igual que en el caso de los ensayos realizados en agua, al trabajar con solución acuosa solución de K_2CO_3 1 M el rendimiento del biocrudo aumenta al utilizar una relación solución:biomasa 6:1. El aumento de esta relación duplica el rendimiento de biocrudo pasando de 15.7% a 32.7%, este aumento en la producción de biocrudo también fue observado al utilizar eucalipto como biomasa.

Al trabajar a relaciones solución:biomasa 1:1 la producción de biocrudo

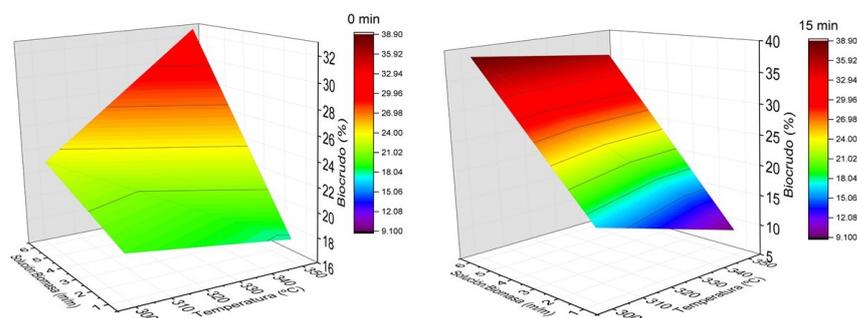


Figura 9.16: Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

es favorecida a tiempo 0 min ya que a 15 min se favorece la formación de productos gaseosos. Al trabajar con relaciones 6:1 el aumento de la severidad del proceso (incremento de la temperatura y el tiempo de retención) incrementa el rendimiento de biocrudo, lo cual también fue observado en los ensayos realizados con eucalipto.

El uso del K_2CO_3 como catalizador favorece el rendimiento de biocrudo en comparación con los ensayos realizados en agua, ya que pasa de 14.3 % a 15.7 % al trabajar con relación 1:1 y de 30 % a 32.7 % al trabajar con relación 6:1. Aunque existe un aumento en el rendimiento de biocrudo al utilizar el catalizador este aumento no es tan importante como en el caso de los ensayos con eucalipto.

El ensayo que produjo el mayor rendimiento de biocrudos fue P-15-300-6-C con un rendimiento de 38.9 % seguido del ensayo P-15-350-6-C con un rendimiento de 36 %.

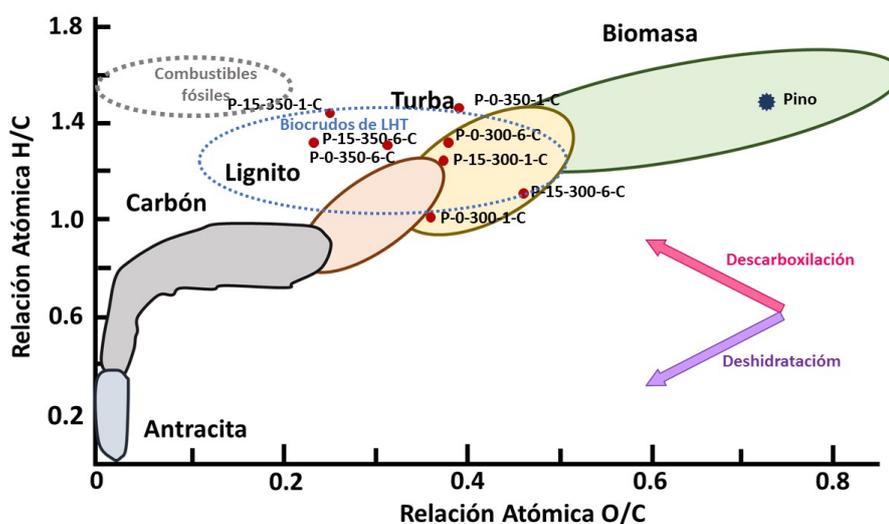
El análisis elemental del biocrudo es presentado en la Tabla 9.3. Al igual que al utilizar agua como medio de reacción, el carbono aumenta respecto a la biomasa de partida mientras que el oxígeno disminuye.

El diagrama de Van Krevelen de los biocrudos, presentado en la Figura 9.17, muestra que la relación H/C y O/C se encuentra en el rango de los biocrudos reportados en literatura. Por otro lado, muestra un leve aumento en la relación O/C respecto a los biocrudos obtenidos utilizando agua como medio de reacción. La composición elemental de los biocrudos es similar a la de la turba. En comparación con los biocrudos producidos a partir de eucalipto utilizando el mismo catalizador, los biocrudos de pino presentan relaciones H/C similares y O/C levemente más altas (ver Figura 8.19). En

Tabla 9.3: Composición elemental del biocrudo utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

Ensayo	% C	% H	% O	% N
P-0-300-1-C	63.4	5.4	31.1	0.2
P-0-350-1-C	61.0	7.5	31.4	0.2
P-15-300-1-C	62.7	6.6	30.6	0.1
P-15-350-1-C	68.5	8.2	23.0	0.2
P-0-300-6-C	61.7	6.7	31.6	0.1
P-0-350-6-C	65.5	7.2	27.1	0.1
P-15-300-6-C	58.7	5.6	35.7	0.1
P-15-350-6-C	70.4	8.1	21.3	0.1

ambos casos, la relación H/C es cercana a la de los combustibles fósiles, sin embargo la relación O/C es mayor. La relación de H/C y O/C obtenida propone que la transformación de la biomasa a biocrudo se produce tanto por descarboxilación como por deshidratación.

Figura 9.17: Diagrama Van Krevelen de biocrudos utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

En cuanto al PCI de los biocrudos, este se muestra en la Figura 9.18. Todos los biocrudos presentan un PCI mayor que el de la biomasa de partida seca, con PCI que van de los 20.6 MJ kg^{-1} a los 31 MJ kg^{-1} con un promedio de 25.5 MJ kg^{-1} , lo que representa un aumento energético de 8.2 MJ kg^{-1} respecto a la biomasa seca. Esos valores de PCI son similares a los obtenidos utilizando eucalipto.

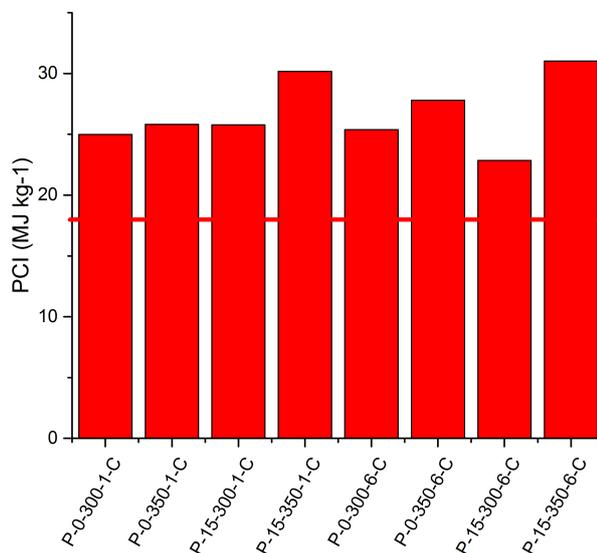


Figura 9.18: PCI de biocrudos obtenidos utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

Hydrochar

La variación del rendimiento del hydrochar respecto a la relación solución:biomasa y a la temperatura se presentan en la Figura 9.19. La producción del hydrochar es especialmente afectada al variar la relación solución:biomasa, al igual que en los procesos homólogos realizados con eucalipto. El uso de relaciones bajas (1:1) favorece la producción de hydrochar, especialmente a 300 °C debido a que a esta relación los procesos de gasificación son importantes y se favorecen a alta temperatura. Al trabajar con relación solución:biomasa 6:1 el hydrochar es favorecido a 350 °C, ya que los intermediarios de la biomasa polimerizan al aumentar la temperatura.

El aumento de la relación solución:biomasa hace que el rendimiento promedio del hydrochar pase de 36.5 % a 8.8 %. El rendimiento máximo del hydrochar se obtuvo en el ensayo P-0-300-1-C con 42.6 % debido a que estas condiciones de reacción no permiten la transformación completa de la biomasa. El menor rendimiento corresponde al ensayo P-15-300-6-C con un rendimiento de 2.4 % el cual está ligado a la repolimerización de los intermediarios.

El rendimiento del hydrochar disminuye con el uso de K_2CO_3 respecto a los ensayos utilizando agua como medio pasando de 42.0 % a 36.5 %

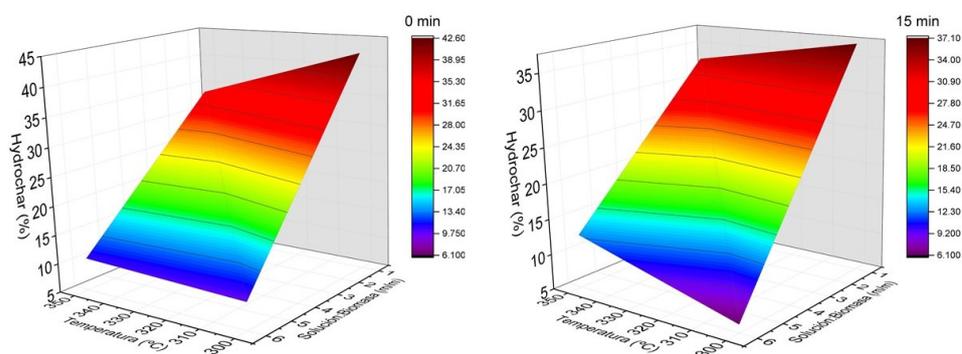


Figura 9.19: Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

al utilizar una relación 1:1, mientras que al aumentar la relación de solución:biomasa a 6:1 el decremento del hydrochar es aún más significativo, pasando de 22.1 % a 8.8 %.

El rendimiento del hydrochar en los ensayos de pino utilizando como medio de reacción solución acuosa de K_2CO_3 1 M es mayor que el obtenido en los ensayos homólogos realizados con eucalipto, donde los rendimientos promedio fueron 28.8 % al trabajar con relación solución:biomasa 1:1 y 4.87 % con relación 6:1.

El gráfico de las humedades en equilibrio con el ambiente de los hydrochar es presentado en la Figura 9.20. La capacidad del hydrochar de retener agua es altamente dependiente de la relación solución:biomasa a la cual se haya producido. Al trabajar con relación solución:biomasa baja (1:1) se favorece la hidrofobicidad del material. No obstante el material es más hidrofóbico que la biomasa de partida, presentando humedades inferiores a excepción del ensayo P-15-300-6-C.

La hidrofobicidad del material está relacionada directamente con el contenido de cenizas presentes en el hydrochar, las cuales se presentan en la Figura 9.21. Al aumentar la relación de solución:biomasa la masa de K_2CO_3 disuelta aumenta, quedando retenida una mayor cantidad en la fase sólida. Estas cenizas retienen agua por lo que la humedad del hydrochar aumenta al aumentar el contenido de cenizas.

El análisis del hydrochar es presentado en la Tabla 9.4. Como en los casos anteriores el contenido de carbono aumenta respecto a la biomasa de partida pasando de 46 % a un promedio de 70.6 %. El contenido de oxígeno

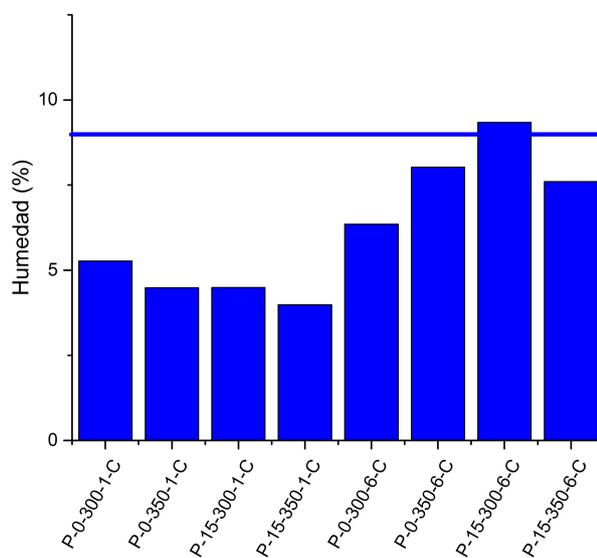


Figura 9.20: Humedad del hydrochar producido utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M, la línea azul es la humedad de la biomasa.

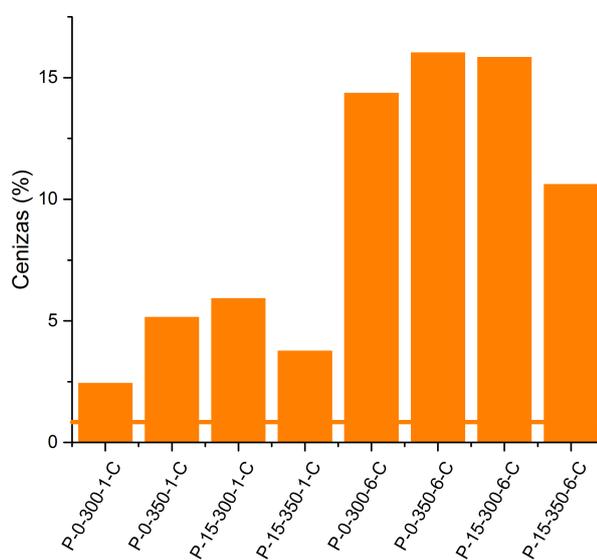


Figura 9.21: Cenizas del hydrochar producido utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M (base seca), la línea naranja son las cenizas de la biomasa.

disminuye considerablemente respecto a la biomasa de partida, disminuyendo con el aumento de la severidad del proceso a excepción del producido en el ensayo P-15-350-6-C.

Tabla 9.4: Composición elemental del hydrochar utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción. *Base seca y libre de cenizas*

Ensayo	% C	% H	% O	% N
P-0-300-1-C	60.1	4.8	32.5	0.1
P-0-350-1-C	72.7	4.3	17.7	0.2
P-15-300-1-C	72.9	4.3	16.8	0.2
P-15-350-1-C	83.9	3.7	8.5	0.2
P-0-300-6-C	62.9	4.9	17.8	0.1
P-0-350-6-C	73.3	4.7	5.9	0.1
P-15-300-6-C	72.8	4.1	7.1	0.2
P-15-350-6-C	66.4	4.2	18.7	0.1

En el diagrama Van Krevelen presentado en la Figura 9.22 se observa que tanto la relación H/C como O/C decrece, en comparación con las relaciones de la biomasa, siguiendo una ruta de deshidratación. El hydrochar con una mayor relación O/C es el producido en el ensayo P-0-300-1-C debido a que parte de este sólido corresponde a biomasa que no reaccionó completamente, esto coincide con lo obtenido para el eucalipto debido al mismo fenómeno. A excepción del hydrochar obtenido en este ensayo, los hydrochar presentan una composición elemental similar a la del carbón mineral.

La disminución del contenido de oxígeno en el hydrochar está relacionado directamente con el aumento del PCI de este, esto puede verse en la Figura 9.23. Todos los hydrochar obtenidos tienen un mayor PCI que la biomasa de partida seca. El PCI varía entre 23.2 a 30.8 MJ kg⁻¹ con un PCI promedio de 28.51 lo que representa un aumento del 64.5 % de energía por unidad de material respecto a la biomasa de partida seca.

El compendio de los rendimientos de los diferentes productos obtenidos se presentan en la Figura 9.24. El parámetro que tiene una mayor influencia en el rendimiento de los productos es la relación solución:biomasa. El incremento de la relación solución:biomasa favorece la hidrólisis de la biomasa aumentando el rendimiento del biocrudo y los productos volátiles + orgánicos solubles en agua. También disminuye la producción del hydrochar y el gas.

Otro factor que influye en el rendimiento de los productos, aunque en menor medida que la relación solución:biomasa, es la temperatura. Al tra-

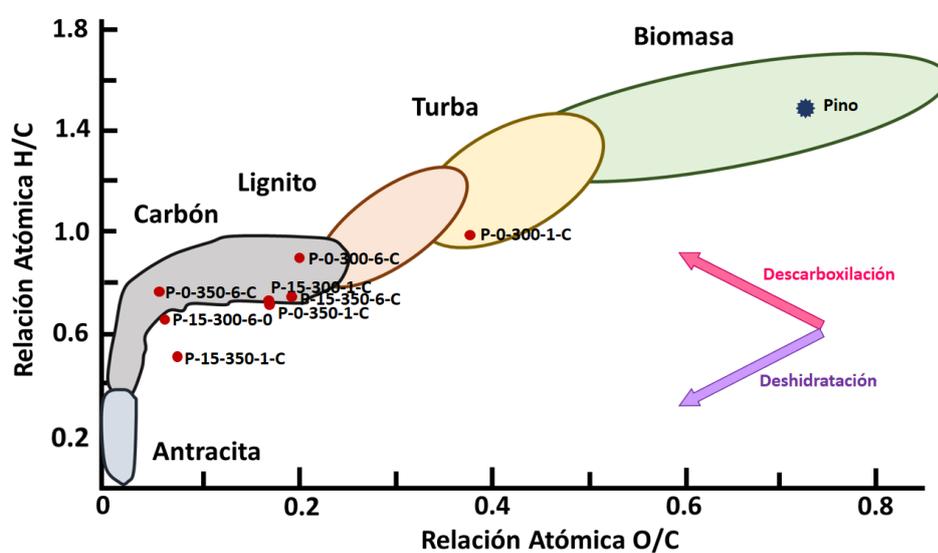


Figura 9.22: Diagrama Van Krevelen de hidrocarburos producidos utilizando solución de K_2CO_3 1 M como medio de reacción.

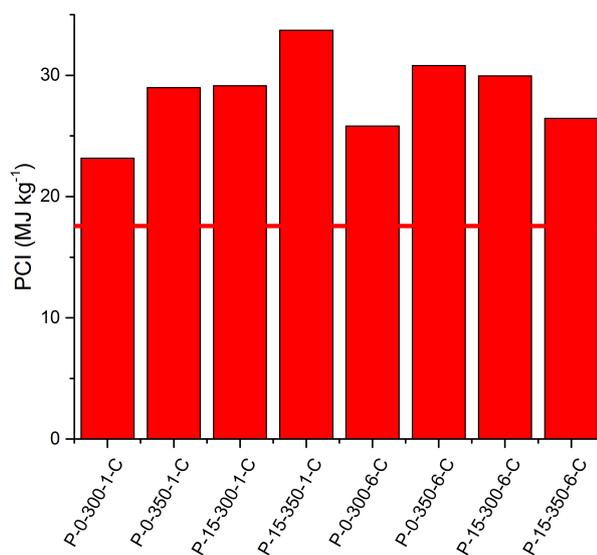


Figura 9.23: PCI de hidrocarburos obtenidos utilizando como medio solución de K_2CO_3 1 M, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

bajar con una relación solución:biomasa 6:1 el aumento en la severidad de la reacción aumenta el rendimiento de biocrudo y el del gas a expensas del rendimiento de los compuestos volátiles + orgánicos solubles en agua.

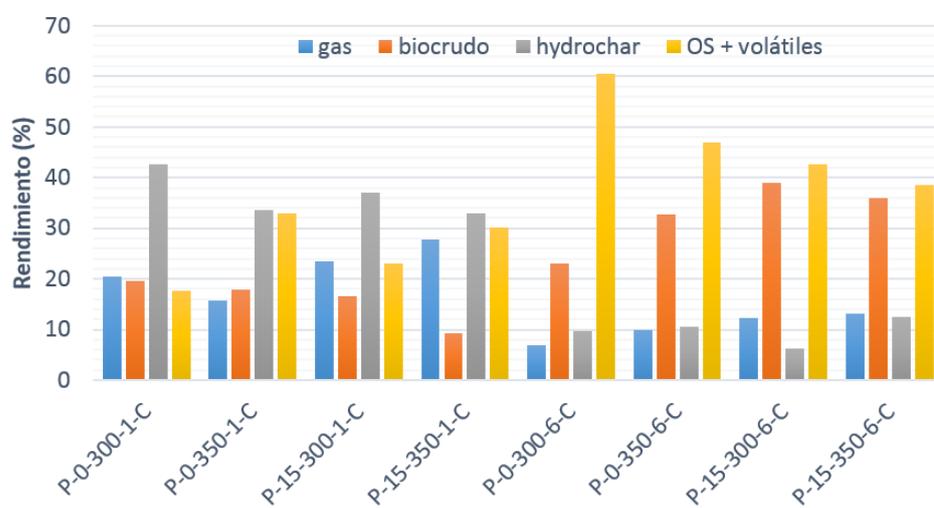


Figura 9.24: Distribución de productos de LHT obtenidos en solución acuosa 1 M de K_2CO_3

9.3. Bicarbonato de potasio

Gas

El rendimiento de la fase gaseosa es mayor al utilizar KHCO_3 que al utilizar K_2CO_3 o agua. Este fenómeno también se observó en los ensayos realizados con eucalipto y es atribuido a la liberación de CO_2 del sistema KHCO_3 - agua.

Los volúmenes y masas de gas producidos en los procesos realizados con KHCO_3 se presentan en la Figura 9.25. La masa promedio obtenida utilizando K_2CO_3 como catalizador es de 2.42 g mientras que la masa promedio utilizando KHCO_3 es de 3.29 g. Esta diferencia de masa es mayor en los ensayos realizados con una relación solución:biomasa 6:1.

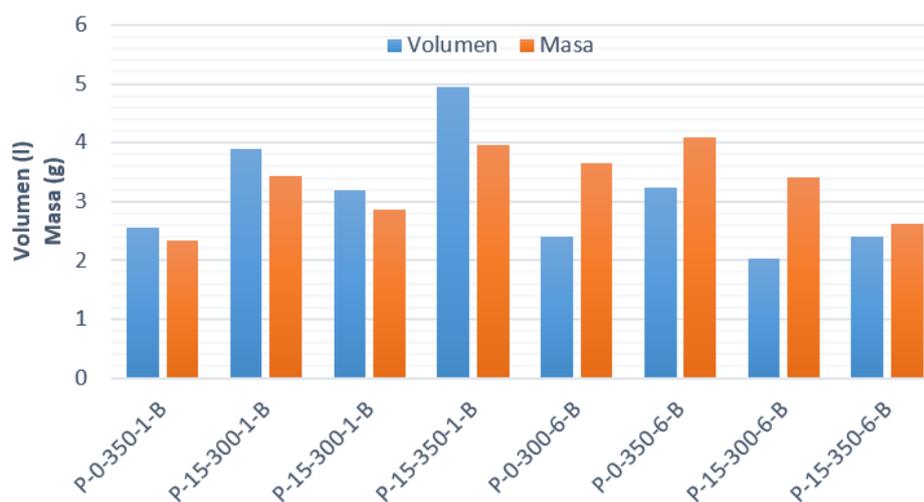


Figura 9.25: Producción másica y volumétrica de la fase gaseosa utilizando solución acuosa solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

El rendimiento de la fase gaseosa en función de la relación solución:biomasa y de la temperatura se presenta en la Figura 9.26, donde la primer figura corresponde a los ensayos realizados a 0 min y la segunda a 15 min. A diferencia de los procesos sin catalizador o utilizando K_2CO_3 , el uso de la relación solución:biomasa 6:1 aumenta la producción de gas.

El aumento de la relación solución:biomasa aumenta el rendimiento del gas de 20.92 % con relación 1:1 a 22.97 % con relación 6:1. Este aumento esta ligado al incremento de la producción de CO_2 que pasa de un promedio de 1.93 g al trabajar con relación 1:1 a 3.18 g para relación 6:1.

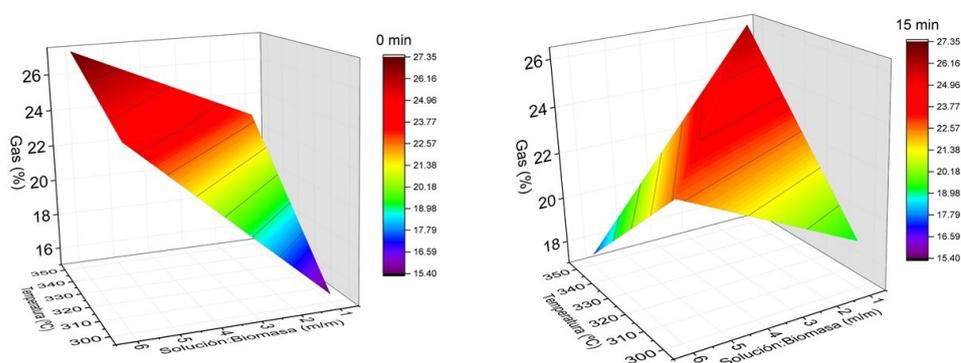


Figura 9.26: Rendimiento del gas en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

El efecto de la temperatura en el rendimiento de la fase gaseosa es notorio al trabajar con relación solución:biomasa 1:1 ya que al trabajar a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ se favorece la producción de esta fase, mientras que al trabajar a relación 6:1 el efecto de la temperatura no es concluyente.

El mayor rendimiento de gas se obtuvo en el ensayo P-0-350-6-B con un rendimiento de 27.34 %, en tanto que el menor rendimiento de gas es del ensayo P-0-300-1-B con 15.41 %.

La composición de la fase gaseosa, al igual que en los casos anteriores, cambia en función de las condiciones de reacción, esto puede verse en la Figura 9.27, donde se muestra la fracción molar de los gases obtenidos para cada ensayo. La relación solución:biomasa es el parámetro que afecta en mayor medida dicha composición.

Al trabajar con relación solución:biomasa 1:1 la producción de metano y de hidrocarburos livianos se ve favorecida por los procesos de gasificación y cracking. En tanto que al trabajar con relación 6:1 el CO_2 es favorecido y el H_2 disminuye.

Biocrudo

En el caso del biocrudo producido a partir del pino la tendencia de cambio del rendimiento del biocrudo en función de los parámetros estudiados es similar al caso del eucalipto. Estos rendimientos se muestran en la Figura 9.28, donde la primera gráfica corresponde a los ensayos realizados a 0 min y la segunda a 15 min.

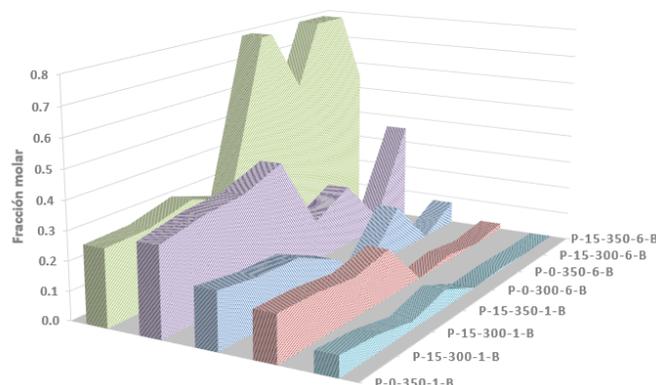


Figura 9.27: Composición de la fase gaseosa utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción. Verde oscuro- CO_2 , morado- H_2 , azul- CO , rojo- CH_4 y celeste- C_xH_y .

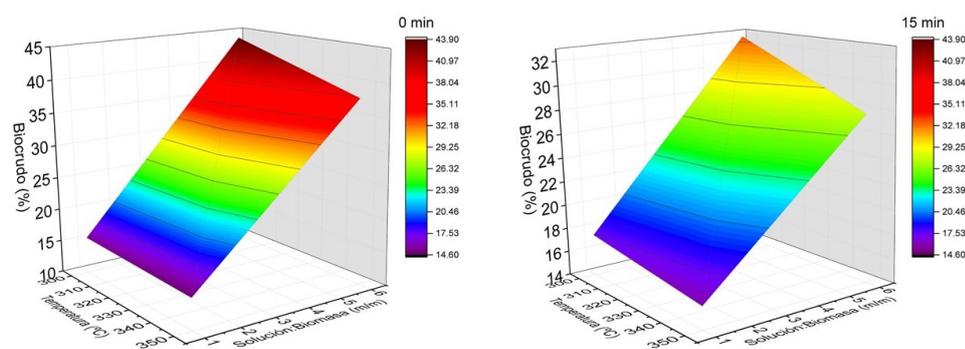


Figura 9.28: Rendimiento del biocrudo en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

Los rendimientos son principalmente afectados por la relación solución:biomasa a la cual se trabaje, favoreciendo el rendimiento del biocrudo a relaciones 6:1 como los casos anteriores. El aumento de la relación solución:biomasa permite duplicar el rendimiento del biocrudo, que pasa de 15.9% a 35.3%, valores que son similares a los de los ensayos homólogos realizados con eucalipto de 15.9% y 36% respectivamente. El rendimiento de biocrudo al trabajar a relación solución:biomasa 1:1 es comparable al obtenido en agua (16.8%), mientras que al trabajar a relación 6:1 es ligeramente mayor que el obtenido en agua (30%). En el ensayo P-0-300-6-B se obtuvo el mayor rendimiento de biocrudo que fue de 42.9%.

Al utilizar relación solución:biomasa 1:1 el cambio del tiempo de retención y temperatura del proceso no afectan de forma considerable el rendi-

miento de biocrudo que varia entre 14.7 % y 17.4 %. Mientras que al trabajar a relación 6:1 el aumento de la severidad del proceso lleva a una disminución del rendimiento del biocrudo aumentando el rendimiento de los compuestos volátiles más orgánicos solubles en agua, posiblemente debido a la producción de compuestos volátiles a partir del biocrudo.

El mayor rendimiento de biocrudo utilizando KHCO_3 como catalizador fue de 42.9 % correspondiente al ensayo P-0-300-6-B seguido del ensayo P-0-350-6-B con un rendimiento de 37.9 %.

El análisis elemental de los biocrudos se presenta en la Tabla 9.5. Como en los casos anteriores el contenido de oxígeno del biocrudo disminuye en comparación al contenido en la biomasa de partida a excepción del del ensayo P-0-300-1-B y P-15-350-1-B. El contenido de carbono aumenta en relación al de la biomasa de partida, pasando de 46 % a un promedio de 60.4 %.

Tabla 9.5: Composición elemental del biocrudo utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

Ensayo	% C	% H	% O	% N
P-0-300-1-B	49.3	4.8	45.8	0.1
P-0-350-1-B	67.5	7.2	25.1	0.1
P-15-300-1-B	68.4	7.0	24.5	0.1
P-15-350-1-B	49.8	5.3	44.8	0.2
P-0-300-6-B	55.3	6.4	38.3	0.1
P-0-350-6-B	60.8	6.9	32.3	0.1
P-15-300-6-B	66.5	7.4	26.0	0.1
P-15-350-6-B	65.7	6.8	27.3	0.1

La composición elemental de los biocrudos obtenidos utilizando KHCO_3 es similar a la de otros biocrudos producidos, tanto en literatura como en este trabajo.

Como se muestra en la Figura 9.29 los biocrudos disminuyen principalmente su relación O/C y levemente su relación H/C respecto a la biomasa de partida seca. Los ensayos P-0-300-1-B y P-15-350-1-B presentan un gran contenido de oxígeno en comparación de los otros biocrudos producidos, lo cual no puede ser atribuido a contenido de agua en su composición ya que esto aumentaría su rendimiento y no es así. El alto valor de oxígeno puede ser debido a un error experimental en la determinación de su composición elemental.

En la Figura 9.30 se muestra el PCI de los biocrudos, el cual es mayor al

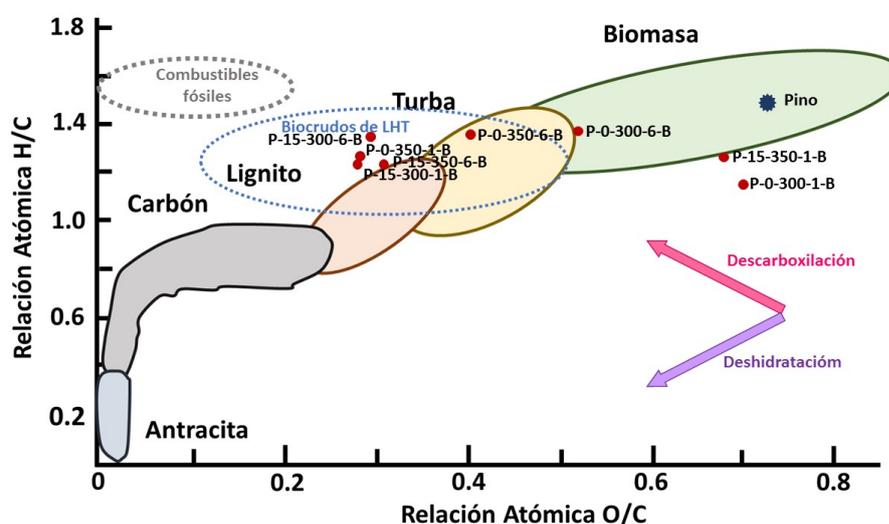


Figura 9.29: Diagrama Van Krevelen de biocrudos obtenidos utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

de la madera seca en todos los casos. Estos PCI se encuentran en el rango de 17.6 y 29 MJ kg^{-1} con un PCI promedio de 24.6 MJ kg^{-1} considerando los dos ensayos con alto contenido de oxígeno y 26.8 MJ kg^{-1} sin considerarlos. Los PCI son similares a los obtenidos utilizando K_2CO_3 como catalizador y agua, 26.7 MJ kg^{-1} y 27 MJ kg^{-1} respectivamente. El PCI promedio de los biocrudos obtenidos utilizando KHCO_3 como catalizador es comparable al PCI promedio obtenido para el caso del eucalipto con el mismo catalizador que fue de 26.3 MJ kg^{-1} .

Hydrochar

Al igual que el resto de los productos el rendimiento del hydrochar es función de las condiciones de reacción, especialmente de la relación solución:biomasa aumentando al trabajar con bajo contenido de solución acuosa (relación 1:1). En esta relación la temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ favorece aún más su producción.

Al aumentar la fase acuosa en el medio de reacción (6:1) se observa la disminución de la relación del hydrochar pasando de un promedio de 40.4% a 9.14% , rendimientos comparables a los obtenidos al utilizar K_2CO_3 (38.1% y 6.9% respectivamente). Los rendimientos del hydrochar en función de las condiciones de reacción se presentan en la Figura 9.31, donde la primera gráfica corresponde a los procesos llevados a cabo con 0 min de reacción y la segunda con 15 min.

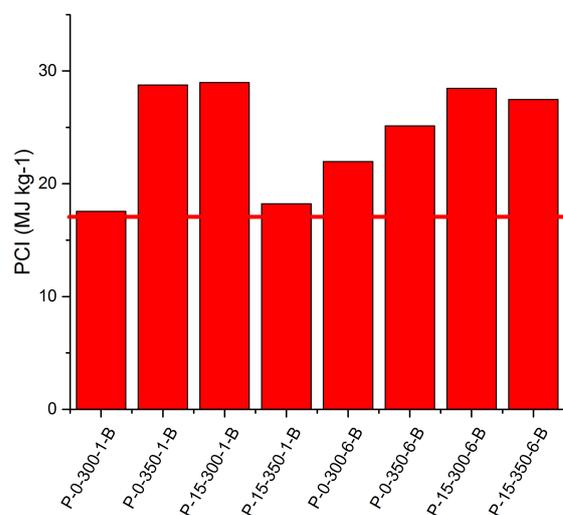


Figura 9.30: PCI de biocrudos obtenidos utilizando como medio solución de KHCO_3 1 M, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

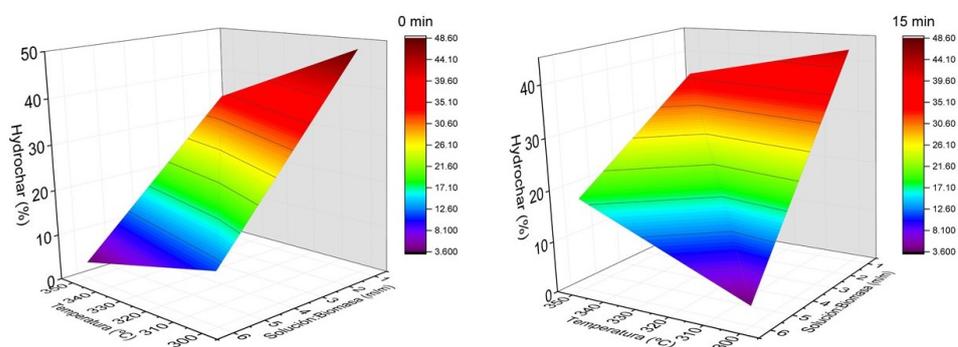


Figura 9.31: Rendimiento del hydrochar en función de la relación solución:biomasa y la temperatura utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

El máximo rendimiento del hydrochar es obtenido en el ensayo P-0-300-1-B con un rendimiento de 48.5 % donde parte de este hydrochar corresponde a biomasa que no reaccionó. Mientras que el menor rendimiento correspondió al ensayo P-0-350-6-B, fue de 3.6 % y es atribuido a la repolimerización y condensación de subproductos, como ya se explicó para el caso del agua.

Al igual que los hydrochar obtenidos con K_2CO_3 , la humedad de los hydrochar obtenidos con KHCO_3 es dependiente de la cantidad de cenizas.

Al trabajar con relación solución:biomasa 6:1 la masa de la sal es 6 veces mayor que la utilizada en relación 1:1, por lo que la cantidad de la sal que queda retenida en el hydrochar es mayor aumentando con esto las cenizas y al aumentar la cantidad de cenizas hidrófilas la humedad del hydrochar aumenta en consecuencia (ver Figura 9.32 y 9.33).

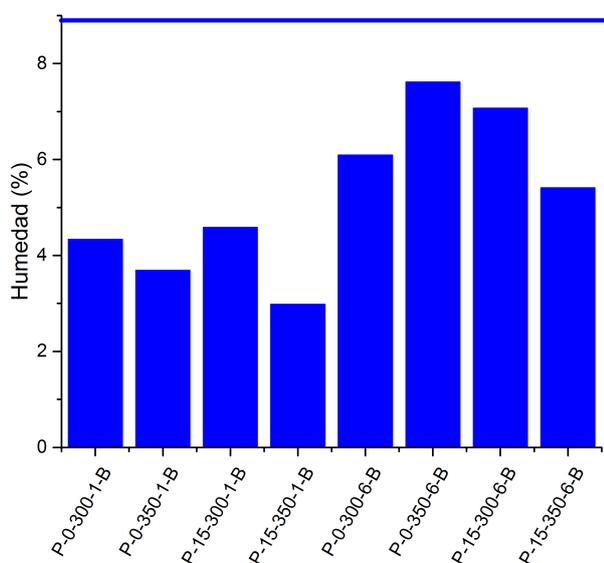


Figura 9.32: Humedad del hydrochar producido utilizando como medio solución de KHCO_3 1 M, la línea azul es la humedad de la biomasa.

La humedad promedio de los hydrochar obtenidos con relación solución: biomasa 1:1 es de 3.9% y con relación 6:1 es de 6.5%. En tanto que las cenizas promedio son de 3.9% y de 9.1% respectivamente.

La composición elemental de los hydrochar se presenta en la Tabla 9.6. Al igual que en los casos anteriores el contenido de carbono aumenta considerablemente en comparación al de la biomasa de partida, mientras que el contenido de oxígeno disminuye.

El diagrama de Van Krevelen se presenta en la Figura 9.34. Las composiciones elementales de los hydrochar son comparables a las del carbón mineral o el lignito, a excepción de los ensayos realizados a condiciones más suaves a ambas relaciones solución:biomasa. El ensayo P-0-300-1-B tiene una relación O/C mayor lo que hace que tenga una composición similar a la turba, en tanto que el ensayo P-0-300-6-B tiene aun una relación mayor de O/C y de H/C. Ambos resultados indican que al trabajar a condiciones de

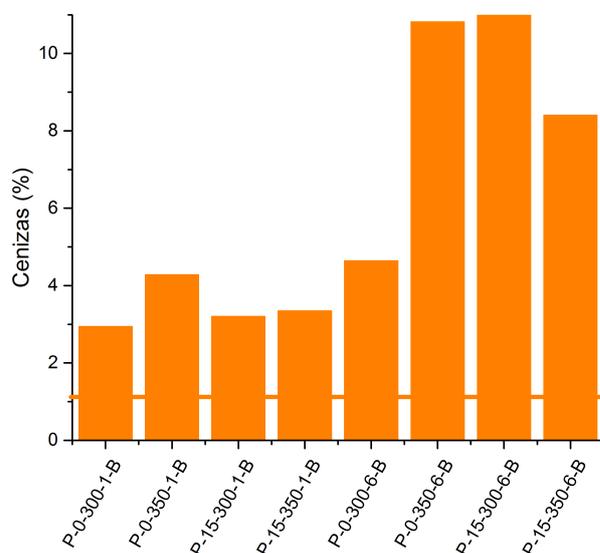


Figura 9.33: Cenizas del hydrochar producido utilizando como medio solución de KHCO_3 1 M (base seca), la línea naranja son las cenizas de la biomasa.

reacción suaves (bajo tiempo de retención y baja temperatura) la biomasa no reacciona completamente por lo que el hydrochar presenta composiciones más parecidas a la biomasa que a los productos fósiles del diagrama. Estos resultados son coherentes con los obtenidos en el caso del eucalipto donde el hydrochar del ensayo E-0-300-6-B tiene composición similar a la biomasa.

Al igual que para el eucalipto al trabajar con relación solución:biomasa 1:1 el incremento del tiempo de retención y de la temperatura producen una disminución de la relación H/C y O/C, lo cual no es observado al trabajar a relación 6:1. Esto se atribuye a las diferentes rutas de reacción que sigue la biomasa para la producción del hydrochar: al trabajar con solución 1:1 el hydrochar proviene directamente de la biomasa que sufre modificaciones por gasificación, en esta relación las reacciones de LHT o de hidrólisis son menos importantes. Al trabajar con relación solución:biomasa 6:1 el hydrochar proviene de la condensación y polimerización de los intermediarios de la hidrólisis de la biomasa por lo que al cambiar las condiciones de reacción, una vez que estos intermediarios son formados, la composición de este hydrochar no es tan afectado, solamente es afectado en su rendimiento.

El PCI de los hydrochar se presenta en la Figura 9.35. Los PCI de los hydrochar son mayores al de la biomasa seca. Los PCI menores correspon-

Tabla 9.6: Composición elemental del hydrochar utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción. *Base seca y libre de cenizas*

Ensayo	% C	% H	% O	% N
P-0-300-1-B	59.1	5.0	32.9	0.1
P-0-350-1-B	73.1	4.2	18.2	0.2
P-15-300-1-B	67	4.7	23.1	0.1
P-15-350-1-B	86.4	3.1	7.1	0.1
P-0-300-6-B	48.5	5.2	41.7	0.0
P-0-350-6-B	64.4	4.1	20.6	0.1
P-15-300-6-B	65.3	4.7	17.4	0.1
P-15-350-6-B	64.2	4.7	22.6	0.1

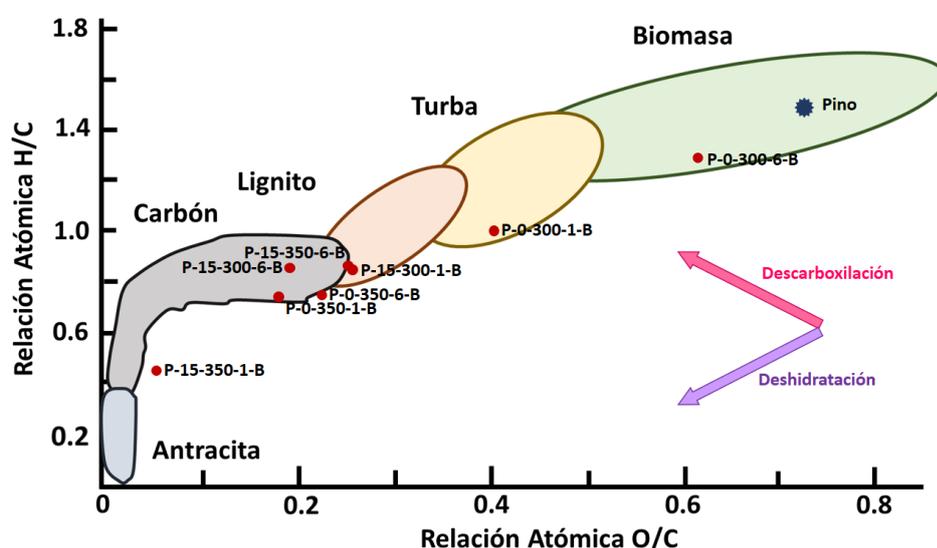


Figura 9.34: Diagrama Van Krevelen de hydrochar utilizando solución de KHCO_3 1 M como medio de reacción.

den a los hydrochar que presentan una menor conversión, como se expuso con anterioridad. Tomando en cuenta estos valores, los hydrochar tienen un PCI que va de 18.19 a 34.28 MJ kg^{-1} teniendo un PCI promedio de 26.08 MJ kg^{-1} lo que representa un aumento de energía del 50.66 % por unidad de masa. Los PCI son comparables a los obtenidos con la biomasa de eucalipto con un PCI promedio de 25 MJ kg^{-1} .

Un compendio de los rendimientos de los productos obtenidos utilizando KHCO_3 como catalizador se presentan en la Figura 9.36. El parámetro que afecta en mayor medida el cambio en el rendimiento de los productos es la relación solución:biomasa que al aumentar favorece el rendimiento de los

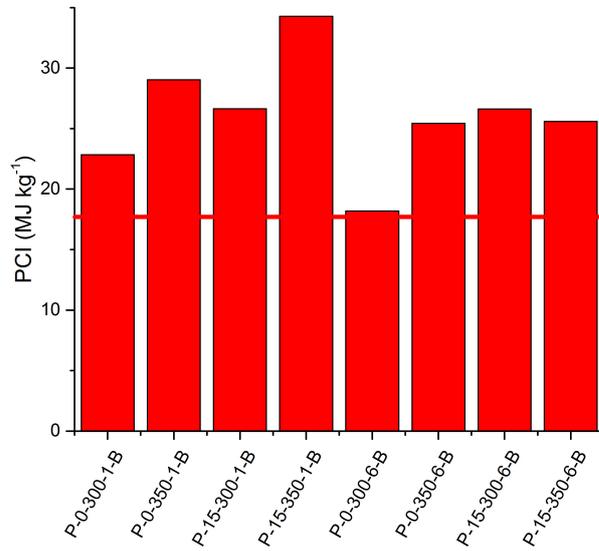


Figura 9.35: PCI de hydrochar obtenidos utilizando como medio solución de KHCO_3 1 M, la línea roja es el PCI de la biomasa seca.

productos líquidos (orgánicos solubles en agua más volátiles y biocrudo) en tanto que el rendimiento en hydrochar disminuye.

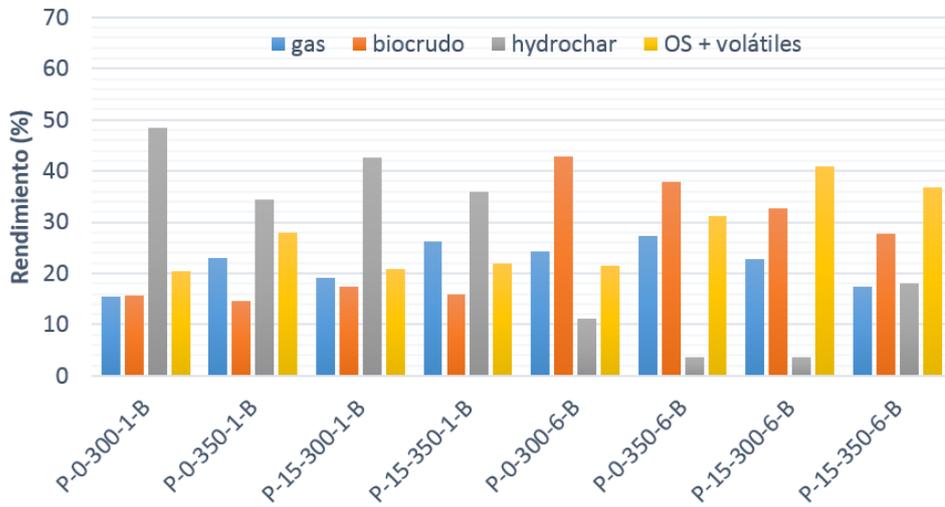


Figura 9.36: Distribución de productos de LHT utilizando como medio solución de KHCO_3 1 M

9.4. Conclusiones de LHT de pino

En la Figura 9.37 se presenta una comparativa de la variación del rendimiento del gas, biocrudo e hydrochar en función de los parámetros estudiados que tienen mayor influencia en su variación, que son el uso de catalizador y la relación solución:biomasa. Para la realización de este gráfico se promediaron los rendimientos obtenidos a los diferentes tiempos y temperaturas de reacción.

Fase gaseosa

La producción de la fase gaseosa es favorecida al trabajar con relación solución:biomasa 1:1 para los procesos llevados a cabo en agua y solución de K_2CO_3 1 M, mientras que para los procesos realizados en solución de $KHCO_3$ 1 M el uso de relación 6:1 aumenta la producción de gas debido al aumento de producción de CO_2 .

Al igual que para los ensayos utilizando eucalipto, al trabajar con relación solución:biomasa 1:1 los procesos de gasificación y craking se ven favorecidos aumentando la fracción molar de CH_4 e hidrocarburos ligeros. Por el contrario al utilizar una relación 6:1 se favorecen los procesos de descarboxilación aumentando la fracción de CO_2 .

La producción de la fase gaseosa aumenta en función del medio de reacción en el siguiente orden: $KHCO_3 > K_2CO_3 > Agua$.

Fase biocrudo

El rendimiento de biocrudo es afectado principalmente por la relación solución:biomasa. En el caso de los ensayos realizados con agua como medio se aumentó el rendimiento de 14.3 % a 30 % al aumentar esta relación, para los realizados utilizando K_2CO_3 aumentó de 15.7 % a 32.7 %, en tanto que para los ensayos realizados con $KHCO_3$ pasó de 15.9 % a 35.2 % al aumentar la relación.

El uso de las sales catalíticas tiene un efecto menor en el rendimiento del biocrudo con respecto al caso del eucalipto. Los rendimientos de biocrudo promedio en los distintos medios de reacción son: agua 22.14 %, K_2CO_3 1 M 24.21 % y $KHCO_3$ 1 M 25.6 %. La menor influencia de las sales catalíticas en los ensayos de pino puede deberse a que estructuralmente este tiene menor proporción de celulosa y hemicelulosa que en el eucalipto, ya que los catalizadores al favorecer la reacción de WGS producen hidrógeno que estabiliza los fragmentos de la biomasa disminuyendo su tasa de repolimerización.

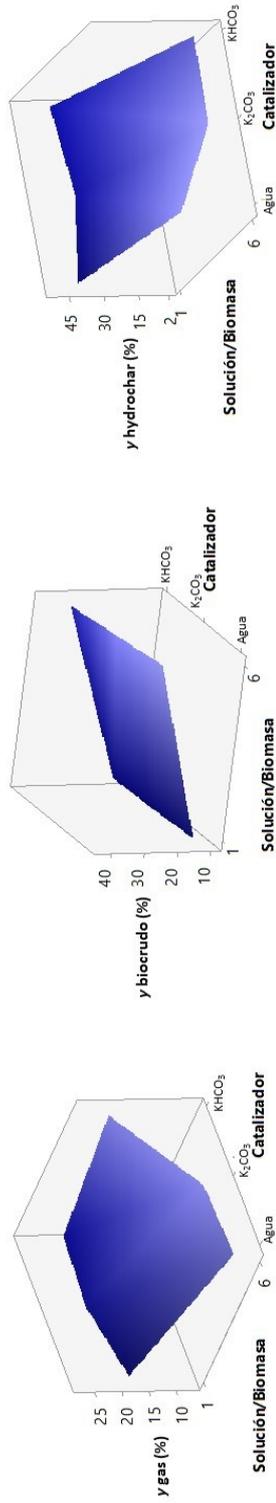


Figura 9.37: Efecto de la relación solución:biomasa y catalizador en el rendimiento del gas, el biocrudo y el hidrochar obtenidos, utilizando el promedio de los rendimientos obtenidos a ambas temperaturas y tiempos.

[Efecto de la relación solución:biomasa y catalizador en el rendimiento del gas, el biocrudo y el hidrochar obtenidos, utilizando el promedio de los rendimientos obtenidos a ambas temperaturas y tiempos.]

El mejor rendimiento se obtuvo al utilizar KHCO_3 como catalizador: 43 % para el ensayo P-0-300-6-B. El rendimiento mayor para el ensayo realizado con K_2CO_3 fue de 39 % en el ensayo P-15-300-6-C.

Al realizar la LHT en relación solución:biomasa 6:1 sin catalizador el aumento de la temperatura de reacción disminuye la producción de biocrudo debido a que este condensa y repolimeriza favoreciendo el rendimiento de hydrochar a costa del biocrudo. Esto no sucede así cuando se usan las sales básicas en el medio. En el caso de usar K_2CO_3 el aumento en la severidad de las condiciones de reacción aumenta la producción de biocrudo a expensas del rendimiento de volátiles + orgánicos solubles en agua debido posiblemente a reacciones secundarias entre los productos de los carbohidratos que pasan a formar parte del biocrudo. Con el uso de KHCO_3 el biocrudo disminuye con el aumento de la severidad del proceso mientras que la fracción de compuestos volátiles + orgánicos solubles en agua aumenta, posiblemente debido a que el biocrudo craquea formando compuestos volátiles. Por otro lado la producción de compuestos orgánicos solubles en agua + compuestos volátiles en todos los casos es mayor para el eucalipto que para el pino ya que también son productos de la celulosa y hemicelulosa y su rendimiento aumenta con el uso de K_2CO_3 como catalizador.

El PCI del biocrudo es mayor que el de la biomasa de partida. Para el caso de los biocrudos producidos utilizando agua como medio de reacción se obtuvo un PCI promedio de 26.9 MJ kg^{-1} , para los producidos en solución de K_2CO_3 1 M el PCI promedio fue de 26.7 MJ kg^{-1} , en tanto que el PCI promedio de los biocrudos obtenidos con KHCO_3 1 M fue de 26.8 MJ kg^{-1} . Estos valores son comparables a los obtenidos utilizando eucalipto como biomasa.

Fase hydrochar

El hydrochar es favorecido por el uso de la relación solución biomasa 1:1 en todos los medios de reacción, aunque esta disminución es más importante al utilizar las sales catalíticas. El rendimiento de hydrochar en los ensayos realizados en agua es de 42 % con relación solución:biomasa 1:1 y de 29.1 % con relación 6:1. Los ensayos realizados utilizando solución de K_2CO_3 1 M tienen un rendimiento de 36.5 % y 9.73 % a las diferentes relaciones solución:biomasa estudiadas. Los ensayos realizados en KHCO_3 1 M produjeron un rendimiento de hydrochar de 40.3 % y 9.14 % a relación 1:1 y 6:1.

El rendimiento del hydrochar respecto al medio de reacción es el siguiente: Agua > KHCO_3 > K_2CO_3 .

En el caso de los hydrochar, la humedad en equilibrio con el ambiente

es menor que la humedad de la biomasa para la mayoría de los hydrochar. Los hydrochar obtenidos a partir de ensayos realizados con sales catalíticas tienen una humedad más elevada debido a que la fase inorgánica (cenizas) tiene un carácter hidrófilo y esta fase aumenta con el uso de catalizadores, especialmente al trabajar a relación solución:biomasa 6:1, debido a que parte del catalizador queda retenido en el hydrochar.

El PCI en base seca del hydrochar es mayor que el de la biomasa de partida debido a la reducción de los grupos oxigenados en el material. Los hydrochar producidos con relación solución:biomasa 1:1 aumentan su PCI al aumentar la severidad de las condiciones del proceso, tanto para las reacciones catalizadas con sales como sin estas, ya que a condiciones suaves la conversión de la biomasa es incompleta.

El mayor PCI fue de 34.3 MJ kg^{-1} y se obtuvo en el ensayo P-15-350-1-B, lo que representa un incremento de energía del 71.5 % respecto a la madera de partida. El PCI promedio de los hydrochar obtenidos en los diferentes medios de reacción fue de 27.5, 28.5 y 26.1 MJ kg^{-1} para el agua, K_2CO_3 y KHCO_3 respectivamente.

El hydrochar de los ensayos realizados a 300°C y 0 min fue observado por microscopia electrónica de barrido, imágenes mostradas en la Figura 9.39. En la imagen a) se presenta un corte transversal de la madera donde se aprecia su estructura, la imagen b) es la misma imagen con un aumento mayor. Los hydrochar obtenidos a relación solución:biomasa 1:1 (c), (e) y (g) presentan una estructura más dañada, especialmente los obtenidos en presencia de catalizadores, pero aún es posible distinguir la estructura de la biomasa de partida. Los hydrochar obtenidos a relación solución:biomasa 6:1 presentan mayores cambios estructurales. En el caso del ensayo realizado sin catalizador (d) se aprecian huecos en la estructura de la madera debido a la destrucción de la pared secundaria interna, especialmente de las capas S2 (rica en celulosa) y S3 (rica en hemicelulosa) debido a que en estas condiciones los carbohidratos son hidrolizados en sus monómeros pasando a formar parte de la fase biocrudo o de orgánicos solubles en agua, en tanto que la capa S1 (rica en lignina) se preserva. Con el uso de catalizadores el hydrochar no preserva la estructura de la madera, en la imagen (f) se observa aglomeración de partículas esféricas cuya formación es atribuida a reacciones secundarias de condensación y repolimerización de los intermediarios, por ejemplo la repolimerización del HMF. En la imagen (h) se aprecia que la estructura de la madera ha sido fragmentada.

Estas imágenes apoyan la idea de que el uso de relaciones solución:biomasa altas facilita la LHT de la biomasa, especialmente facilitando la hidrólisis de los carbohidratos.

Al igual que en los ensayos realizados con eucalipto, en el caso del pino la producción de biocrudo disminuye linealmente con la producción del hidrochar, como se muestra en la Figura 9.38. Este comportamiento no se encontró al comparar los rendimientos de gas-hidrochar y gas-biocrudo.

Para mayor información en el Anexo IV se presentan las Figuras correspondientes a los rendimientos de cada uno de los ensayos realizados y la Tabla con los rendimientos de cada producto obtenido a las diferentes condiciones de reacción, así como las masas obtenidas de cada gas. En el Anexo IV también se presentan los perfiles de variación de temperatura en función del tiempo y la variación de la presión del sistema a lo largo de un ensayo tanto para relación solución:biomasa 1:1 como 6:1

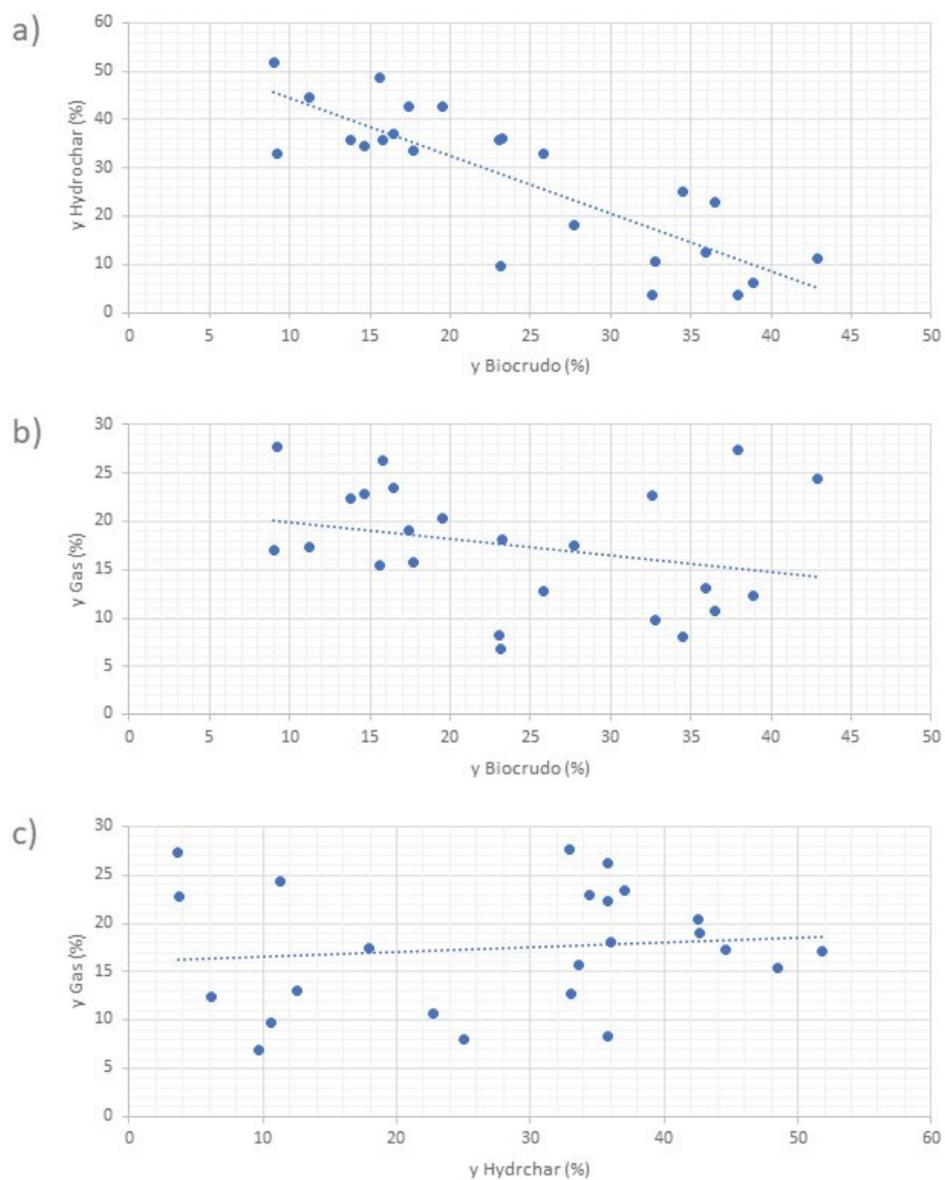


Figura 9.38: Tendencia del rendimiento de : a) biocrudo contra hydrochar, b) biocrudo contra gas y c) hydrochar contra gas.

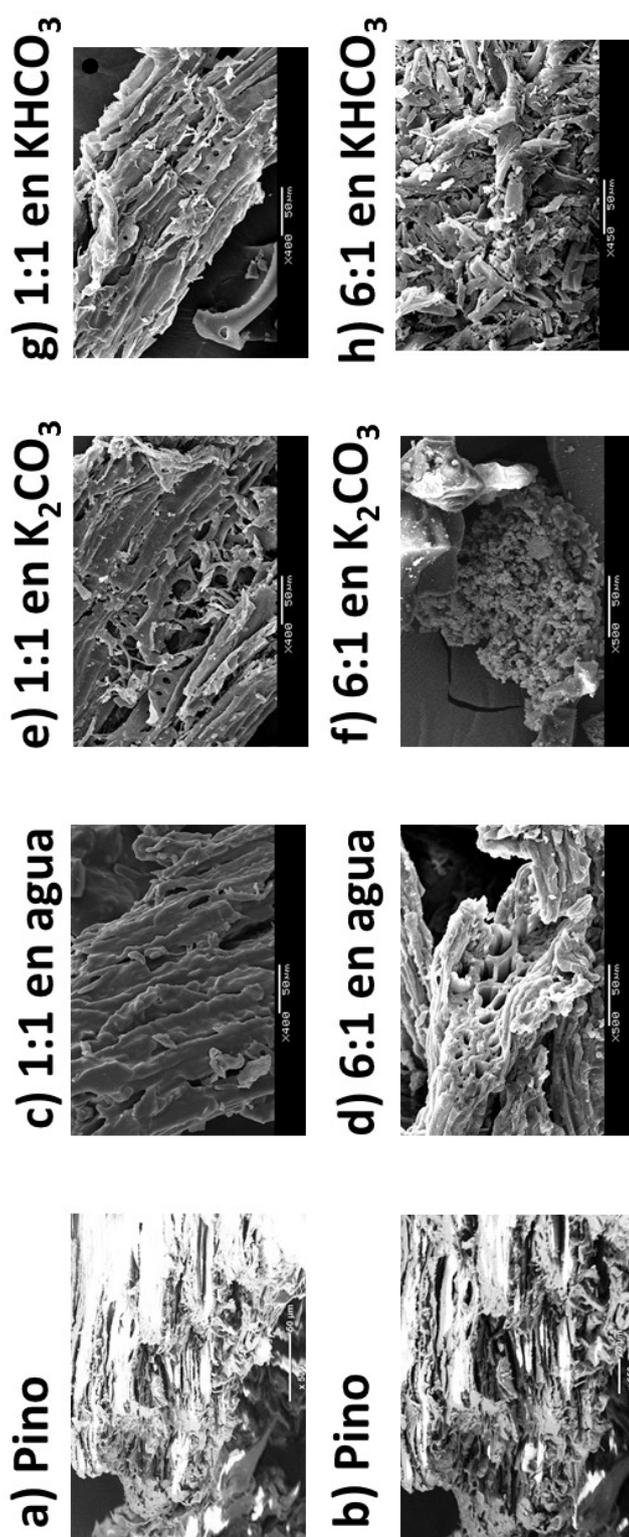


Figura 9.39: Imágenes de microscopía electrónica de barrido del pino y de los hydrochar de pino obtenidos a 0 min y 300 °C.

Capítulo 10

Rendimientos Energéticos

La energía recuperada en los tres productos que pueden ser usados como combustible (gas, biocrudo e hydrochar) fue calculada con la finalidad de detectar cuál de los productos contribuye principalmente a la recuperación de la energía.

En la Figura 10.1 se presentan los ensayos realizados con eucalipto en medio acuoso. En este caso, al trabajar con relación solución:biomasa 1:1 la recuperación principal de la energía corresponde al hydrochar. El biocrudo participa poco en el aporte energético total debido a su bajo rendimiento.

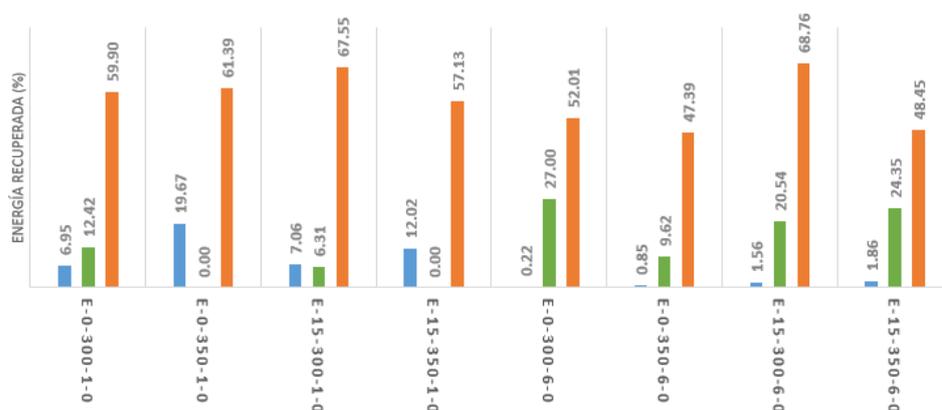


Figura 10.1: Energía Recuperada en los productos de eucalipto usando agua como medio de reacción.

Al aumentar la relación solución:biomasa (6:1) la energía recuperada en la fase gaseosa disminuye ya que la fracción de metano y del resto de hidrocarburos ligeros decrece. Por otro lado al aumentar el rendimiento del biocrudo la energía recuperada en esta fase es mayor, aunque el hydrochar sigue siendo el producto en el que se recupera mayor energía.

Al utilizar catalizadores (K_2CO_3 y $KHCO_3$) cambia la distribución de los productos y por tanto cambia la recuperación de la energía; esto es presentado en las Figuras 10.2 y 10.3 para cada una de las sales catalíticas.

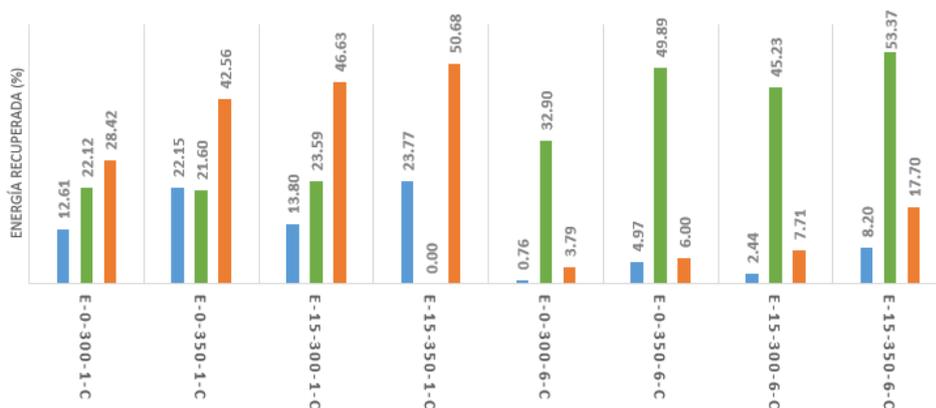


Figura 10.2: Energía Recuperada en los productos de eucalipto usando solución de K_2CO_3 1 M como medio

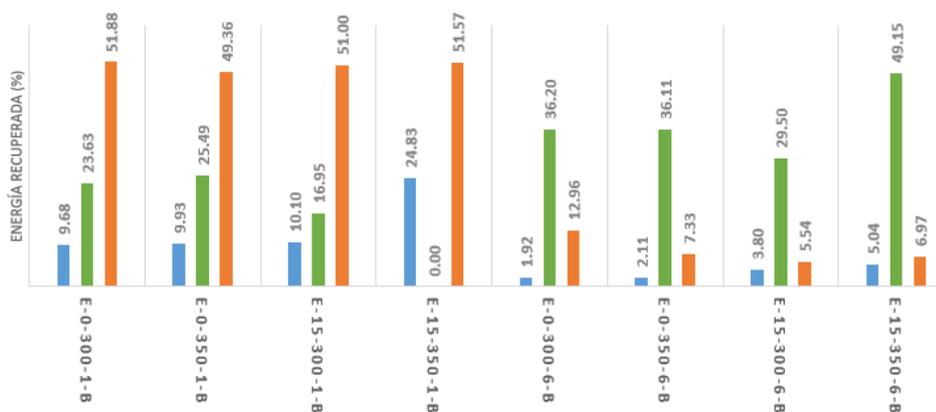


Figura 10.3: Energía Recuperada en los productos de eucalipto usando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio.

Al realizar el proceso utilizando una relación solución:biomasa 1:1 la mayor recuperación de la energía se debe al hydrochar. Mientras que la recuperación de energía por parte del biocrudo aumenta respecto a los procesos sin catalizador debido a que el rendimiento del biocrudo se ve favorecido. Al igual que en los procesos sin catalizador la recuperación energética gaseosa es debida a la presencia de metano y otros hidrocarburos.

Al trabajar a relación solución:biomasa 6:1 la principal recuperación de energía es mediante el biocrudo, en tanto que se recupera poca energía por el hydrochar debido a su bajo rendimiento, aunque tengan un PCI promedio mayor que el de la biomasa. La recuperación de energía en la fase gaseosa se debe en mayor medida a la fracción de hidrógeno, ya que la fracción de hidrocarburos en esta relación es mitigada.

En los casos donde la producción de orgánicos solubles en agua y compuestos volátiles se favorece, la recuperación energética por parte del gas, biocrudo e hydrochar decrece, ya que esta fase no se contempla en la recuperación energética debido a que los compuestos orgánicos no han sido recuperados del agua.

Los resultados de los ensayos realizados con pino en medio acuoso se presentan en la Figura 10.4. La recuperación energética en estos ensayos muestra un comportamiento similar a la recuperación de energía en los ensayos homólogos realizados con eucalipto. La principal diferencia es la contribución del biocrudo a la recuperación energética.



Figura 10.4: Energía Recuperada en los productos de pino usando agua como medio

Al trabajar con relación solución biomasa 1:1 la recuperación de energía se obtiene principalmente del hydrochar, seguido del biocrudo en el cual se recupera menos energía debido a su bajo rendimiento, aunque al tener un rendimiento mayor y un ligero incremento en su PCI que en los ensayos realizados con eucalipto esta recuperación de energía es mayor que en el caso de eucalipto.

Al trabajar con relación solución:biomasa 6:1 el rendimiento del biocrudo aumenta y el del gas baja, también decrece la fracción de hidrógeno, metano

y otros hidrocarburos, por lo que la recuperación energética en la fase de gas decrece y aumenta la recuperación en el biocrudo.

La recuperación energética utilizando K_2CO_3 como catalizador se muestra en la Figura 10.5 y utilizando $KHCO_3$ en la Figura 10.6.

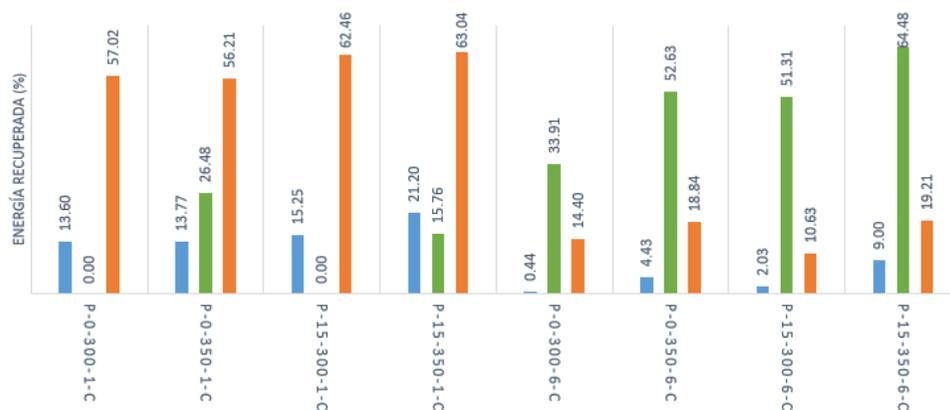


Figura 10.5: Energía Recuperada en los productos de pino usando solución de K_2CO_3 1 M como medio

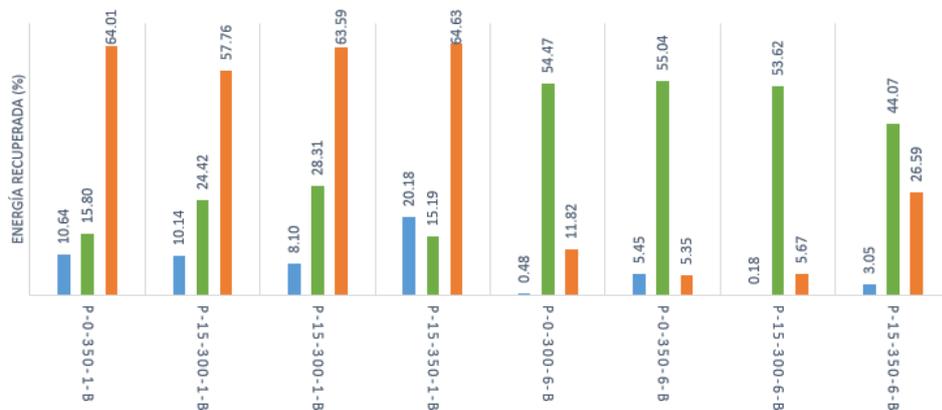


Figura 10.6: Energía Recuperada en los productos de pino usando solución de $KHCO_3$ 1 M como medio.

Al igual que para el caso de la madera de eucalipto, el uso de ambos catalizadores decrece la recuperación de energía en el hydrochar al disminuir su rendimiento.

El uso de los catalizadores y el uso de relación solución:biomasa 6:1 disminuye la fracción de metano y otros hidrocarburos livianos en la fase gaseosa

por lo que la recuperación de energía en esta fase disminuye al trabajar en esta relación. En el caso de los ensayos realizados con K_2CO_3 la masa de gas producido también decrece al aumentar la relación solución:biomasa.

Para el caso del eucalipto se realizó el ensayo E-15-350-6-C (maximo rendimiento de biocrudo) midiendo la corriente consumida y se obtuvo un consumo total de 4556 kJ, esta energía incluye la utilizada por el agitador durante el calentamiento, el tiempo de retención y el enfriamiento. También incluye la energía consumida por la válvula solenoide durante el enfriamiento.

La energía total obtenida de los productos de esta reacción (gas, biocrudo e hydrochar) se encuentra desglosada en la Tabla 10.1 teniendo un total de energía recuperada de 223 kJ utilizando 15 g de madera, en este caso la energía contenida en los compuestos orgánicos solubles en agua no fue considerada debido a que no fueron separadas del agua y su rendimiento y composición elemental no fue determinada en este trabajo. Para que el proceso fuera autosustentable sería necesario producir 20 veces más energía para cubrir los gastos energéticos del proceso de LHT.

Tabla 10.1: Energía recuperada en los productos de la LHT de eucalipto, ensayo E-15-350-6-C.

Producto	PCI (kJ kg^{-1})	Rendimiento másico (%)	Energía recuperada (kJ)
Gas	11.81	13.04	23.10
Biocrudo	28.06	35.74	150.43
Hydrochar	33.09	10.05	49.88
Total			223.41

Considerando que la energía consumida por el sistema de reacción permaneciera constante al igual que los rendimientos y PCI de los productos sería necesario el uso de 306 g de madera para lograr un proceso autosuficiente.

Si se considera solamente la energía consumida durante el tiempo de retención, sin la energía consumida durante el calentamiento y enfriamiento del reactor, el consumo total de energía es de 573 kJ, por lo que la energía necesaria para que el proceso fuera autosuficiente se podría suministrar con 38.5 g de biomasa, considerando que el consumo energético del proceso fuera constante, al igual que los rendimientos de los productos y su PCI y asumiendo como se indico en el apartado 3.3.2 que el proceso es parcialmente endotérmico y parcialmente exotérmico [39]. Este análisis energético es más próximo a lo que se pudiera obtener en un proceso de LHT continuo.

En el caso del pino el ensayo seleccionado para el balance energético fue el P-15-300-6-B. En este caso al realizar la reacción a 300 °C el consumo energético fue menor requiriendo 3933 kJ para realizar el proceso, de los cuales 520 kJ son utilizados para mantener la temperatura y agitación durante el tiempo de retención.

La energía recuperada de los productos se muestra en la Tabla 10.2; la recuperación total es de 154 kJ por lo que sería necesario recuperar 25.5 veces más energía para que el proceso fuera autosuficiente.

Tabla 10.2: Energía recuperada en los productos de la LHT de pino, ensayo P-15-300-6-C.

Producto	PCI (kJ kg ⁻¹)	Rendimiento (%)	Energía recuperada (kJ)
Gas	0.14	22.73	0.47
Biocrudo	28.47	32.6	139.21
Hydrochar	26.62	3.69	14.7
Total			154.38

En este caso, si se considera que la energía consumida permanece constante y los rendimientos y PCI de los productos también, sería necesario el uso de 382 g de madera de pino para lograr un proceso autosuficiente energéticamente.

Por otro lado, si solamente se contempla la energía utilizada durante el tiempo de retención sería necesario producir 2.6 veces más energía en los productos para que el proceso fuera autosuficiente energéticamente, esto se lograría con 38.5 g de madera, bajo los supuestos antes mencionados.

De estos balances se concluye que la implementación de reactores en continuo e intercambio de calor de la corriente de salida y de entrada mejorarían considerablemente la viabilidad energética del proceso, ya que la mayor parte de la energía es utilizada para llevar el sistema de reacción y los reactivos a la temperatura de reacción. De hecho se presume que los procesos de LHT pueden ser energéticamente autosuficientes [104].

Capítulo 11

Conclusiones y Perspectivas Futuras

En el marco de este trabajo se instaló y se puso a punto un reactor Parr 4574 para realizar los procesos de LHT y se desarrolló el protocolo de trabajo para este equipo.

En este proyecto se realizaron 24 reacciones con cada biomasa variando las condiciones del proceso, lo que permitió estudiar el efecto que la temperatura, el tiempo de residencia, la relación solución:biomasa y el uso de K_2CO_3 y $KHCO_3$ como catalizadores tienen sobre el rendimiento de cada uno de los productos de la LHT.

Con la finalidad de cuantificar los rendimientos de los diferentes productos y caracterizarlos se desarrolló y se puso a punto un protocolo de separación, el cual permitió obtener directamente el rendimiento del gas, del biocrudo y del sólido de forma sistemática, y en forma indirecta el rendimiento de los orgánicos solubles y volátiles producidos.

Con los resultados obtenidos se determinó que los parámetros de reacción influyen en la distribución de productos, siendo los de mayor influencia la relación solución:biomasa a la cual se trabaja y el uso de los catalizadores, como puede constatarse en la Figura 11.1.

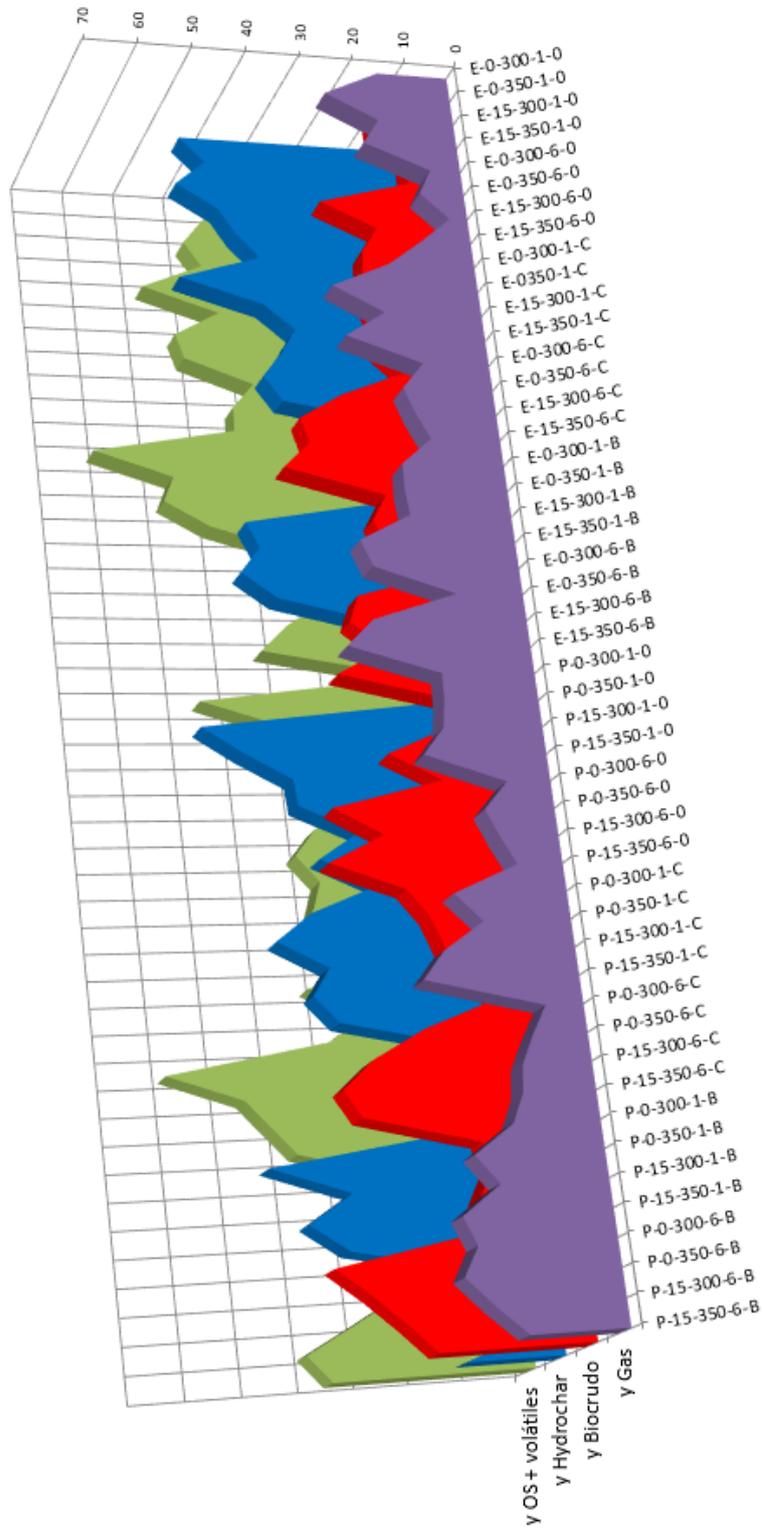


Figura 11.1: Rendimiento de los productos obtenidos utilizando ambas biomásas.
 [Rendimiento de los productos obtenidos utilizando ambas biomásas.]

Por un lado, la variación de la relación solución:biomasa afecta las rutas de reacción por las cuales se transforma la biomasa. Al trabajar con relación 1:1 los procesos de gasificación y carbonización son preponderantes debido a que hay deficiencia de agua en el medio provocando que la hidrólisis sea ineficiente.

Al aumentar la relación solución:biomasa la LHT se favorece obteniendo un rendimiento mayor de biocrudo y la gasificación se mitiga, es por esto que la composición de la fase gaseosa cambia, produciendo un gas con menor contenido de hidrógeno, metano y otros hidrocarburos.

La producción másica del gas decrece al trabajar a alta relación solución:biomasa en los ensayos realizados con agua o solución de K_2CO_3 1 M debido a que se mitiga la gasificación de la biomasa. Sin embargo, al trabajar con solución de $KHCO_3$ 1 M la masa de gas aumenta debido a un incremento en la masa de CO_2 que se produce en el sistema $KHCO_3$ - agua.

Por otro lado, el uso de ambas sales catalíticas favorecen el rendimiento del biocrudo, muy especialmente en el caso del eucalipto, lo que se explica por su papel fundamental en la estabilización de los productos intermedios de los carbohidratos (celulosa y hemicelulosa). Por otro lado, mitigan la producción del hydrochar ya que facilitan la degradación de la lignina y previenen la condensación y repolimerización de los intermediarios antes mencionados.

Sin embargo ambas sales estudiadas sufren proceso de transformación similares al estar en un ambiente con alto contenido de agua. En el caso del $KHCO_3$ este comienza por descomponerse parcialmente y para formar K_2CO_3 , agua y CO_2 , este último aumenta la presión parcial del CO_2 en la fase gaseosa. Posteriormente el K_2CO_3 al estar en un ambiente rico en agua y CO_2 produce hidratos de K_2CO_3 y $KHCO_3$ según las Ecuaciones 8.17-8.19. Es por lo anterior que en la cenizas del hydrochar producido tanto con K_2CO_3 como con $KHCO_3$ se encontró una mezcla de $K_4H_2(CO_3)_3$ * $1.5H_2O$, $K_2CO_3(H_2O)_{1.5}$, K_2CO_3 y $KHCO_3$.

Se comprobó que tanto el $KHCO_3$ como el K_2CO_3 no son estables en las condiciones de reacción. Ambas sales se encuentran en equilibrio formando carbonatos hidratados, bicarbonato y CO_2 . Además se detectó que el $KHCO_3$ no es estable a las condiciones de reacción desintegrándose en K_2CO_3 , CO_2 y agua.

Esto se confirma en el aumento de la fracción de CO_2 en el gas y la disminución de la fracción de cenizas en el hydrochar producido utilizando $KHCO_3$ en relación a la obtenida en el hydrochar producido con K_2CO_3 .

El efecto de la temperatura y el tiempo de retención afectan en menor medida al rendimiento de productos. Al trabajar a relación solución:biomasa 1:1 la temperatura favorece la producción de la fase gaseosa en menor medida, esto se debe a que aumenta los procesos de gasificación. Lo anterior no ocurre al trabajar a 6:1 ya que en esta relación dichos procesos se mitigan por la presencia del agua y se favorece la hidrólisis de los carbohidratos.

La diferencia del tiempo de retención utilizada en este estudio es poco significativa frente al tiempo de calentamiento y enfriamiento del reactor. Esto podría contribuir a que este parámetro tenga poco efecto en la distribución de productos.

El mejor rendimiento del biocrudo, que es el producto de mayor interés en este trabajo, se produjo para el caso del eucalipto en el ensayo E-15-350-6-C (35.7%) y para el caso del pino en el ensayo P-0-300-6-B (42.9%). Estos resultados refuerzan la conclusión de que los mejores rendimientos de biocrudo se obtienen con una relación alta agua:biomasa y con el agregado de sales a la solución acuosa.

El PCI tanto de los hydrochar como de los biocrudos es mayor que el PCI de la materia de partida, principalmente debido a la reducción del contenido de oxígeno en el material. El PCI del eucalipto seco es de 18.8 MJ kg^{-1} en tanto que el PCI promedio del biocrudo obtenido de esta biomasa es de 25.6 MJ kg^{-1} y el del hydrochar de 27.2 MJ kg^{-1} . Para el caso del pino, el PCI de la biomasa seca es 17.3 MJ kg^{-1} , el del biocrudo es de 26.1 MJ kg^{-1} y el del hydrochar 27.4 MJ kg^{-1} .

Las relaciones H/C y O/C de los biocrudos se encuentran en el rango correspondiente a los biocrudos producidos en otros trabajos y son similares a los de la turba o del lignito. Aunque algunos biocrudos tuvieron una relación H/C cercana a la de los combustibles fósiles líquidos, su relación O/C aún es mayor. En tanto que la relación O/C y H/C de los hydrochar es comparable al la del lignito y al carbón vegetal.

Mediante estos resultados se puede concluir que la hipótesis 1 es correcta ya que varios de los parámetros de reacción afectan en gran medida a la distribución de los productos, especialmente la relación solución:biomasa y el uso de catalizadores teniendo una interrelación entre ellos.

La hipótesis 2 y 3 son correctas ya que ambas sales presentan efectos catalíticos aumentando el rendimiento del biocrudo, especialmente en el caso del eucalipto y mitigando el rendimiento del hydrochar, especialmente al trabajar a alta relación solución:biomasa.

En términos generales se puede concluir que la LHT es un proceso adecuado para la producción de biocombustibles gaseosos, líquidos (biocrudo) y sólidos (hydrochar) a partir de madera de eucalipto y de pino, en donde los parámetros de reacción influyen en los rendimientos de los productos y sus propiedades fisicoquímicas.

Aunque la LHT sea un proceso adecuado para la producción de biocombustibles a partir de materiales lignocelulósicos, a escala laboratorio y con un reactor batch no es energéticamente factible, por lo que es necesario su estudio en reactores continuos con intercambiadores de calor entre la corriente de entrada y de salida que permitan paliar el consumo de energía requerido por el sistema por unidad de producto obtenido.

Otro parámetro que sería adecuado estudiar con mayor profundidad es la relación solución:biomasa ya que es un parámetro de alto impacto en la distribución de productos y su optimización en un rango más amplio puede ser fundamental para maximizar el rendimiento de biocrudo.

En este estudio no fue posible realizar la caracterización del biocrudo en cuanto a su composición, lo cual es necesario para conocer el efecto de las condiciones de reacción en la distribución de las sustancias que componen el biocrudo, así como la influencia de la relación celulosa/hemicelulosa/ lignina de la biomasa de partida en los componentes del biocrudo. Esto es fundamental para proponer mecanismos de reacción y maximizar la producción de moléculas deseadas.

Finalmente sería necesario estudiar los procesos de upgrading que mejoren las características del biocrudo, por ejemplo disminuyendo la viscosidad y el contenido de oxígeno para hacerlos más compatibles con los hidrocarburos fósiles y facilitando la incorporación del biocrudo al mercado.

Parte III

Anexo I. Protocolo para ensayos de LHT

El procedimiento para realizar cada ensayo fue el siguiente:

1. Colocar el cilindro del reactor en la prensa utilizando las muescas planas que este tiene en la base del cilindro
2. Colocar la junta tórica previamente lubricada en la ranura del cabezal del reactor. Para lubricar esta junta es necesario usar lubricantes a base de siliconas que sean estables a alta temperatura
3. Pesar la madera a utilizar y colocarla dentro del reactor
4. Pesar la solución, ya sea agua, K_2CO_3 1 M o $KHCO_3$ 1 M y colocarla dentro del reactor
5. Colocar el cabezal del reactor sobre el cilindro de este
6. Cerrar el reactor utilizando la llave de torque, apretar los pernos en forma de cruz aumentando gradualmente el torque. Iniciar el torque con 15 ft-lb y una vez apretados todos los pernos hacer aumentos de 10 ft-lb hasta los 35 ft-lb.
7. Utilizar la grúa para transportar el reactor hasta el montaje
8. Conectar el agitador al motor de agitación
9. Conectar la salida de la válvula de escape y el disco de ruptura
10. Conectar los cables (sensor de presión, controlador de temperatura y sensor de temperaturas) al controlador
11. Asegurarse que la válvula de recolección de líquido y gas estén cerradas, así como la válvula de liberación
12. Verificar que los tubos de agua de enfriamiento estén conectados adecuadamente (agitador y sensor de presión)
13. Conectar el tubo de agua de la válvula solenoide al tubo U de enfriamiento al interior del reactor y abrir el paso de agua general y válvula de la solenoide
14. Subir el horno al reactor
15. Purgar el reactor con nitrógeno por 5 min para generar una atmósfera inerte dentro del reactor
16. Ajustar en el controlador la temperatura y agitación deseada

Una vez que el sistema de reacción alcanzó la temperatura deseada controlar el tiempo de retención. Transcurrido el tiempo deseado, la temperatura ajustar en el controlador a 30 °C con la finalidad de enfriar el reactor activando así la válvula solenoide que permite el paso de agua y retirar el horno del reactor para facilitar el enfriamiento.

Parte IV

Anexo II. Comparación de poder calorífico inferior

Tabla 11.1: Comparación de los poderes caloríficos inferiores obtenidos mediante la fórmula de Dulong modificada y mediante calorímetro.

Fase	Ensayo	PCI por fórmula (bs; MJ kg ⁻¹)	PCI por bomba (bs; MJ kg ⁻¹)	Diferencia de PCI (MJ kg ⁻¹)
-	Eucalipto	18.79	20.52	1.73
-	Pino	17.31	18.34	1.03
Biocrudo	E-0-300-1-0	23.27	21.43	-1.84
Biocrudo	E-15-300-6-0	25.03	26.41	1.38
Biocrudo	E-0-300-1-C	26.05	25.06	-0.99
Biocrudo	E-15-300-6-C	27.98	26.36	-1.62
Biocrudo	E-15-350-6-C	28.06	25.81	-2.25
Hydrochar	P-0-300-1-0	24.12	25.6	1.24
Hydrochar	E-15-350-1-0	28.72	29.19	0.47
Hydrochar	E-150-300-1-C	26.99	27.76	0.77
Hydrochar	E-15-350-1-C	32.53	31.97	-0.56

Parte V

Anexo III. Resultados del Eucalipto

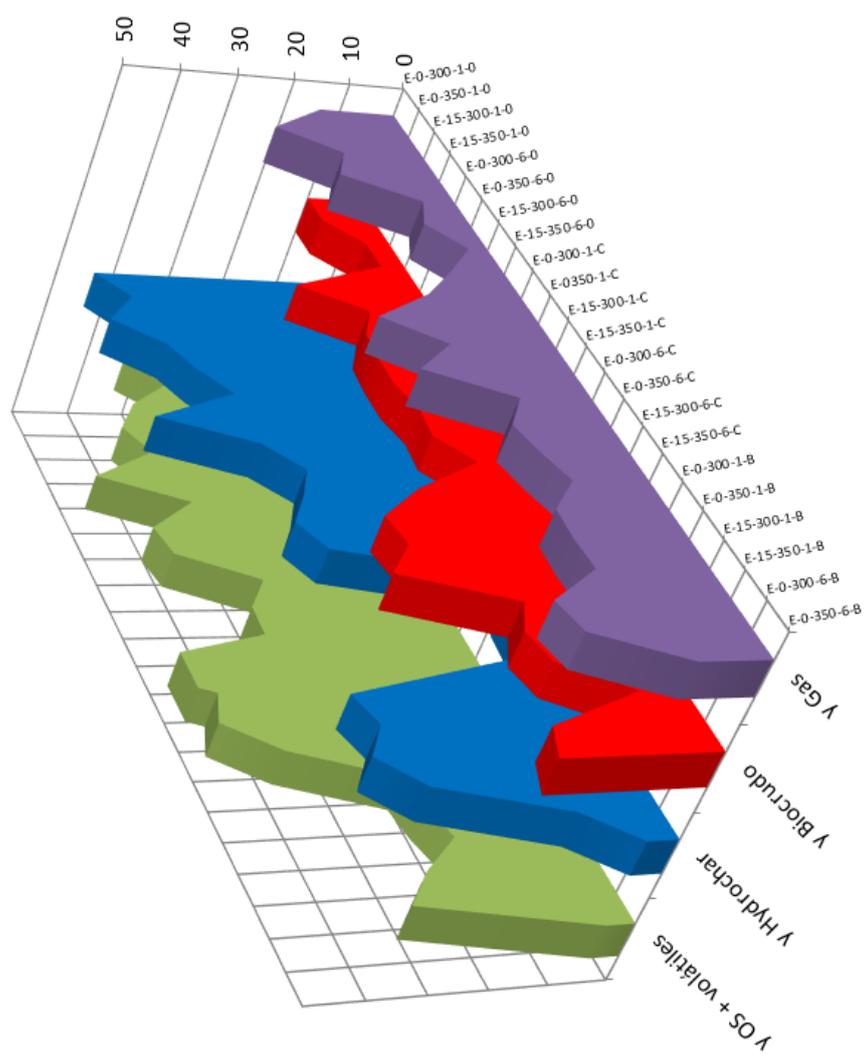


Figura 11.2: Rendimiento de los productos obtenidos utilizando eucalipto como biomasa.
 [Rendimiento de los productos obtenidos utilizando eucalipto como biomasa.]

Tabla 11.2: Rendimientos de las LHT con Eucalipto.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Relación mástica Solución:Biomasa	Medio	Gas (% bs)	Biocrudo (% bh)	Hydrochar (% bs)	Orgánicos solubles + Volátiles (% por diferencia)
0	300	1	Agua	13.58	10.03	43.38	33.01
0	350	1	Agua	24.24	9.91	38.94	26.91
15	300	1	Agua	14.59	4.46	45.02	35.96
15	350	1	Agua	18.02	4.42	37.37	40.19
0	300	6	Agua	5.87	22.42	34.59	37.12
0	350	6	Agua	8.54	12.00	30.28	49.18
15	300	6	Agua	3.43	15.42	46.36	34.79
15	350	6	Agua	9.52	15.95	30.66	43.87
0	300	1	K ₂ CO ₃	16.29	15.95	25.20	42.56
0	350	1	K ₂ CO ₃	27.64	14.35	28.40	29.61
15	300	1	K ₂ CO ₃	18.43	15.00	32.46	34.11
15	350	1	K ₂ CO ₃	26.34	9.96	29.28	34.42
0	300	6	K ₂ CO ₃	12.52	22.97	2.58	61.93
0	350	6	K ₂ CO ₃	16.91	31.54	4.3	31.54
15	300	6	K ₂ CO ₃	15.28	30.37	4.82	49.53
15	350	6	K ₂ CO ₃	13.04	35.74	10.05	41.17
0	300	1	KHCO ₃	19.00	17.26	39.2	24.54
0	350	1	KHCO ₃	19.27	20.26	37.07	23.4
15	300	1	KHCO ₃	18.89	18.48	41.20	21.43
15	350	1	KHCO ₃	28.74	7.55	34.81	28.90
*15	350	1	KHCO ₃	28.61	5.96	32.68	32.75
0	300	6	KHCO ₃	26.93	25.06	13.79	34.22
0	350	6	KHCO ₃	12.39	27.12	5.48	5.01
15	300	6	KHCO ₃	28.1	21.13	3.84	46.93
15	350	6	KHCO ₃	33.47	30.56	4.53	31.44

* Réplica

* No fue posible cuantificar los hidrocarburos de la fase gaseosa ya que el detector FID del cromatógrafo de gases no estaba en funcionamiento. Sin embargo, se decidió no repetir dichos ensayos ya que esta fracción representa menos del 10% del total de los productos gaseosos.

Tabla 11.3: Volumen y masa de gases obtenidos en los ensayos de Eucalipto.

Ensayo	Volumen (l)	Masa (g)	CO (g)	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)
E-0-300-1-0	1.190	2.051	0.799	0.202	1.022	0.028
E-0-350-1-0	4.046	3.646	1.162	0.548	1.833	0.103
E-15-300-1-0	2.045	2.194	0.848	0.176	1.137	0.034
E-15-350-1-0	2.815	2.705	0.781	0.320	1.533	0.070
E-0-300-6-0*	0.590	0.886	0.140	0.000	0.742	0.004
E-0-350-6-0*	0.925	1.287	0.252	0.025	1.002	0.008
E-15-300-6-0	0.655	0.517	0.306	0.054	0.151	0.007
E-15-350-6-0	1.340	1.435	0.237	0.010	1.149	0.040
E-0-300-1-C	2.555	2.446	0.953	0.355	1.086	0.052
E-0350-1-C	5.040	4.148	0.957	0.542	2.473	0.177
E-15-300-1-C	3.075	2.764	0.622	0.303	1.738	0.101
E-15-350-1-C	4.725	3.974	0.695	0.588	2.525	0.167
E-0-300-6-C	1.210	1.876	0.096	0.015	1.756	0.009
E-0-350-6-C	2.269	1.560	0.059	0.030	1.356	0.115
E-15-300-6-C*	1.960	2.293	0.099	0.038	2.106	0.050
E-15-350-6-C	3.315	1.954	0.043	0.049	1.673	0.188
E-0-300-1-B	2.770	3.416	0.863	0.452	2.090	0.012
E-0-350-1-B	2.810	2.889	0.900	0.285	1.650	0.055
E-15-300-1-B	2.690	2.842	0.802	0.263	1.723	0.053
E-15-350-1-B	5.105	4.327	0.688	0.567	2.883	0.189
E-0-300-6-B	2.585	4.043	0.618	0.000	3.417	0.009
E-0-350-6-B	1.640	1.861	0.336	0.011	1.474	0.040
E-15-300-6-B	2.945	4.223	0.970	0.012	3.221	0.020
E-15-350-6-B	3.760	5.021	0.904	0.124	3.948	0.044

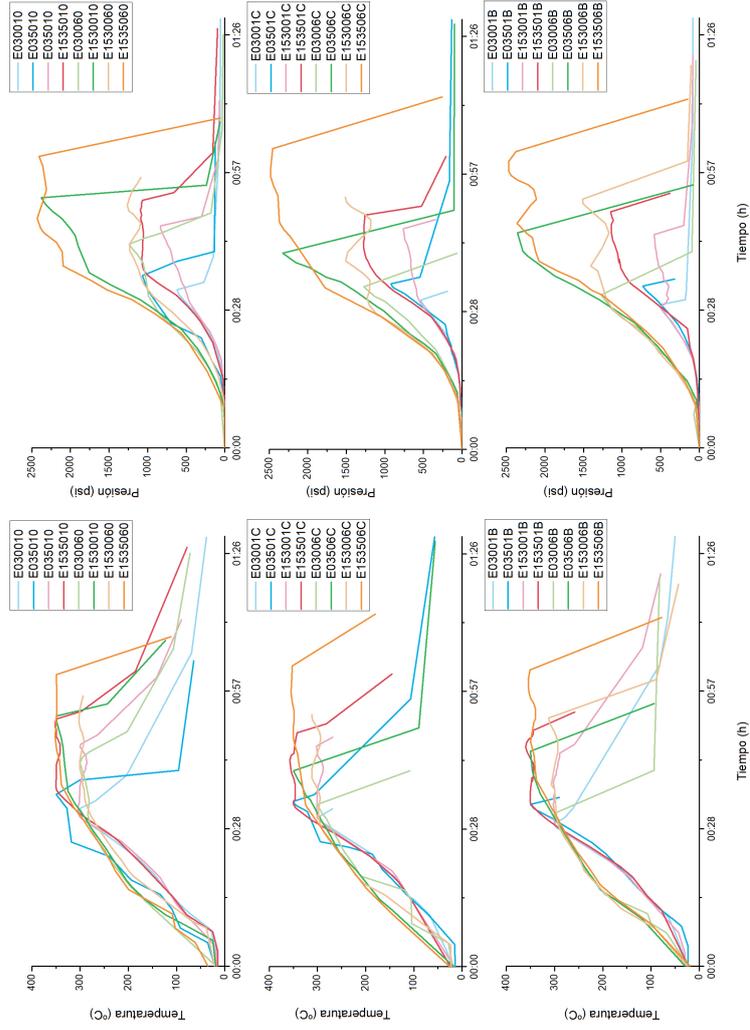


Figura 11.3: Perfiles de temperatura y presión obtenidos durante la LHT de eucalipto.
 [Perfiles de temperatura y presión obtenidos durante la LHT de eucalipto.]

Parte VI

Anexo IV. Resultados del Pino

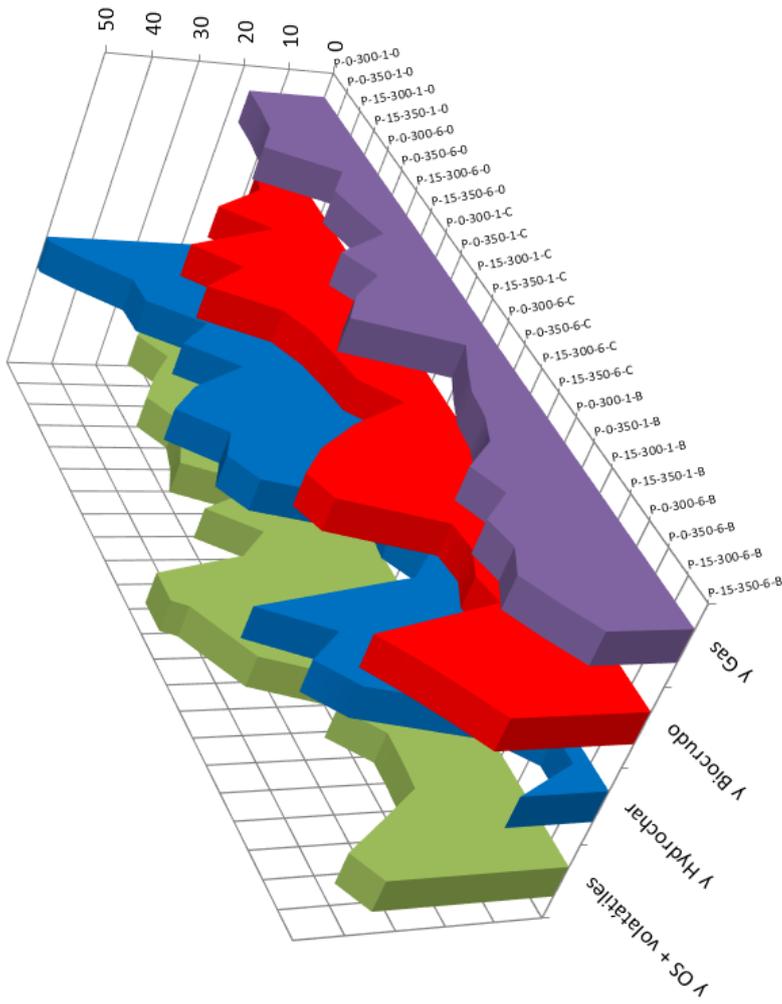


Figura 11.4: Rendimiento de los productos obtenidos utilizando pino como biomasa.
 [Rendimiento de los productos obtenidos utilizando pino como biomasa.]

Tabla 11.4: Rendimientos de los productos de LHT con Pino.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Relación mástica Solución:Biomasa	Medio	Gas (% bs)	Biocrudo (% bh)	Hydrochar (% bs)	Orgánicos solubles + Volátiles (% por diferencia)
0	300	1	Agua	17.06	8.99	51.8	22.15
0	350	1	Agua	17.3	11.19	44.6	26.91
15	300	1	Agua	18.12	23.21	36.07	22.60
15	350	1	Agua	22.34	13.79	35.74	28.13
0	300	6	Agua	8.02	34.52	25.01	32.46
0	350	6	Agua	12.72	25.86	33.01	28.41
15	300	6	Agua	10.66	36.48	22.74	30.12
15	350	6	Agua	8.25	23.1	35.75	32.90
0	300	1	K ₂ CO ₃	20.36	19.5	42.59	17.55
0	350	1	K ₂ CO ₃	15.73	17.76	33.57	32.94
15	300	1	K ₂ CO ₃	23.40	16.49	37.09	23.02
15	350	1	K ₂ CO ₃	27.7	9.19	32.91	30.20
0	300	6	K ₂ CO ₃	6.82	23.12	9.65	60.41
0	350	6	K ₂ CO ₃	9.79	32.78	10.59	46.84
15	300	6	K ₂ CO ₃	12.32	38.87	6.14	42.67
15	350	6	K ₂ CO ₃	13.03	35.97	12.57	38.43
0	300	1	KHCO ₃	15.41	15.58	48.50	20.51
0	350	1	KHCO ₃	22.9	14.7	34.42	27.98
15	300	1	KHCO ₃	19.06	17.47	42.67	20.80
15	350	1	KHCO ₃	26.31	15.85	35.85	20.99
0	300	6	KHCO ₃	24.35	43.90	11.25	21.50
0	350	6	KHCO ₃	27.34	37.91	3.64	31.11
15	300	6	KHCO ₃	22.73	32.60	3.69	40.98
15	350	6	KHCO ₃	17.46	27.76	17.98	36.80

Tabla 11.5: Volumen y masa de gases obtenidos en los ensayos de Pino.

Ensayo	Volumen (l)	Masa (g)	CO (g)	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	H (g)
P-0-300-1-0	2.070	2.566	1.001	0.252	1.307	0.005
P-0-350-1-0	2.770	2.596	0.960	0.333	1.238	0.065
P-15-300-1-0	2.635	5.721	1.070	0.307	1.299	0.044
P-15-350-1-0	3.450	3.354	1.197	0.451	1.633	0.072
P-0-300-6-0	0.895	1.199	0.148	0.000	1.037	0.014
P-0-350-6-0	1.440	1.902	0.341	0.032	1.509	0.020
P-15-300-6-0	1.190	1.601	0.215	0.000	1.368	0.019
P-15-350-6-0	0.980	1.244	0.242	0.041	0.947	0.014
P-0-300-1-C	3.335	3.057	0.885	0.351	1.727	0.094
P-0-350-1-C	2.640	2.361	0.624	0.317	1.341	0.079
P-15-300-1-C	3.760	3.511	0.828	0.396	2.180	0.107
P-15-350-1-C	4.945	4.156	0.595	0.726	2.628	0.207
P-0-300-6-C	0.760	1.024	0.061	0.010	0.940	0.013
P-0-350-6-C	2.365	1.470	0.063	0.037	1.243	0.127
P-15-300-6-C	1.680	1.849	0.137	0.022	1.641	0.049
P-15-350-6-C	3.375	1.956	0.062	0.058	1.642	0.194
P-0-300-1-B	2.545	2.326	0.631	0.296	1.329	0.071
P-0-350-1-B	3.900	3.434	0.839	0.432	2.044	0.118
P-15-300-1-B	3.195	2.858	0.641	0.293	1.829	0.096
P-15-350-1-B	4.950	3.951	0.631	0.602	2.532	0.185
P-0-300-6-B	2.400	3.656	0.000	0.000	3.628	0.028
P-0-350-6-B	3.240	4.101	0.622	0.042	3.378	0.058
P-15-300-6-B	2.020	3.409	0.000	0.000	3.402	0.008
P-15-350-6-B	2.395	2.626	0.208	0.032	2.317	0.069

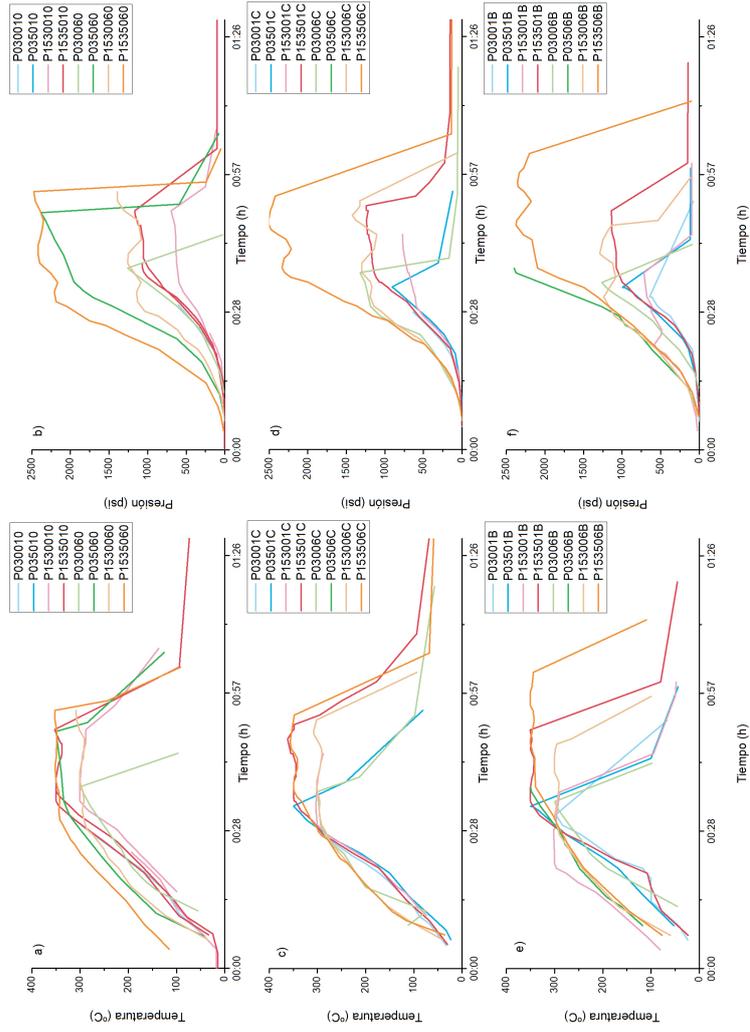


Figura 11.5: Perfiles de temperatura y presión obtenidos durante la LHT de pino.
[Perfiles de temperatura y presión obtenidos durante la LHT de pino.]

Parte VII

Anexo V. Publicaciones y Congresos durante el Doctorado

Publicación

- Biofuels production by Hydrothermal Liquefaction of Eucalyptus: Influence of reaction conditions and catalyst. C. Reyes Plascencia, N. Tancredi. Abstract book 10 th World Congress of Chemical Engineering. 2018.
- Hydrothermal liquefaction of Eucalyptus: Effect of reaction conditions on product distribution. C. Reyes Plascencia, J.Bussi, N. Tancredi. Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications. 2016.

En redacción

- C. Reyes Plascencia, N. Tancredi, Hydrothermal liquefaction of woody biomass: Influence of rection condition over product distribution.

Presentación oral como ponente

- Licuefacción Hidrotérmica: un proceso para la producción de biocombustibles a partir de residuos lignocelulósicos. C. Reyes Plascencia, N. Tancredi. Tendencias de la Bioenergía en México. 2018, Guadalajara.
- Biofuels production by Hydrothermal Liquefaction of Eucalyptus: Influence of reaction conditions and catalyst. C. Reyes Plascencia, N. Tancredi. 10th World Congress of Chemical Engineering. 2017, Barcelona.
- Producción de biocombustibles mediante Licuefacción Hidrotérmica de Pino. C. Reyes Plascencia, N. Tancredi. Encuentro Nacional de Química 5. 2017, Montevideo.
- Hydrothermal Liquefaction of Eucalyptus: Effect of Reaction Conditions on Product Distribution. C. Reyes Plascencia, N. Tancredi. 2nd International Congress and Expo on Biofuels and Bioenergy. 2016, Sao Paulo.
- Maximization of Biocrude Yield by Hydrothermal Liquefaction of Eucalyptus Wood. C. Reyes Plascencia, N. Tancredi. I and S 2016 International Workshop on Insights and Strategies Towards a Bio-Based

Economy. 2016, Montevideo.

- Licuefacción Hidrotérmica de residuos forestales: Influencia de los parámetros de reacción en el rendimiento de productos. C. Reyes Plascencia, N. Tancredi. XXIV Jornadas de Jóvenes Investigadores (AUGM). 2016, Sao Pedro.

Presentación de póster como ponente

- Hydrothermal Liquefaction a pathway to produce woody biomass bio-fuels. C. Reyes Plascencia, N. Tancredi. CAETS 2018. 2018, Montevideo.
- Licuefacción Hidrotérmica de madera de pino utilizando como catalizador K_2CO_3 . C. Reyes Plascencia, N. Tancredi. ENAQUI 4. 2015, Montevideo.

Bibliografía

- [1] A. R.K. Gollakota, Nanda Kishore, and Sai Gu. A review on hydrot-hermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(June 2017):1378–1392, 2018.
- [2] Carlos Faroppa. *Evaluación de la disponibilidad de residuos o subprod-uctos de biomasa a nivel nacional*. Montevideo, Uruguay, 2010.
- [3] U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2018. Technical report, 2018.
- [4] EIA. International Energy Outlook 2017 Overview. Technical report, 2017.
- [5] International Energy Agency. Climate change. pages 2018–03–14.
- [6] J. Domac. Bioenergía y generación de empleo. *FAO*. <http://www.fao.org/docrep/005/y4450s/Y4450S05.htm>, pages 2018–06–04.
- [7] FAO. Energy Definitions, 2004.
- [8] Mingxin Guo, Weiping Song, and Jeremy Buhain. Bioenergy and bio-fuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42:712–725, feb 2015.
- [9] Ashok Padey, Thallada Bhaskar, Michael Stöcker, Rajeev Sukumaran, Ashok Pandey, Thallada Bhaskar, Michael Stöcker, Rajeev Sukuma-ran, Ashok Padey, Thallada Bhaskar, Michael Stöcker, and Rajeev Sukumaran. *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Bio-mass*. Elsevier, Trivandrum, India, 1 edition, 2015.
- [10] Ayhan Demirbas. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88(1):17–28, jan 2011.
- [11] Thallada Bhaskar and Ashok Pandey. Introduction. In *Recent Advan-ces in Thermochemical Conversion of Biomass*, chapter 1, pages 3–30. 2015.

- [12] Prabir Basu. Introduction. In *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, chapter 1, pages 1–27. Elsevier, San Diego, USA, second edition, 2013.
- [13] Christensen Sigaar. *Hydrothermal liquefaction of waste biomass*. Tesis de doctorado, Aarhus University, 2014.
- [14] Héctor A. Ruiz, Mette Hedegaard Thomsen, and Heather L. Trajano. *Hydrothermal Processing in Biorefineries*. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [15] Jürgen Warnatz, Ulrich Maas, and Robert W. Dibble. *Combustion*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [16] Henning Struchtrup. Combustion. In *Thermodynamics and Energy Conversion*, volume 2, chapter 25, pages 541–561. Londres, 2014.
- [17] T Nussbaumer and J. E. Hustad. Overview of Biomass Combustion. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, pages 1229–1243. Springer Netherlands, Dordrecht, 1997.
- [18] Leonel Jorge Ribeiro Nunes, Joao Carlos de Oliveira Matias, and Joao Paulo da Silva Catalao. Introduction. In *Torrefaction of Biomass for Energy Applications*, chapter 1, pages 1–43. Elsevier, Londres, Inglaterra, 2018.
- [19] Chao Gai, Yanchuan Guo, Tingting Liu, Nana Peng, and Zhengang Liu. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(5):3363–3372, 2016.
- [20] Jamison Watson, Yuanhui Zhang, Buchun Si, Wan-ting Chen, and Raquel de Souza. Gasification of biowaste: A critical review and outlooks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 83:1–17, mar 2018.
- [21] S K Sansaniwal, M A Rosen, and S K Tyagi. Global challenges in the sustainable development of biomass gasification: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80:23–43, 2017.
- [22] A. V. Bridgwater. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38:68–94, 2012.
- [23] A. V. Bridgwater and G. V.C. Peacocke. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(1):1–73, 2000.
- [24] Raquel Escrivani Guedes, Aderval S. Luna, and Alexandre Rodrigues Torres. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A Review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129(July 2017):134–149, 2017.

- [25] V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, and P. Subramanian. A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1):179–186, 2009.
- [26] Zhongqing Ma, Youyou Yang, Youlong Wu, Jiajia Xu, Hehuan Peng, Xiaohuan Liu, Wenbiao Zhang, and Shurong Wang. In-depth comparison of the physicochemical characteristics of bio-char derived from biomass pseudo components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140:195–204, 2019.
- [27] Shurong Wang, Gongxin Dai, Haiping Yang, and Zhongyang Luo. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62:33–86, sep 2017.
- [28] Yukihiro Matsumura. Hydrothermal Gasification of Biomass. In *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*, chapter 9, pages 251–267. 2015.
- [29] Andrew Peterson, Frédéric Vogel, Russell P. Lachance, Morgan Fröling, Michael J. Antal, Jr., and Jefferson W. Tester. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1:32–65, 2008.
- [30] Andrea Kruse and Nicolaus Dahmen. Water - A magic solvent for biomass conversion. *Journal of Supercritical Fluids*, 96:36–45, 2015.
- [31] Yuanhui Zhang. Hydrothermal Liquefaction to Convert Biomass into Crude Oil. In Hans Blaschek, Thaddeus Ezeji, and Scheffran Jürge, editors, *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts*, chapter 10, pages 201–232. Blackwell, 2010.
- [32] Armando T Quitain, Chan Yi Heng, Susana Yusup, Mitsuru Sasaki, and Yoshimitsu Uemura. Conversion of Biomass to Bio-Oil in Sub- and Supercritical Water. In *Biofuels Krzysztof Biernat*, chapter 21. IntechOpen, 2015.
- [33] Irena Pavlovic, Zeljok Knez, and Mojca Skerget. Hydrothermal Reactions of Agricultural and Food Processing Wastes in Sub- and Supercritical Water: A Review of Fundamentals, Mechanisms, and State of Research. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61:8003–8025, 2013.
- [34] Héctor a. Ruiz, Rosa M. Rodríguez-Jasso, Bruno D. Fernandes, António a. Vicente, and José a. Teixeira. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21:35–51, may 2013.

- [35] Mayank Kumar, Adetoyese Olajire Oyedun, and Amit Kumar. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81:1742–1770, 2018.
- [36] Jinxing Long, Yingwen Li, Xiong Zhang, Luo Tang, Changhua Song, and Furong Wang. Comparative investigation on hydrothermal and alkali catalytic liquefaction of bagasse: Process efficiency and product properties. *Fuel*, 186:685–693, 2016.
- [37] Satoshi Kumagai and Tsuyoshi Hirajima. Effective Utilization of Moso-Bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) with Hot-Compressed Water. In Fangming Jin, editor, *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*, Green Chemistry and Sustainable Technology, chapter 7, pages 155–170. Springer, Berlin, Alemania, 2014.
- [38] Kubilay Tekin, Selhan Karagöz, Sema Bektaş, and Sema Bekta. A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40:673–687, 2014.
- [39] Javaid Akhtar and Nor Aishah Saidina Amin. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3):1615–1624, 2011.
- [40] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, and A. D. Jensen. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407:1–19, 2011.
- [41] Alejandro Castro Castro, Luis Ignacio Rodríguez, and José de Jesús Días. Esquemas de reacción para licuefacción y gasificación hidrotérmica de macromoléculas orgánicas. Una revisión. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 32(125):559–570, 2008.
- [42] Meghan Smith and Harold Keener. Hydrothermal Liquefaction. *Manure Processing Technologies*, pages 1–10, 2011.
- [43] Manoj Kumar Jindal and Mithilesh K. Jha. Hydrothermal liquefaction of wood: A critical review. *Reviews in Chemical Engineering*, 32(4):459–488, 2016.
- [44] Junhui Li, Hui Xia, Qian Wu, Zhonghua Hu, Zhixian Hao, and Zhirong Zhu. Hydrocracking of the crude oil from thermal pyrolysis of municipal wastes over bi-functional Mo–Ni catalyst. *Catalysis Today*, 2015.

- [45] Shuangning Xiu and Abolghasem Shahbazi. Bio-oil production and upgrading research : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7):4406–4414, 2012.
- [46] Andrea Kruse and Nicolaus Dahmen. Hydrothermal biomass conversion: Quo vadis? *The Journal of Supercritical Fluids*, 134:114–123, 2018.
- [47] Steeper Energy. Hydrofraction. <http://steeperenergy.com/hydrofraction>.
- [48] Rudi P. Nielsen, Göran Olofsson, and Erik G. Sjøgaard. CatLiq – High pressure and temperature catalytic conversion of biomass: The CatLiq technology in relation to other thermochemical conversion technologies. *Biomass and Bioenergy*, 39:399–402, 2012.
- [49] SlurryCarb. Enertech. <https://docs.google.com/presentation/d>.
- [50] Gary Peyton Miller. Patent US 2013/0079565 A1, 2013.
- [51] Steen Brummerstedt Iversen. Patent US 2013/0055623 A1, 2013.
- [52] Prabir Basu. Biomass Characteristics. In *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, chapter 3, pages 47–86. Elsevier Inc., 2013.
- [53] S Karagoz, T Bhaskar, a Muto, and Y Sakata. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. *Fuel*, 84(7-8):875–884, may 2005.
- [54] Shimin Kang, Xianglan Li, Juan Fan, and Jie Chang. Hydrothermal conversion of lignin: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27:546–558, 2013.
- [55] S. A. Shafie, K. A. Al-attab, and Z. A. Zainal. Effect of hydrothermal and vapothermal carbonization of wet biomass waste on bound moisture removal and combustion characteristics. *Applied Thermal Engineering*, 139(October 2017):187–195, 2018.
- [56] Dietrich Meier, Donald R. Larimer, and Oskar Faix. Direct liquefaction of different lignocellulosics and their constituents. *Fuel*, 65(7):910–915, jul 1986.
- [57] M. Sevilla and A. B. Fuertes. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 2009.
- [58] Zhe Zhu, Saqib Sohail Toor, Lasse Rosendahl, and Guanyi Chen. Analysis of Product Distribution and Characteristics in Hydrothermal Liquefaction of Barley Straw in Subcritical and Supercritical Water. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(3):737–743, 2014.

- [59] Bo Zhang, Marc von Keitz, and Kenneth Valentas. Thermal effects on hydrothermal biomass liquefaction. *Applied biochemistry and biotechnology*, 147(1-3):143–50, mar 2008.
- [60] Shimin Kang, Xianglan Li, Juan Fan, and Jie Chang. Classified Separation of Lignin Hydrothermal Liquefied Products. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50:11288–11296, 2011.
- [61] Julia Schuler, Hornung Hornung, Andrea Kruse, Nicolaus Dahmen, and Jorg Sauer. Hydrothermal liquefaction of lignin. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 8:96–108, 2017.
- [62] Kristjan Kruusement, Hans Luik, Maurice Waldner, Frédéric Vogel, and Lea Luik. Gasification and liquefaction of solid fuels by hydrothermal conversion methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108:265–273, jul 2014.
- [63] Thallada Bhaskar, Akira Sera, Akinori Muto, and Yusaku Sakata. Hydrothermal upgrading of wood biomass: Influence of the addition of K₂CO₃ and cellulose/lignin ratio. *Fuel*, 87(10-11):2236–2242, aug 2008.
- [64] M. Mosteiro-Romero, F. Vogel, and A. Wokaun. Liquefaction of wood in hot compressed water Part 1 — Experimental results. *Chemical Engineering Science*, 109:111–122, apr 2014.
- [65] Hua-min Liu, Fei-yun Wang, and Yu-Lan Liu. Alkaline pretreatment and hydrothermal liquefaction of cypress for high yield bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108:136–142, jul 2014.
- [66] Umakanta Jena, K. C. Das, and J. R. Kastner. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. *Bioresource Technology*, 102(10):6221–6229, 2011.
- [67] Selhan Karagöz, Thallada Bhaskar, Akinori Muto, and Yusaku Sakata. Hydrothermal upgrading of biomass: effect of K₂CO₃ concentration and biomass/water ratio on products distribution. *Bioresource technology*, 97:90–98, jan 2006.
- [68] Yu Guan, Aixia Pei, and Liejin Guo. Hydrogen production by catalytic gasification of cellulose in supercritical water. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2(2):176–180, 2008.
- [69] Sohail Saqib Sohail Toor, Lasse Rosendahl, and Andreas Rudolf. Hydrothermal liquefaction of biomass : A review of subcritical water technologies. *Energy*, 36(5):2328–2342, 2011.

- [70] Gozde Duman, Koray Akarsu, Alper Yilmazer, Tugba Keskin Gundogdu, Nuri Azbar, and Jale Yanik. Sustainable hydrogen production options from food wastes. *International Journal of Hydrogen Energy*, pages 1–10, 2018.
- [71] Yun Wang, Hui Wang, Hongfei Lin, Ying Zheng, Jianshe Zhao, Andre Pelletier, and Kecheng Li. Effects of solvents and catalysts in liquefaction of pinewood sawdust for the production of bio-oils. *Biomass and Bioenergy*, 59:158–167, dec 2013.
- [72] Selhan Karagöz, Thallada Bhaskar, Akinori Muto, and Yusaku Sakata. Effect of Rb and Cs carbonates for production of phenols from liquefaction of wood biomass. *Fuel*, 83(17-18):2293–2299, dec 2004.
- [73] Selhan Karagöz, Thallada Bhaskar, Akinori Muto, Yusaku Sakata, Toshiyuki Oshiki, and Tamiya Kishimoto. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: Analysis of liquid products. *Chemical Engineering Journal*, 108(1-2):127–137, apr 2005.
- [74] Selhan Karagöz, Thallada Bhaskar, Akinori Muto, and Yusaku Sakata. Catalytic hydrothermal treatment of pine wood biomass: effect of RbOH and CsOH on product distribution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(10):1097–1102, oct 2005.
- [75] Rosario Pou Ferrari. *Forestación en Uruguay*. Plus-ultra, Montevideo, primera edition, 2016.
- [76] Administración Nacional de Usinas y Transmisiones Eléctricas. Composición Energética de Uruguay por Fuente. <http://www.ute.com.uy/SgePublico/ConsComposicionEnergeticaXFuente>, 12/10/2019.
- [77] Gustavo Balmelli. Introducción. In *Mejoramiento genetico, silvicultura y sanidad de Eucalyptus globulus en la región sureste*, chapter 1, pages 1–79. Tacuarembó, Uruguay, 2002.
- [78] Mauricio Erramuspe. Al rescate del Eucalyptus globulus. *Forestal*, pages 16–22, 2016.
- [79] J. Oliver and Ignacio Platero. *Identificación de factores que inciden en la calidad de trozas para debobinado*. Tesis, Universidad de la República, 2015.
- [80] María Graciela Aguayo, Regis Teixeira Mendonça, Paulina Martínez, Jaime Rodríguez, and Miguel Pereira. Din En. *Revista Árvore, Viçosa-MG*, 33(6):1163–1171, 2012.

- [81] Bruno D. Mattos, Tainise V. Lourençon, Darci A. Gatto, Luis Serrano, and Jalel Labidi. Chemical characterization of wood and extractives of fast-growing *Schizolobium parahyba* and *Pinus taeda*. *Wood Material Science and Engineering*, 11(4):209–216, 2014.
- [82] Marta Sevilla, Juan Antonio Maciá-Agulló, and Antonio B. Fuertes. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass and Bioenergy*, 35:3152–3159, 2011.
- [83] Pin Gao, Yiyuan Zhou, Fang Meng, Yihui Zhang, Zhenhong Liu, Wenqi Zhang, and Gang Xue. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, 97:238–245, feb 2016.
- [84] Richa Tungal and Rajesh V. Shende. Hydrothermal liquefaction of pinewood (*Pinus ponderosa*) for H₂, biocrude and bio-oil generation. *Applied Energy*, 134:401–412, dec 2014.
- [85] Conservación de energía en las industrias mecánicas forestales. Aprovechamiento potencial de los residuos de madera para la producción de energía. *FAO* <http://www.fao.org/3/T0269S/T0269S10.htm>, 18-11-2019, 1991.
- [86] Héctor Ricardo Cea Muñoz. *Caracterización de astillas y aserrín para una planta de tableros de partículas en Valdivia*. PhD thesis, Universidad Austral de Chile, 2003.
- [87] Aqsha Aqsha, Nader Mahinpey, Thilakavathi Mani, Feridoun Salak, and Pulikesi Murugan. Study of sawdust pyrolysis and its devolatilisation kinetics. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(6):1451–1457, 2011.
- [88] Sadegh Papari and Kelly Hawboldt. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52(2):1580–1595, dec 2015.
- [89] Asociación Española de Normalización y Certificación. UNE-EN 14918:2011 Biocombustibles sólidos: Determinación del poder calorífico. 2011.
- [90] Sou Hosokai, Koichi Matsuoka, Koji Kuramoto, and Yoshizo Suzuki. Modification of Dulong's formula to estimate heating value of gas, liquid and solid fuels. *Fuel Processing Technology*, 152:399–405, 2016.
- [91] Asociación Española de Normalización y Certificación. EN 14774-3: Biocombustibles sólidos Determinación del contenido de humedad

- Método de secado en estufa Parte 3: Humedad de la muestra para análisis general. 2010.
- [92] Asociación Española de Normalización y Certificación. UNE-EN 14775: Biocombustibles sólidos Método para la determinación del contenido en cenizas. 2010.
- [93] Rafia Younas, Shilai Hao, Liwu Zhang, and Shicheng Zhang. Hydrothermal liquefaction of rice straw with NiO nanocatalyst for bio-oil production. *Renewable Energy*, 113:532–545, 2017.
- [94] Engineering ToolBox. Fuels - Higher and Lower Calorific Values, 2003.
- [95] Andrea Kruse, Andrzej Krupka, Valentin Schwarzkopf, Céline Garmard, and Thomas Henningsen. Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 1. Comparison of Different Feedstocks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(9):3013–3020, 2005.
- [96] Andrea Kruse and Mohamed Faquir. Hydrothermal Biomass Gasification – Effects of Salts , Backmixing , and Their Interaction. *Chem. Eng. Technol.*, 30(6):749–754, 2007.
- [97] Jude A. Onwudili and Paul T. Williams. Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(14):5645–5656, 2009.
- [98] Kwang Sei Lee and Ill Won Kim. New Phase Transition at 155 K and Thermal Stability in KHCO₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 70(12):3581–3584, 2001.
- [99] Aqion. The Closed Carbonate System. <https://www.aqion.de/site/160>, 19-11-2019.
- [100] Hirofumi Kanoh and Hongchao Luo. Alkali-metal-carbonate-based CO₂ Adsorbents. In *Post-combustion Carbon Dioxide Capture Materials*, pages 206–256. 2019.
- [101] Sang Wook Park, Deok Ho Sung, Byoung Sik Choi, Jae Wook Lee, and Hidehiro Kumazawa. Carbonation kinetics of potassium carbonate by carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12(4):522–530, 2006.
- [102] Andrea Kruse, Andrzej Krupka, Valentin Schwarzkopf, Céline Garmard, and Thomas Henningsen. Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 2. Model Compound. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(8):87–96, 2007.

- [103] Gökçen Akgül and Andrea Kruse. Influence of salts on the subcritical water-gas shift reaction. *Journal of Supercritical Fluids*, 66:207–214, 2012.
- [104] Tomoaki Minowa, Teruo Kondo, and Soetrisno T. Sudirjo. Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues. *Biomass and Bioenergy*, 14(5-6):517–524, 1998.