



Tesis Doctoral

**Hidrocarbonización como técnica de
valorización de materiales biomásicos**

Andrés Álvarez Murillo

Departamento de Física Aplicada

2016



TESIS DOCTORAL

**HIDROCARBONIZACIÓN COMO TÉCNICA DE VALORIZACIÓN DE
MATERIALES BIOMÁSICOS.**

ANDRÉS ÁLVAREZ MURILLO

Departamento de Física Aplicada

Conformidad de los directores:

Fdo: Eduardo Sabio Rey

Fdo: Silvia Román Suero

Fdo: Beatriz Ledesma Cano

2016

*“Al memorizar algo aumentamos
el desorden del
Universo”*

Stephen William Hawking

Los genios, vivos, no deberían considerarse menos genios...

Tras finalizar este trabajo, es el momento de añadir un apartado no menos importante que el resto, es el espacio para expresar la gratitud a las partes que han estado, de una forma u otra, tras lo que aquí se recoge. Estos agradecimientos deben ser entendidos desde dos vertientes claramente vinculadas, la científica y la personal, representando ambas un apoyo imprescindible sin el cual, este trabajo no hubiera terminado de igual forma.

En primer lugar, debo agradecer a mis compañeros Juan Félix González, Eduardo Sabio, Silvia Román, Beatriz Ledesma, Antonio Ramiro y Carmen González. Vosotros me habéis permitido crecer en el ámbito no solo profesional, aportándome amplios conocimientos, sino también en lo personal con útiles y sabios consejos.

A mis tutores, verdaderos mentores de este trabajo, habéis sido la guía de este camino sin los cuales esta meta hubiera sido inalcanzable. Dr. Eduardo Sabio Rey, Dra. Silvia Román Suero y Dra. Beatriz Ledesma Cano, durante este recorrido habéis sacado lo mejor de mí, apostasteis desde el principio por este trabajo en el cual habéis trabajado incansablemente. Habéis aportado gran rigor y conocimiento científico, perfectamente equilibrado con la integración y motivación personal. Sois sin duda un referente. Además, al Dr. Juan Félix González González, incansable y ejemplar, me abrió el camino que ahora culmina, sabe sacar lo mejor de cada uno de nosotros con gran cariño. Grandes amigos.

El grupo de investigación GAIRBER en su totalidad merece mi agradecimiento, desde el primer momento en el que comencé como miembro del grupo he podido observar y ser partícipe de la producción científica y de la relación que mantiene con el mundo empresarial. Cabe mencionar con mayor hincapié a Paco, Gonzalo, Belén, Manolo, Alfredo, y a todos los chicos y chicas que han pasado en su etapa de proyecto fin de carrera o máster por el departamento, todos tienen su mínima aportación en este trabajo.

Quiero también mencionar a todos los compañeros del mundo empresarial con los que he tenido el gusto de trabajar. Una experiencia muy enriquecedora y positiva tratar simultáneamente la investigación y su aplicación industrial.

A los compañeros con los que conviví durante mi estancia en Postdam y que sin duda han marcado este trabajo. Comenzaré por la Dra. Judy Libra que incondicionalmente me brindó la oportunidad de aquella aventura tan fructífera y enriquecedora. Siempre estuviste disponible aportando nuevos puntos de vista y apoyando esta investigación, muchas gracias. A Benjamin Wirth, Maja Werner y Laureen Herklotz, qué grandes momentos, no hay palabras para agradecerlos todo lo que hicisteis para que me sintiese como en casa. También al personal de gestión y de laboratorios. Cómo no, Anja Hansen, Yusuf Karatay y Grazielle Grossi, muy buenos momentos compartidos, espero que vengan muchos más.

A mi familia, que desde el principio apostaron por mí, apoyándome siempre en todas las decisiones tomadas. Sergio, la pequeña gran Carmen, Andrés y Carmen, desde la inquietud curiosa, con cuestiones constructivas y siempre viendo el lado positivo, habéis sido de más ayuda de la que seguramente os hayáis dado cuenta. Había una meta, que al final lo vierais. A Cristina, innumerables palabras, fiel compañera, principal pilar en todo momento, la unión hace la fuerza.

Además a los amigos, familiares y colegas, que aun no apareciendo mencionados explícitamente con unas palabras, sabéis que habéis sido soporte, ayuda y en momentos fuente de inspiración. Gracias por los buenos ratos, por generar ambiente constructivo. Al final los objetivos se alcanzan; Por muchos más.

A mi familia

Lista de Abreviaturas

A₀	Factor pre-exponencial de la ecuación cinética
C	Carbono elemental
CCD	Diseño Central Compuesto*
CEL	Celulosa, material precursor
DoE	Diseño de Experimentos*
DTG	Derivada de la curva de termogravimetría
E_a	Energía de activación
EN	Astilla de madera de encina, material precursor
F_{HC}	Fracción de sólido hidrocarbonizado
FTIR	Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier
Gra	Grasa, material precursor, o fracción de lípidos
H	Hidrógeno elemental
HA	Hueso de aceituna triturado, material precursor
HC	Hidrochar, hidrocarbonizado
HEM	Hemicelulosa, material precursor
HHV	Poder calorífico superior*
HTC	Carbonización hidrotérmica*
LHV	Poder calorífico inferior*
k	Constante cinética de reacción. Constante de Arrhenius

LIG	Lignina material precursor
N	Nitrógeno elemental
n	Factor exponencial del modelo cinético de Arrhenius
NMR	Resonancia Magnética Nuclear*
O	Oxígeno elemental
PT	Piel de tomate, material precursor
R	Ratio biomasa/agua o fracción residuo en el modelado de la cinética
RSM	Metodología de superficie de Respuesta*
r	Velocidad de reacción. Modelo de Arrhenius
R_{xy}²	Coefficiente de correlación entre dos variables
S	Azufre elemental
SC	Residuo de la industria de la cerveza, material precursor
SEM	Microscopía electrónica de barrido*
SY	Rendimiento sólido del proceso de hidrocarbonización*
T	Temperatura
t	Tiempo
TG	Termogravimetría
Volát	Compuesto o fracción volátil

*Las abreviaturas provienen de las siglas en inglés

INDICE

1	RESUMEN	1
2	INTRODUCCIÓN.....	9
2.1	El cambio necesario en el paradigma energético.....	11
2.2	Empleo de biomasa con fines energéticos.....	13
2.2.1	Composición de la biomasa.....	14
2.3	Hidrocarbonización de biomasa como proceso termoquímico.....	18
2.3.1	Aplicaciones de los hidrochars.....	25
2.4	Planificación y diseño de experimentos. Modelado matemático	28
2.5	Simulación de los procesos termoquímicos	28
2.6	Objeto y alcance del trabajo.....	31
2.7	Bibliografía.....	35
3	MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	47
3.1	Materiales precursores.....	49
3.1.1	Piel de tomate.....	49
3.1.2	Madera de Encina	50
3.1.3	Hueso de aceituna	50
3.1.4	Subproducto de fabricación de cerveza.....	50
3.1.5	Celulosa, hemicelulosa y lignina	51
3.2	Caracterización y análisis del material de partida y los hidrocarbonizados.....	51
3.2.1	Poder Calorífico.....	51
3.2.2	Análisis Elemental.....	52
3.2.3	Análisis Inmediato.....	53
3.2.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	54
3.2.5	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	54

3.2.6	Análisis Termogravimétrico. (TG/DTG).....	54
3.3	Instalación experimental	55
3.4	Modelado del proceso de hidrocarbonización	55
3.4.1	Procedimiento de procesamiento de datos DoE / RSM	55
3.5	Estudio de simulación de los procesos termoquímicos	57
3.5.1	Estudio de modelado del proceso de degradación térmica mediante termogravimetría	57
3.5.2	Estudio de simulación del proceso de hidrocarbonización	57
3.6	Bibliografía.....	59
4	RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	61
4.1	Materiales precursores. Caracterización	63
4.1.1	Análisis inmediato, elemental y poder calorífico superior	63
4.1.2	Caracterización mediante análisis termogravimétrico. TG/DTG.....	64
4.2	Hidrocarbonización y caracterización de los hidrochars	83
4.2.1	Piel de tomate.....	83
4.2.1.1	Estudio de modelización matemática	83
4.2.1.1.1	Efectos de las variables sobre el rendimiento sólido	86
4.2.1.1.2	Efecto de las variables sobre el poder calorífico superior	91
4.2.1.2	Caracterización química y textural.....	95
4.2.2	Celulosa.....	101
4.2.2.1	Estudio de modelización matemática	101
4.2.2.2	Caracterización química y textural.....	106
4.2.2.2.1	Microscopía SEM.....	106
4.2.2.2.2	Análisis FTIR de la celulosa.....	109
4.3	Estudio de la cinética del proceso de hidrocarbonización.....	110
4.3.1	Simulación del proceso de calentamiento del sistema	110
4.3.1.1	Condiciones de contorno	111

4.3.1.2	Proceso de transferencia de calor.....	112
4.3.2	Simulación de la cinética del proceso de hidrocarbonización.....	117
4.3.2.1	Simulación de la cinética de los constituyentes poliméricos mayoritarios	118
4.3.2.1.1	Simulación de la cinética de hidrocarbonización de celulosa.....	118
4.3.2.1.2	Simulación de la cinética de hidrocarbonización de xilano.....	131
4.3.2.1.3	Simulación de la cinética de hidrocarbonización de lignina	137
4.3.2.1.4	Simulación de la cinética de hidrocarbonización de piel de tomate.....	139
4.3.2.1.5	Simulación de la cinética de hidrocarbonización de madera de encina	147
4.3.2.1.6	Simulación de la cinética de hidrocarbonización del subproducto de la industria cervecera	154
4.3.2.1.7	Simulación de la cinética de hidrocarbonización de hueso de aceituna.....	160
4.3.3	Comentarios de los parámetros cinéticos obtenidos para los diferentes precursores	164
4.4	Bibliografía.....	169
5	CONCLUSIONES	175
6	ANEXO: PUBLICACIONES CIENTÍFICAS	183

Índice de Figuras

Figura 2.2-1. Posible ordenación espacial de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica (Department of Energy Genomic, 1986, Doherty y col, 2011,)	15
Figura 2.2-2. Estructura de la celulosa; a la izquierda, β -glucosa; a la derecha, varias β -glucosa unidas.....	15
Figura 2.2-3. Estructura de la hemicelulosa; -Xylose- β (1,4) – Mannose - β (1,4) – Glucose – alpha(1,3) – Galactose.....	17
Figura 2.2-4. Estructura química de la Lignina	18
Figura 2.3-1. Esquema de las reacciones que tienen lugar durante la HTC de la biomasa.	23
Figura 2.3-2. Posibles usos de los materiales procedentes de residuos y su aplicación de HTC.....	26
Figura 2.3-3. Esquema de la generación de energía y almacenamiento, basados en los usos y aplicaciones de los materiales carbonosos.....	27
Figura 3.4-1. Distribución espacial aplicada para el diseño de experimentos.....	56
Figura 4.1-1. Termograma del material “Piel de tomate”	65
Figura 4.1-2. Termograma del material “Madera de encina”	65
Figura 4.1-3. Termograma del material “Subproducto de la industria cervecera”	66
Figura 4.1-4. Termograma del material “Hueso de Aceituna”	66
Figura 4.1-5. Termograma obtenido para “Celulosa”	71
Figura 4.1-6. Curvas DTG teórica y experimental y r_{ij} de la muestra “Celulosa”	72
Figura 4.1-7. Curvas TG experimental y teórica para el material “Celulosa”	72
Figura 4.1-8. Termograma obtenido para “Hemicelulosa”	74
Figura 4.1-9. Curvas DTG teórica y experimental y r_{ij} de la muestra “Hemicelulosa”	75
Figura 4.1-10. Curvas TG experimental y teórica para el material “Hemicelulosa”	75
Figura 4.1-11. Termograma obtenido para “Lignina”	76
Figura 4.1-12. Curvas DTG teórica y experimental y r_{ij} de la muestra “Lignina”	77

Figura 4.1-13. Curvas TG experimental y teórica para el material “Lignina”	77
Figura 4.1-14. Termograma obtenido para “Grasa”	78
Figura 4.1-15. Curvas DTG teórica y experimental y r_{ij} de la muestra “Grasa”	79
Figura 4.1-16. Curvas TG experimental y teórica para el material “Grasa”	79
Figura 4.1-17. Curvas TG experimental y teórica para el material “Piel de tomate”	81
Figura 4.1-18. Curvas TG experimental y teórica para el material “Madera de encina”	82
Figura 4.1-19. Curvas TG experimental y teórica para el material “Subproducto de la industria cervecera”	82
Figura 4.1-20. Curvas TG experimental y teórica para el material “Hueso de aceituna” ...	83
Figura 4.2-1. Curvas de rendimiento sólido para los hidrocarbonizados de piel de tomate.	88
Figura 4.2-2. Curvas de nivel para el Poder Calorífico Superior (HHV) para los hidrocarbonizados de piel de tomate.	92
Figura 4.2-3. Relación lineal entre el HHV y el SY para tres valores diferentes de ratios biomasa/agua.	94
Figura 4.2-4. Condiciones experimentales para la producción de hidrocarbonizado de piel de tomate con un HHV=30 MJ·kg ⁻¹ (R=10%; t ≤ 10 h).....	95
Figura 4.2-5. Diagrama Van Krevelen para piel de tomate y muestras de hidrocarbonizado	98
Figura 4.2-6. Espectro FTIR de muestras de hidrocarbonizado de piel de tomate	100
Figura 4.2-7. Micrografía SEM de muestras de hidrocarbonizado de piel de tomate	101
Figura 4.2-8 Curva de temperatura en el interior del reactor para una temperatura de proceso de 160 °C.	105
Figura 4.2-9. Microscopías SEM de la muestra 1 (200°C; 0,9 h; 11,7%)	107
Figura 4.2-10. Microscopía SEM de las muestra 6 (230°C; 3,3 h; 4,5%)	107
Figura 4.2-11. Microscopía SEM de la muestra 8 (170°C; 20 h; 15%)	108
Figura 4.2-12. Microscopía SEM de la muestra 10 (200°C; 9,8 h; 11,7%).....	108

Figura 4.2-13. Microscopía SEM de la muestra 12 (230°C; 15 h; 20%).....	109
Figura 4.2-14. Espectros FTIR de hidrochars de celulosa.	110
Figura 4.3-1. Condiciones de contorno del sistema de modelización mediante métodos finitos. Paredes del horno; Aire; Cuerpo metálico del reactor; Interior de teflón; Zona muestra.....	111
Figura 4.3-2. Distribución de temperaturas en la superficie del reactor a los 77 minutos de calentamiento a 115 °C.....	115
Figura 4.3-3. Diferentes mallados del volumen de control. a) 21699 elementos. b) 39879 elementos	115
Figura 4.3-4 Resultados de simulación de Temperaturas. Malla 1. Tiempo de computación: 3 minutos	116
Figura 4.3-5. Resultados de simulación de Temperaturas. Malla 2. Tiempo de computación: 15 minutos	116
Figura 4.3-6. Curvas de temperatura teórica y experimental en el interior del reactor para una temperatura de proceso de 160 °C.....	117
Figura 4.3-7. Curvas teóricas y puntos experimentales de las experiencias de hidrocarbonizado de celulosa.	121
Figura 4.3-8. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de celulosa.....	122
Figura 4.3-9. Curvas de temperatura y masa relativa durante el proceso de hidrocarbonización de celulosa.....	123
Figura 4.3-10. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de celulosa.....	127
Figura 4.3-11. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico H/C para las muestras de hidrocarbonizados de celulosa.	128
Figura 4.3-12. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico O/C para las muestras de hidrocarbonizados de celulosa.	128
Figura 4.3-13. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizado de celulosa.	129

Figura 4.3-14. Valores teóricos calculados para el HHV de cada muestra de hidrocarbonizado de celulosa.....	130
Figura 4.3-15. Curvas teóricas y puntos experimentales de las experiencias de hidrocarbonizado.....	131
Figura 4.3-16. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de hemicelulosa.....	134
Figura 4.3-17. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de hemicelulosa a diferentes de temperaturas, en función del tiempo.....	134
Figura 4.3-18. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de hemicelulosa.....	135
Figura 4.3-19. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico H/C para las muestras de hidrocarbonizados de hemicelulosa.....	136
Figura 4.3-20. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico O/C para las muestras de hidrocarbonizados de hemicelulosa.....	136
Figura 4.3-21. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizados de hemicelulosa.....	137
Figura 4.3-22. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizados de celulosa, hemicelulosa y lignina.....	139
Figura 4.3-23. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de piel de tomate.....	143
Figura 4.3-24. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de piel de tomate a diferentes temperaturas, en función del tiempo.....	143
Figura 4.3-25. Predicción de las cinéticas de la hidrocarbonización de las fracciones normalizadas de celulosa, hemicelulosa y lignina en la piel de tomate a 200 °C.....	144
Figura 4.3-26. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de piel de tomate.....	145
Figura 4.3-27. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico H/C para las muestras de hidrocarbonizados de piel de tomate.....	145

Figura 4.3-28. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico O/C para las muestras de hidrocarbonizados de piel de tomate.....	146
Figura 4.3-29. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizados de piel de tomate.	146
Figura 4.3-30. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de madera de encina.....	150
Figura 4.3-31. Valores teóricos y experimentales para el SY de madera de encina a diferentes temperaturas, en función del tiempo.....	150
Figura 4.3-32. Predicción de las cinéticas de la hidrocarbonización de las fracciones normalizadas de celulosa, hemicelulosa y lignina en la madera de encina a 200 °C.	152
Figura 4.3-33. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de madera de encina.....	152
Figura 4.3-34. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico H/C para las muestras de hidrocarbonizados de madera de encina.	153
Figura 4.3-35. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico O/C para las muestras de hidrocarbonizados de madera de encina.	153
Figura 4.3-36. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizados de madera de encina.	154
Figura 4.3-37. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera.	157
Figura 4.3-38. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera a diferentes de temperaturas, en función del tiempo.....	157
Figura 4.3-39. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera.	158
Figura 4.3-40. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico H/C para las muestras de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera.....	159

Figura 4.3-41. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico O/C para las muestras de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera.....	159
Figura 4.3-42. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera.....	160
Figura 4.3-43. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de hueso de aceituna.....	163
Figura 4.3-44. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de hueso de aceituna a diferentes de temperaturas, en función del tiempo.....	163
Figura 4.3-45. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de hueso de aceituna.....	164
Figura 4.3-46. Predicción de las cinéticas de la hidrocarbonización de la fracción normalizada de celulosa, de la Piel de tomate, Madera de encina, Hueso de aceituna y Residuo de la industria cervecera.....	166
Figura 4.3-47. Predicción de las cinéticas de la hidrocarbonización de la fracción normalizada de hemicelulosa, de la Piel de tomate, Madera de encina, Hueso de aceituna y Residuo de la industria cervecera.....	166
Figura 4.3-48. Predicción de las cinéticas de la hidrocarbonización de la fracción normalizada de lignina, de la Piel de tomate, Madera de encina, Hueso de aceituna y Residuo de la industria. cervecera.....	167

Índice de Tablas

Tabla 4.1-1. Análisis elemental, inmediato y poder calorífico de los precursores utilizados (base seca). ^a Por diferencia.....	64
Tabla 4.1-2. Parámetros cinéticos de celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa.....	70
Tabla 4.1-3. Porcentaje de pérdida de peso asociado a cada pico del modelo de degradación térmica de Piel de tomate, Madera de encina, Hueso de aceituna y Subproducto de la industria cervecera	80
Tabla 4.2-1. Rendimiento sólido (SY, %) y poder calorífico superior (HHV, MJ·kg ⁻¹) de los hidrochars de piel de tomate.....	84
Tabla 4.2-2. Valores teóricos (teo) y experimentales (exp) del SY y del HHV de ensayos adicionales para las experiencias con piel de tomate.....	85
Tabla 4.2-3. Valores de los coeficientes normalizados y no normalizados del modelo cuadrático para el rendimiento sólido (SY) y el poder calorífico superior (HHV) para la piel de tomate.....	86
Tabla 4.2-4. Análisis elemental y ratios atómicos H/C y O/C para la piel de tomate y los hidrochars a partir de ésta. ^a Valores por diferencia.....	97
Tabla 4.2-5. Rendimiento sólido (SY, %), poder calorífico superior (HHV, MJ·kg ⁻¹), Volátiles y Carbono fijo de los hidrochars de celulosa.	102
Tabla 4.2-6. Valores de los coeficientes no normalizados del modelo cuadrático para el rendimiento sólido (SY) y el poder calorífico superior (HHV) para la Celulosa. (*) Ajuste sin las muestras con CF<10%	103
Tabla 4.2-7. Rendimiento sólido (SY, %), poder calorífico superior (HHV, MJ·kg ⁻¹), volátiles y carbono fijo de los hidrochars de celulosa que no permiten el ajuste matemático al modelo planteado.	104
Tabla 4.3-1. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de celulosa. ^a Valores por diferencia	120
Tabla 4.3-2. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de celulosa.	122

Tabla 4.3-3. Temperatura inicial, tiempo inicial, tiempo final y constante de reacción máxima para la relación de hidrocarbonización de celulosa a las diferentes temperaturas de los experimentos.....	125
Tabla 4.3-4. Datos de SY y HHV para los hidrocarbonizados de celulosa.....	126
Tabla 4.3-5. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de hemicelulosa. ^a Valores por diferencia.....	132
Tabla 4.3-6. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de hemicelulosa.	133
Tabla 4.3-7. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de lignina. ^a Valores por diferencia	139
Tabla 4.3-8. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de piel de tomate. ^a Valores por diferencia.....	141
Tabla 4.3-9. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de piel de tomate.	142
Tabla 4.3-10. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de madera de encina. ^a Valores por diferencia.....	148
Tabla 4.3-11. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de madera de encina.	149
Tabla 4.3-12. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de subproducto de la industria cervecera. ^a Valores por diferencia	155
Tabla 4.3-13. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de subproducto de industria cervecera.	156
Tabla 4.3-14. Rendimiento sólido y HHV, de los hidrocarbonizados de hueso de aceituna.	161
Tabla 4.3-15. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de hueso de aceituna.....	162
Tabla 4.3-16. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de los diferentes precursores biomásicos.	165

Índice de ecuaciones

Ec. [3.2-1]	52
Ec. [3.4-1]	56
Ec. [3.4-2]	56
Ec. [4.1-1]	68
Ec. [4.1-2]	68
Ec. [4.1-3]	69
Ec. [4.1-4]	69
Ec. [4.2-1]	86
Ec. [4.2-2]	93
Ec. [4.3-1]	112
Ec. [4.3-2]	112
Ec. [4.3-3]	112
Ec. [4.3-4]	113
Ec. [4.3-5]	113
Ec. [4.3-6]	113
Ec. [4.3-7]	113
Ec. [4.3-8]	114
Ec. [4.3-9]	114
Ec. [4.3-10]	114
Ec. [4.3-11]	114
Ec. [4.3-12]	118
Ec. [4.3-13]	118
Ec. [4.3-14]	118
Ec. [4.3-15]	118

Ec. [4.3-16].....	118
Ec. [4.3-17].....	119
Ec. [4.3-18].....	119
Ec. [4.3-19].....	140

1

RESUMEN

RESUMEN

La presente tesis doctoral se ha desarrollado en el ámbito de la técnica de carbonización hidrotérmica o hidrocarbonización (HTC) como proceso termoquímico para el tratamiento de recursos biomásicos, enfocándose principalmente en la búsqueda del incremento del valor añadido de este tipo de residuos. Así, se enmarca en una de las líneas de investigación del Grupo GAIRBER (Grupo de Aprovechamiento Integral de Recursos Biomásicos y Energías Renovables) destinada al estudio de precursores biomásicos y su aplicabilidad como fuente de Energía Renovable y usos alternativos de éstos.

El mecanismo de HTC requiere de unas condiciones de temperatura y presión moderadas, con condiciones más suaves que los procesos de carbonización tradicionales, y además requiere de la presencia de agua, lo que aporta una ventaja competitiva para recursos con alto contenido en humedad que no pueden utilizarse en otros procesos termoquímicos tradicionales como la combustión o carbonización.

Los numerosos mecanismos y fenómenos que tienen lugar durante el proceso son complejos, y junto con las variables operativas y sus rangos, hacen que el proceso de HTC sea muy complicado de interpretar y de analizar. Además, sus usos finales se extienden no solamente al uso energético, sino también como mecanismos para el sintetizado de posibles biomateriales de alto valor añadido, sólidos porosos, productos para la industria química, superconductores, remediadores de suelo... lo que hace que en numerosas ocasiones se pueda contextualizar este campo dentro de las llamadas técnicas de biorefinería.

Los investigadores en este campo han centrado su investigación en plantear las diferentes variables que afectan al proceso, utilizando diferentes materiales y atendiendo a diferentes usos finales. En los últimos tiempos se ha expuesto la necesidad de desarrollar diferentes soluciones que permitan conocer el proceso de HTC de forma más exhaustiva, indicándose la posibilidad del uso de modelos que describan el proceso para ayudar a comprender de manera más profunda este proceso termoquímico. Aun así, el empleo de esta tecnología ha dado el salto al sector productivo y se encuentra presente en explotación industrial con plantas de hidrocarbonización, hecho que demuestra la enorme rapidez con la que se está desarrollando este campo.

Este trabajo se ha planteado desde la aplicación de HTC como técnica de densificación de materiales sólidos, estudiando para ello la influencia de diferentes parámetros de proceso (tiempo, temperatura, cantidad de agua) sobre diferentes materiales biomásicos, atendiendo de forma general al poder calorífico superior (HHV) y a la masa final o rendimiento sólido (SY). De forma general, el objetivo de este estudio es el de desarrollar una metodología que ayude a generar un escenario en el que el proceso de hidrocarbonización sea parametrizado y descrito, ayudando a interpretar por un lado los complejos resultados, y por otro a analizar los diferentes efectos que cada una de las variables de proceso tienen sobre el resultado final. Se atenderá no sólo a los efectos individuales, sino al solapamiento o interacción entre ellas, y a los fenómenos transitorios que suceden.

La secuencia metodológica y experimental que se siguió puede describirse de forma resumida en los siguientes puntos:

- Caracterización de los diferentes materiales precursores, y utilización de los materiales constituyentes mayoritarios de la biomasa (celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa).
- Generación de hidrocarbonizados a partir de diferentes precursores biomásicos (piel de tomate, astilla de madera de encina, residuo cereal de la industria cervecera, y hueso de aceituna)
- Planteamiento de estudio del proceso de hidrocarbonización desde la vertiente estadística. Al aplicar modelos matemáticos y metodología de diseño de experimentos se obtienen modelos de descripción del proceso que ayudan a interpretar y obtener conclusiones complejas de los resultados de las experiencias obtenidas a nivel de laboratorio. Esta aplicación se muestra como herramienta potencial para poder optimizar el número de experimentos de laboratorio, y como herramienta de diseño de materiales hidrocarbonizados con unas condiciones finales deseadas.
- Desarrollo de un modelo que incluya parámetros físicos y químicos. Utilización de métodos de CFD para la resolución de las ecuaciones y mecanismos que rigen los fenómenos que tienen lugar durante el proceso de hidrocarbonización. Utilización de las condiciones geométricas del sistema y propiedades de los materiales y el medio, para la resolución de las ecuaciones

que rigen el fenómeno de transferencia de calor, y cinética química, utilizando los valores como función del tiempo.

- Proceso de comprobación y validación de los modelos planteados utilizando experimentación de laboratorio y realizando un análisis comparativo entre ambas condiciones.
- Estudio y análisis de hidrochars orientados a su caracterización como sólido, atendiendo a sus propiedades energéticas, composición química, y caracterización química y textural, que ayudan a poder interpretar posibles mecanismos y efectos de los diferentes procesos y condiciones durante la HTC.

Por último, este proyecto expone las líneas que permiten obtener mayor información del proceso y de los experimentos realizados a escala de laboratorio, y se enmarcan futuras directrices o trabajos para poder obtener los modelos de mayor número de precursores de forma que los valores numéricos obtenidos en este tipo de explotación den resultados que permitan ser contrastados entre ellos, y conocer cada vez más en profundidad el proceso global de HTC de materiales biomásicos.

ABSTRACT

The current doctoral thesis has been developed in the frame of the technique called hydrothermal carbonization or hydrocarbonization (HTC) as a thermochemical process treating the biomass resources, focusing mainly in the search of the enhance of the added value of these kind of residues. It is included in one the research lines of the GAIRBER Research Group, destined to the study of biomass precursors and its appliances such a Renewable Energy resource and/or alternative uses.

The HTC requires moderated temperature and pressure conditions, being those softer than the other in the traditional carbonization process, and also requires the presence of water, which brings a competitive advantage among the high humidity content materials, which cannot be used in traditional thermochemical process such as combustion or carbonization.

The numerous mechanisms and phenomena taking place during the HTC are really complex, and with the process variables and their ranges, it make really difficult to discuss and analyze the results. Moreover their final uses are spread even further than the energetic purposes, some application are the use as synthesizing biomaterial of a high

value, porous solids, product for the chemical industry, superconductors, soil remediators... making it in certain conditions considered like a technique of biorefinery.

Researchers in this field have been focused in establishing the different variables and conditions influencing the process, using different materials and attending to its final uses. In recent times, it has been exposed the need of developing different solutions which allow to know the HTC process in a deeper way, pointing the possible use of models which could describe the process in order to help to understand in a deeper way the thermochemical development. Even though the use of this technology has been started in the productive sector and it is nowadays being used in the industrial sector in HTC plants, which is showing the high growing speed and interest in this sector.

This work was planned since the energetic point of view, using the hydrocarbons as a way to densify the solid biomass, studying for it the influence of different process parameters (time, temperature, amount of water), using different biomass materials, attending mainly to the high heating value (HHV), and the final mass or solid yields (SY). The general aim of this study is developing a methodology which help to generate a scenario for helping to interpret the complex results, and on other hand analyze the different effects of each variables during the process which are having effect in the final results, paying attention not only to the individual effect, as a the overlap or interaction between them, and the transitory effect happening.

The methodological and experimental sequence followed can be described in a summarized way in the next points:

- Characterization of the different precursors, and the use of constituent materials in the biomass (cellulose, hemicellulose, lignin and fat).
- Generation of hydrocarbonized materials from the different raw biomasses (tomato peel, wood chips, waste of the beer industry and olive stone).
- Approach of the HTC process study from the statistical point of view, applying mathematical models and design of experiments methodology, obtaining descriptive models for the process, which help to interpret and obtain complex conclusions of the results obtained in the laboratories at research scale. This application is shown like a potential tool for optimizing the number of

laboratory runs, and like a design tool for the hydrocarbonized materials with final parameters desired.

- Development of a model including physical and chemical parameters. Uses of CFD methods for solving the equations and mechanisms describing the phenomena during the HTC process. Use of the system geometry, materials and environments properties for the development of equations involving the heat transfer, chemical kinetics, and using the values as a time function.
- Verification and validation of the presented models using experiments in the laboratory and making a comparative analyze between both conditions.
- Study and analyze of the hydrochars oriented to their characterization like a solid, attending at their energetic properties, chemical composition, and chemical and textural characterization, which is useful to interpret the possible mechanisms and effect of the different process and conditions during HTC.

As a main conclusion, this project presents the lines which allows to obtain more information about the process and the experiments done at laboratory scale, and are framed in future works to get higher amount of precursors modelled and having numeric values which could be contrasted among them and keep on knowing better and better the global HTC process in biomass materials.

2

INTRODUCCIÓN

2.1 El cambio necesario en el paradigma energético

Desde el inicio de la Revolución Industrial, y de forma creciente en los años posteriores, la distribución de los recursos destinados al consumo de energía primaria ha ido modificándose de forma acelerada. Especialmente en los países del Norte, o países más desarrollados, el consumo de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) ha ido aumentando, conforme lo hacía el gasto energético por ciudadano. A ello hay que añadir, que en los últimos años, las potencias emergentes (China, Brasil o India, entre otros) han incrementado de forma muy importante la demanda energética.

La falta de sostenibilidad del régimen de consumo energético actual ha creado una conciencia medioambiental creciente, y ha propiciado la aparición de acuerdos internacionales que persiguen modificar la contribución de las diferentes fuentes de energía primaria en el modelo energético. Las emisiones procedentes de la combustión de los recursos fósiles llevan a problemas como el calentamiento global, y la contaminación ambiental (Constanza y col. 1997, Ewing y col. 2010, Diffenbaugh y col. 2013). Estos hechos tienen repercusiones severas en la salud de los seres vivos, y están provocando la mutación y desaparición de especies. Asimismo, las migraciones humanas debidas a efectos asociados al cambio climático, alcanzan cifras que crecen exponencialmente, debido a la desertización, falta de agua y aumento de cosechas fallidas (Frank, 2014). Además, las reservas de combustibles fósiles se están agotando rápidamente, mientras que el consumo de energía está aumentando drásticamente (Jones y col. 2003, Medium-Term Oil Market Report, 2014). Por otra parte, el carácter localizado de dichos recursos genera relaciones de dependencia entre las naciones, con las correspondientes repercusiones en la economía de las mismas y, como consecuencia de ello, frecuentes conflictos geopolíticos. Como resultado, hay una enorme necesidad de evolucionar hacia el uso de recursos de energía descentralizados, renovables y limpios para reemplazar los combustibles fósiles.

En este marco, la biomasa destaca por sus innumerables ventajas. En la reciente Convención Marco sobre el Cambio Climático o Conferencia de las Partes, COP 21, celebrada en París del 30 de noviembre al 11 de diciembre de 2015, se citó textualmente: “conscientes de que el cambio climático representa una amenaza apremiante y con efectos potencialmente irreversibles para las sociedades humanas y el

planeta y, por lo tanto, exige la cooperación más amplia posible de todos los países y su participación en una respuesta internacional efectiva”. A través de la citada comisión se establece, de este modo, un compromiso vinculante y definitivo para la reducción de emisiones contaminantes a la atmósfera a partir del año 2020. Por otra parte, como se ha indicado, la inestabilidad político-económica asociada a los precios y suministro de petróleo pone de manifiesto la dificultad para mantener un desarrollo industrial medioambiental y económicamente sostenible basado exclusivamente en la industria petroquímica (Brosch y col. 2014). Es necesario diversificar el origen de las materias primas para la obtención de energía, productos químicos, materiales y bienes de consumo, especialmente en países importadores de petróleo, como España. La biomasa se perfila como una buena alternativa por su abundancia, diversidad y accesibilidad (García-Olivares y col. 2012). La Comisión de la Unión Europea (UE) estableció como objetivo obligatorio el que un 20% del consumo total de energía de la UE para 2020 provenga de fuentes de energía renovables, además de un objetivo obligatorio mínimo del 10% para que los carburantes sean producidos a partir de biomasa. A finales de 2012 se introdujo una propuesta de modificación de la actual legislación sobre biocarburantes para incentivar el uso de aquéllos de segunda generación, que no son producidos a partir de cultivos alimentarios sino a partir de biomasa lignocelulósica. El uso de la biomasa como materia prima básica supone el paso de una tecnología basada en la explotación de los combustibles fósiles no renovables, con depósitos limitados o con ciclos de regeneración muy por debajo de los ritmos de explotación (minería, hidrocarburos, etc.), a una bio-economía basada en el aprovechamiento de recursos naturales orgánicos renovables, con ciclos de regeneración y extracción equilibrados. Para realizar este cambio, son necesarios profundos reajustes en las tecnologías existentes, además de la aplicación de nuevos enfoques en investigación, desarrollo y producción (Hall y col. 2005).

Entre las metodologías de aprovechamiento de la biomasa, procesos como la combustión, pirólisis, gasificación, transesterificación, digestión, etc., han demostrado ser útiles para obtener calor u otros productos portadores de energía (biocombustibles en fase sólida, líquida o gas). Sin embargo, debido a limitaciones en estos procesos, que serán descritos con detalle en capítulos posteriores, la búsqueda de procedimientos alternativos y, especialmente más favorables energéticamente y menos exigentes, supone una clave necesaria para que la implementación de la biomasa pueda

consolidarse. La hidrocarbonización, HTC, también llamada carbonización hidrotérmica, o pirólisis húmeda, objeto de esta tesis doctoral, ha supuesto recientemente una motivadora vía de investigación, debido a las importantes ventajas que ofrece, en comparación con los procedimientos tradicionales.

2.2 Empleo de biomasa con fines energéticos

Con el nombre de biomasa se designa a un conjunto heterogéneo de materias orgánicas, tanto por su origen como por su naturaleza y composición, así como los materiales derivados de ésta. En consecuencia, también tiene consideración de biomasa la materia orgánica de las aguas residuales, los lodos de depuradora y la fracción orgánica biodegradable de los residuos sólidos urbanos. La biomasa tiene carácter de energía renovable porque su contenido energético procede en última instancia de la energía solar fijada por las plantas en el proceso fotosintético. Al romper los enlaces de los compuestos orgánicos para dar dióxido de carbono y agua como productos finales se libera energía. Dicha ruptura puede tener lugar mediante combustión directa de biomasa o por combustión de productos obtenidos de ella mediante transformaciones físicas o químicas (biocombustibles sólidos, líquidos o gaseosos).

Ante la crisis de la energía fósil, el empleo de la biomasa como fuente de energía aporta una serie de posibles ventajas como el balance positivo de CO₂ y de energía, la utilidad de suelos anteriormente no productivos, la creación de empleo rural o las mejoras en la balanza de pagos de los países deficitarios de energía.

El análisis de emisiones de CO₂ y del balance energético de los biocombustibles puede ampliarse a otros efectos ambientales como el impacto sobre la biodiversidad, el funcionamiento hidrológico o la protección del suelo. Debido a las dificultades e incertidumbres de estos estudios, existe una gran disparidad de conclusiones sobre el comportamiento ambiental de la biomasa. Las siguientes referencias (Fargione y col., 2008 y Searchinger y col., 2008) muestran resultados del balance energético y de los efectos ambientales del aprovechamiento de distintos tipos de biomasa.

La biomasa natural como leña procedente de árboles que crecen espontáneamente en tierras no cultivadas, se utiliza tradicionalmente por el hombre para calentarse y cocinar. Sin embargo, este tipo de biomasa no es la más adecuada para su aprovechamiento

energético masivo ya que es una reserva de valor incalculable para la humanidad. Al ser esta biomasa natural el recurso energético base de muchos pueblos en vías de desarrollo, se produce un aumento de la presión sobre los ecosistemas naturales, que puede ocasionar situaciones de desertización. En su lugar se pueden aprovechar, manteniendo el equilibrio y la estabilidad de los ecosistemas, los residuos de las partes muertas o los restos de podas y aclarados evitando, además, posibles incendios de las masas forestales.

Cualquier proceso que utilice biomasa para obtener productos destinados al consumo generará biomasa residual. Las explotaciones agrícolas, forestales o ganaderas, industrias de productos vegetales y núcleos urbanos son generadores de biomasa residual. Su utilización es atractiva pero limitada; en general, en el tratamiento de estos materiales es más importante el efecto ambiental que implica su gestión que su valorización energética. A pesar de ello, las instalaciones que aprovechan la energía de sus propios residuos tales como granjas, industrias papeleras, serrerías o depuradoras urbanas, pueden ser energéticamente autosuficientes.

En general, la biomasa presenta diferentes debilidades, como baja densidad energética e inestabilidad biológica; así, se usan generalmente varios pretratamientos al objeto de mejorar sus características como combustible. En este contexto, la carbonización hidrotérmica (HTC) de biomasa ha ganado mucha importancia en los últimos años debido a su simplicidad y bajo coste (Román y col., 2012). El aumento de la densidad de energía de la biomasa, así como la mejora de otras características con vistas a su posterior uso como combustible, facilitarían la logística de la cadena de suministro, así como la implantación de la misma a nivel industrial, abriendo la posibilidad de emplear materiales diversos.

2.2.1 Composición de la biomasa

La biomasa está compuesta mayoritariamente por celulosa, hemicelulosa y lignina (compuestos estructurales), destacándose la celulosa debido a su abundancia. Como constituyentes minoritarios se encuentra la humedad, la materia inorgánica no extraíble y los extraíbles (no estructurales), como la grasa. Por tanto, una parte importante de la biomasa es lignocelulósica. El material lignocelulósico no contiene almidón, es la parte fibrosa de la material vegetal.

Los componentes mayoritarios están interrelacionados entre sí como se muestra en la Figura 2.2-1 en la que se observa como la celulosa se encuentra en forma de fibras alargadas, rodeada por la hemicelulosa que forma una especie de red entorno a ella. Las fibras de celulosa y hemicelulosa son las que imparten resistencia a la estructura de la planta, mientras que la lignina mantiene la fibra unida y se sitúa entre las “cuerdas” formadas por la asociación de celulosa y hemicelulosa.

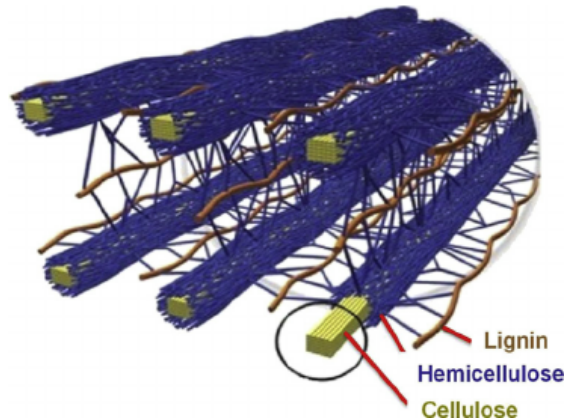


Figura 2.2-1. Posible ordenación espacial de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica (Department of Energy Genomic, 1986, Doherty y col, 2011,)

A diferencia de los carbohidratos o almidón, el material lignocelulósico no es fácilmente digerible por humanos, por lo tanto, no es parte de la cadena alimenticia humana, y consecuentemente su uso para biocombustibles no pone en peligro el suministro de alimentos del mundo (Basu, 2013).

La celulosa es un polisacárido de cadena larga lineal de β -(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranososa con un alto grado de polimerización (~ 10.000) y un peso molecular grande (~ 500.000). Se representa por la fórmula genérica $(C_6H_{10}O_5)_n$. Su estructura le da alta resistencia, siendo la estructura del esqueleto de la mayoría de los materiales biomásicos terrestres (Klass, 1998) (Figura 2.2-2).

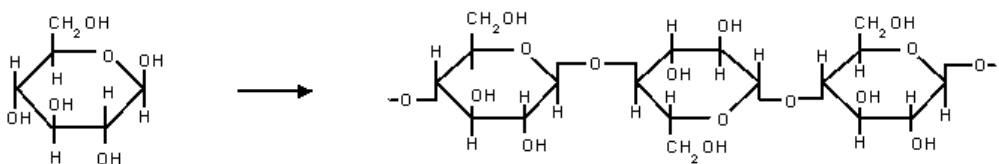


Figura 2.2-2. Estructura de la celulosa; a la izquierda, β -glucosa; a la derecha, varias β -glucosa unidas.

Como ya se ha comentado, la celulosa es la materia orgánica renovable más abundante en la tierra, con una producción anual de más de 50 mil millones de toneladas (Yu y Wu, 2010). Las plantas suelen contener entre un 30 y 50% en peso de celulosa en base seca.

Sus enlaces glucosídicos pueden romperse por la protonación del oxígeno entre unidades de glucosa o el oxígeno cíclico (Huber y col., 2006).

Las partes amorfas de la celulosa pueden ser hidrolizadas a oligómeros de 4-13 grados de polimerización por medio de los procesos de hidrocarbonización a temperaturas tan bajas como 100 °C, pero son necesarias temperaturas superiores a 150 °C para romper los oligómeros de la celulosa amorfa a sus componentes monoméricos. Las partes de la celulosa cristalina son mucho menos reactivas en condiciones de HTC, debido a sus fuertes enlaces intra e intermoleculares de hidrógeno, por lo que se requieren temperaturas superiores a 180 °C para comenzar la descomposición del monómero de glucosa (Yu y Wu, 2010; Wang y col. 2014)).

A temperaturas superiores a 200 °C y tiempos de más de 5 min, los oligómeros de la celulosa progresan a monómeros de glucosa que se someten a isomerización de fructosa, que produce 5-hidroxi metil-2-furfural (5-HMF), que se puede convertir en combustible de aviación, y otros productos líquidos de alto valor añadido (Kabyemela y col., 1999; Toor y col. 2014; Reza y col., 2016).

Las hemicelulosas son los segundos polisacáridos naturales más comunes, después de la celulosa, que constituyen de un 10 a un 35% de la biomasa (Saha, 2003). Las cadenas de polímero de hemicelulosas tienen ramas cortas y se componen de varias unidades de monosacáridos posibles unidos por enlaces $\beta(1-4)$, incluyendo las pentosas (xilosa y arabinosa) y hexosas (glucosa, manosa y galactosa) (Lynam, 2011; Hu y Ragauskas, 2012).

El xilano se utiliza a menudo como un compuesto modelo de la hemicelulosa. En estudios previos, se han realizado procesos HTC utilizando xilano de madera de haya, variando la temperatura entre 180 y 300 °C y el tiempo de reacción entre 0 y 30 min (Pinkowska y col., 2011). La estructura general de la hemicelulosa (Figura 2.2-3) es, en el caso general, amorfa.

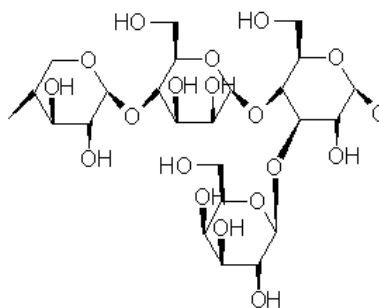


Figura 2.2-3. Estructura de la hemicelulosa; -Xylose- $\beta(1,4)$ - Mannose - $\beta(1,4)$ - Glucose - $\alpha(1,3)$ - Galactose

La lignina es el otro componente principal de la biomasa lignocelulósica, tiene estructura tridimensional ramificada de alto peso molecular (típicamente 10.000 Da). Tiene muchos hidroxilos y unidades de fenilpropano metoxi sustituido. Los tres más comunes de estos monómeros son p-cumarílico, coniferílico y sinapílico con enlaces éter o ciclos furano predominando entre estas unidades (Yu y col., 2008). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina. Los diferentes tipos de biomasa tienen diferentes proporciones de estos tres monómeros; las hierbas y maderas blandas tienen predominantemente coniferílico, y las maderas duras tienen una mezcla de coniferílico y sinapílico. Los enlaces covalentes enlazan la lignina con las hemicelulosas, mejorando la protección de las microfibrillas de la celulosa (Zhang y col., 2011).

La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la misma; sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan su estructura (Figura 2.2-4).

Estudios previos muestran que la lignina, en las condiciones de la carbonización hidrotérmica, parece ser relativamente no reactiva. Los procesos de hidrocarbonización de la lignina a temperaturas de reacción de 225, 245 y 265 °C durante 20 horas muestran que la lignina es el componente lignocelulósico que se descompone con más dificultad. Con el aumento de temperatura causa una ligera disminución en el rendimiento en masa de los productos sólidos obtenidos (Jin y col. 2014).

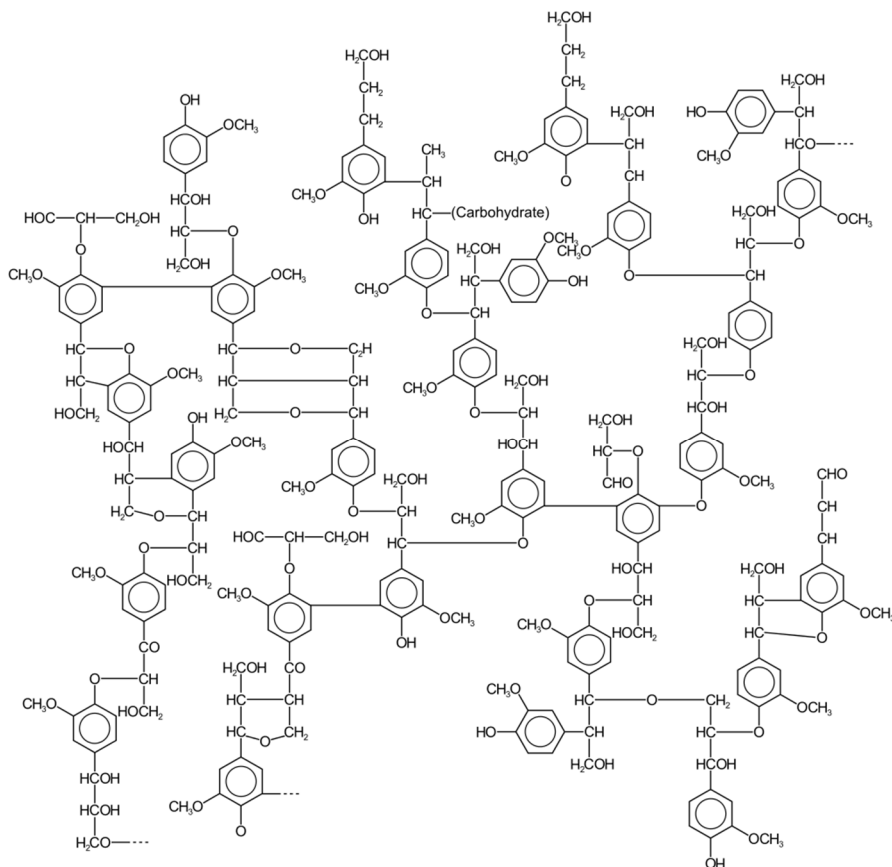


Figura 2.2-4. Estructura química de la Lignina

Por último, en cuanto a los extraíbles mencionados al principio de este apartado, se refiere a un grupo de compuestos que pueden influir en las propiedades y calidad de la biomasa. Estos compuestos son de diferentes clases pudiendo dividirse de manera sencilla en compuestos orgánicos e inorgánicos. En los compuestos orgánicos extraíbles se incluyen entre otros, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ceras, glicéridos y compuestos nitrogenados.

Las sustancias extraíbles contribuyen a propiedades tales como: color, olor, durabilidad, adhesión y secado.

2.3 Hidrocarbonización de biomasa como proceso termoquímico

La biomasa se transforma de manera natural a carbón o turba subterránea, pero el proceso tarda cientos de millones de años. Presumiblemente, al tratar la biomasa

húmeda en condiciones geotérmicas de alta presión y temperatura se convierte en carbón. En el siglo pasado, los investigadores empezaron a sospechar que la formación natural del carbón era principalmente un proceso químico, en lugar de un proceso biológico. Científicos, tales como Bergius, Berl, Schmidt, Leibniz, y Van Krevelen, trataron de imitar el proceso de formación del carbón natural en sus laboratorios (Reza y col., 2014). A este proceso de carbonización artificial se le llamó carbonización hidrotermal (HTC). La biomasa húmeda, desechos agrícolas, residuos municipales,... se procesan en agua caliente comprimida a temperaturas subcríticas (Yoshikawa y Prawisudha, 2014b, Xhao y col. 2014). Aunque Bergius descubrió el proceso de HTC en 1913, se ha redescubierto en la última década. Con la nueva definición, HTC, también conocida como pretratamiento hidrotérmico o torrefacción húmeda, es una técnica de conversión termoquímica que utiliza agua líquida sub-crítica como medio de reacción para la conversión de biomasa húmeda en productos sólidos valiosos que contienen una proporción en carbono mayor a la del material de partida (Van der Stelt y col., 2011; Watanabe y col., 2014; Xiao y col., 2012; Lynam y col., 2015; Mumme y col., 2015). La fracción carbonosa obtenida se le llama hidrocarbonizado, o más comúnmente hidrochar (HC). Por lo general, se realiza a temperaturas que van desde 180 °C a 280 °C, a presiones ligeramente superiores a la presión de saturación del agua (ésta se autogenera en el proceso, o puede ser controlada mediante la adición de gases).

Existen numerosas ventajas en este proceso:

- Es un proceso muy sencillo, e implica un bajo coste en comparación con otros procesos de carbonización tradicionales como la pirólisis; por una parte, no es preciso alcanzar las temperaturas elevadas de este último (600-1000 °C), y además, no se requiere el suministro de una atmósfera inerte, con el consiguiente ahorro. Se ha catalogado como un proceso de química “verde”, ya que no implica el empleo de disolventes orgánicos, catalizadores o surfactantes (Titirici, 2007a,b). Los productos de oxidación, particularmente el CO₂, son limitados debido a la escasa presencia de oxígeno que sólo se encontrará en el momento inicial y en el espacio de cabeza permitido por el reactor y alguna fracción menor que se encuentre disuelta en el agua.

- También, a diferencia de la pirólisis convencional los procesos de HTC conllevan mayores rendimientos sólidos y más compuestos orgánicos solubles en agua. Además, la estructura química de los productos sólidos es más parecida a los carbones naturales

que los derivados de los procesos de pirólisis (Schuhmacher y col. 1960; Libra y col, 2011).

- El proceso es exotérmico y autocatalizado por la formación de iones hidronio que, a partir de la descomposición primaria de la biomasa, aceleran el proceso de carbonización.

- No se emiten gases al exterior; al llevarse el proceso en un recipiente herméticamente cerrado, los gases que se producen como consecuencia de la reacción, actúan generando presión en el reactor, lo cual acelera el proceso. Al ser escasa la generación de dióxido de carbono, este proceso se ha definido por algunos investigadores como una técnica de secuestro de CO₂, aprovechando el carbono fijado por las plantas (Salak y Yoshida, 2006; Sevilla y Fuertes, 2009).

- Se evitan los problemas derivados de la formación de alquitranes (tars), tan molestos en el caso de los procesos de pirólisis. En la carbonización mediante pirólisis, la fase líquida es producto de la condensación de hidrocarburos pesados, y da lugar a obstrucciones y degradación de las conducciones metálicas de la instalación (González y col., 2011), de modo que se hace preciso el empleo de costosos tratamientos de limpieza. En el caso de la hidrocarbonización, la fase líquida es diluida y puede ser retirada del reactor fácilmente para su posterior uso.

- Estudios previos mostraron que la fase sólida, el hidrochar, posee características fisicoquímicas que favorecen el proceso de peletizado (Rizhikovs y col., 2012, Reza y col., 2012), sin necesidad de añadir aglomerantes, lo cual resulta muy interesante para el posterior uso del producto. Por ejemplo, se ha comprobado que debido a su elevado contenido en hemicelulosa, el hidrocarbonizado de astillas de madera incorpora mono y oligosacáridos que actúan como aglomerantes internos (Garrote y col., 1999).

- Económicamente es un proceso más ventajoso que otros procesos de carbonización, no sólo por el ahorro en gases inertes o el gasto térmico, sino porque comparativamente, una mayor parte del carbono del precursor permanece en la fase sólida (Antonietti y Titirici, 2010).

- La biomasa a hidrocarbonizar no necesita someterse a un secado previo, como ocurre con otros procesos termoquímicos. Como es sabido, la conversión termoquímica de la biomasa para la producción de energía, biocombustibles o productos de alto valor

añadido requiere utilizar materiales precursores con bajo contenido en humedad, generalmente el 10-15%, para procesos de combustión, pirólisis o gasificación, descartándose las biomásas húmedas, para las que sería necesario un tratamiento de secado previo muy costoso. La posibilidad de utilizar recursos con alto contenido de agua presenta un reto muy interesante para los procesos de HTC, dado que el contenido en agua de la materia prima en sí puede ser utilizado durante el proceso. Esto representaría una opción atractiva para estos materiales que de otro modo son difíciles de utilizar en otros procesos termoquímicos (tales como la combustión). Trabajos anteriores en esta línea examinaron el uso de dichos materiales de alto contenido de humedad, tales como hierbas (Hao y col., 2013), algas o fangos (Heilmann y col., 2010; Jazrawi y col., 2013; Parshetti y col., 2013), maíz (Mumme y col., 2011), plantas acuáticas invasivas (Catallo y col., 2008), piel de tomate (Sabio y col., 2016) residuos sólidos urbanos (Basso y col., 2015) y lodos de depuradora (He y col., 2013 y 2014; Yoshikawa y Prawisudha, 2014a). Varios estudios se han centrado en la carbonización hidrotérmica de la celulosa (Falco y col., 2011; Gao y col., 2012; Lu y col., 2013), sin embargo, existe la necesidad de una comprensión más completa de los procesos que tienen lugar durante el proceso HTC de celulosa, para permitir el desarrollo de modelos de predicción, que sean capaces de dar cuenta de los cambios químicos y la densificación energética de los hidrochars resultantes.

- Otras de las ventajas de la hidrocarbonización radica en que con los procesos de HTC se tiene una gran flexibilidad para diseñar materiales innovadores de carbón para cubrir funciones específicas. La estructura, tamaño y funcionalidad de los hidrochars pueden ser modificados cambiando el tiempo de reacción, el tipo de reactor, la concentración, así como el uso de aditivos y estabilizadores. A modo de ejemplo, el tipo de grupos funcionales de los hidrochars puede modificarse mediante la adición de ciertos compuestos para hacer los materiales más hidrofílicos o con presencia de funcionalidades específicas (Titirici y col., 2008, Baccile y col., 2009).

- La hidrocarbonización de biomásas puede convertirse en un factor clave para el desarrollo de áreas rurales, que puedan dotar de un valor añadido a sus residuos, mediante una tecnología sencilla que no requiere una elevada inversión, puede catalogarse como una tecnología apropiada y apropiable.

- El producto sólido obtenido presenta un contenido reducido de humedad de equilibrio, por lo que es menos probable que se deteriore durante su almacenamiento (Reza y col. 2012).

- Por otra parte, el balance de energía del proceso es muy interesante. Berge y col. (2011) realizaron un análisis sobre el proceso energético de HTC para varios sustratos, basado en medidas del poder calorífico superior de sólidos, y las fases líquidas y gaseosas, y las reacciones de combustión. Encontraron que los procesos de HTC son exotérmicos y, además, el proceso de calentamiento es energéticamente muy favorable, porque la energía necesaria para calentar el agua (en un sistema cerrado en condiciones de saturación) es muy pequeña en comparación con los procesos termoquímicos tradicionales (2,4 veces más baja, de acuerdo a sus estimaciones).

- Estudios previos demostraron que la hidrocarbonización da lugar a mejoras importantes en cuanto a la gasificación y combustión de materiales biomásicos (Álvarez-Murillo y col., 2015).

En cuanto a cómo transcurre el proceso, tratar de elaborar un esquema del mismo es una tarea muy compleja dado el gran número de reacciones que intervienen, y que, a menudo, muchas de ellas se solapan. En mayor profundidad, Bergius (1928), uno de los investigadores pioneros en el estudio de la hidrocarbonización, fue uno de los primeros en realizar estudios sobre la hidrólisis de la celulosa en la década de 1930 (Bergius, 1937). En su proceso, la hidrólisis de la celulosa era llevada a cabo al 40 wt% de HCl a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones, la celulosa y la hemicelulosa se solubilizaban en el medio de reacción, mientras la lignina permanecía insoluble. Primero se rompía la celulosa en oligosacáridos y en pocas horas la glucosa, con la formación de grandes cantidades de productos de deshidratación, tales como hidroximetilfurfural (HMF) y ácido levulínico. La hemicelulosa también se hidrolizaba, produciendo manosa, xilosa, galactosa, glucosa, y fructosa, principalmente como oligómeros.

Prosiguiendo con los estudios de Bergius, ciertos autores han propuesto algunos modelos. La descripción que se presenta a continuación es una combinación de todos ellos (Garrote y col., 1999; Knežević y col., 2009 y 2010). Al objeto de facilitar el análisis del proceso, la Figura 2.3-1 muestra el diseño del modelo propuesto.

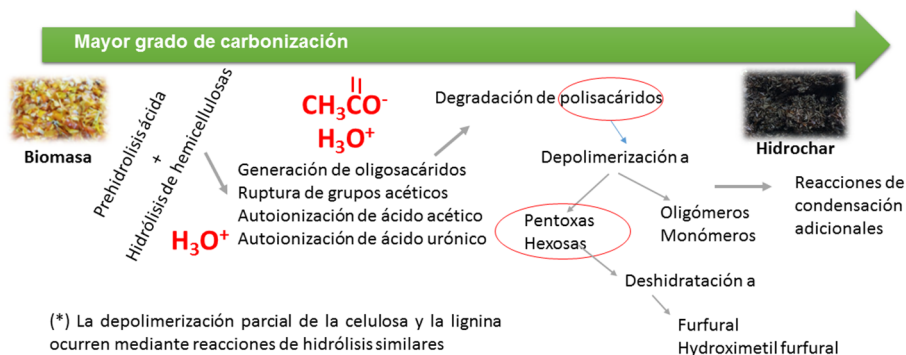


Figura 2.3-1. Esquema de las reacciones que tienen lugar durante la HTC de la biomasa.

Bajo condiciones suaves de temperatura (por encima de 150 °C), en presencia de iones hidronio generados a partir de la autoionización del agua, los enlaces heterocíclicos de la hemicelulosa comienzan a someterse a reacciones de hidrólisis, deshidratación, decarboxilación, aromatización, y re-condensación (Lu y col., 2013). En estudios anteriores se comprobó que en condiciones seleccionadas, la hemicelulosa se puede eliminar casi por completo de la biomasa (Carrasco y col., 1994). Este proceso conduce a la generación de oligosacáridos, así como a la división de los grupos acetilo, que también ionizan, y por tanto se producen más iones hidronio. Si las condiciones de HTC son adecuadas, se llevarán a cabo varias reacciones de depolimerización; por ejemplo, los polisacáridos se convierten a oligómeros y monómeros y sus azúcares (pentoxas y hexosas) se deshidratarán a furfural e hidroximetilfurfural, respectivamente.

El proceso de autohidrólisis es catalizado por los iones hidronio procedentes de la autoionización del agua y el ácido acético liberado de las hemicelulosas mediante la escisión de las cadenas laterales de acetilo, y el medio ácido débil creado de esta manera es suficiente para promover la hidrólisis del resto de hemicelulosas.

Otros constituyentes de la biomasa (celulosa y lignina) pueden someterse a reacciones similares, a pesar de que son más difíciles de degradar y requieren condiciones más severas, en comparación con la hemicelulosa. Estas reacciones suelen ser simultáneas, añadiendo más complejidad a todo el proceso (Carrasco y Roy, 1992).

Estudios previos indican que tanto la hemicelulosa como la celulosa se degradan por la cinética de reacción de primer orden aparente, donde la hemicelulosa presenta una energía de activación de 30 kJ·mol⁻¹, y la celulosa de 73 kJ·mol⁻¹ (Jin y col, 2014).

Knežević y col. (2010) estudiaron que la formación de hidrochars proviene de una contribución primaria y secundaria, la primera relacionada con un mecanismo similar a la pirólisis y la segunda, a reacciones de conversión y recombinación a productos secundarios en el seno de la fase líquida.

Por otro lado, se ha investigado que el proceso de HTC de materiales lignocelulósicos se ve afectado por la presencia de algunos componentes en el sustrato tales como taninos o cenizas. Además, la estructura de las paredes celulares de la biomasa también puede limitar el acceso de los iones hidronio a enlaces éter, y por lo tanto impedir la división de grupos acetilo en las primeras etapas del proceso (Carrasco y Roy, 1992).

La deshidratación de la glucosa y otros azúcares se favorece por lo general en las condiciones del proceso HTC (Chheda y col., 2007). Los productos resultantes de la deshidratación de azúcares son el hidroximetilfurfural (HMF) y el furfural (Scallet y Gardner, 1945; Lin y col., 2014; Xu y col., 2014, Zeng y col., 2014). El furfural se genera a partir de pentosas, tales como xilosa y ribosa, mientras que el HMF se obtiene a partir de glucosas, tales como fructosa y manosa. Con el aumento del tiempo de resistencia en el medio acuoso, el HMF se descompone sucesivamente a ácido levulínico y ácido fórmico, por un lado, y en material carbonoso polimérico, por otro (Asghari y Yoshida, 2006).

En cuanto a las variables del proceso de hidrocarbonización, en general, para un precursor dado, las principales variables que influyen en el proceso de hidrocarbonización así como en la distribución y características de las fases obtenidas son la temperatura, el tiempo de residencia y la proporción biomasa/agua, así como la posible adición de productos químicos al medio de reacción (Román y col., 2012). Además en muchos de estos estudios se evidenció la interacción entre las variables experimentales.

También, la composición del sustrato es obviamente una variable muy influyente en el proceso. Oliveira y col. (2013) estudiaron la hidrocarbonización de diversos residuos agrícolas, y encontraron que la composición del sustrato influía en la distribución de las fases generadas tras el proceso; así, materiales más ricos en lignina daban lugar a rendimientos de la fase sólida mayores, mientras que residuos ricos en carbohidratos de bajo peso molecular daban lugar a hidrochars de mejor calidad, más similares al carbón.

2.3.1 Aplicaciones de los hidrochars

Se ha propuesto una variedad de aplicaciones para los productos de HTC, que abarca la producción de combustible líquido o bio-aceite, secuestro de carbono, precursores de carbones activados, material de carbono para electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía, enmiendas en suelos... (Rizhikovs y col. 2012; Reza y col., 2014).

En cuanto a su uso como fuente de energía, los hidrochars alcanzan una densidad energética equivalente al lignito o incluso superior, con valores de poder calorífico en el rango desde los 15 a 30 MJ·kg⁻¹ (Ramke y col., 2009; Berge y col., 2011; Hoekman y col., 2011; Hwang y col., 2012; Román y col., 2012, Zhao y col., 2014). Ramke y col (2009) y Berge y col. (2011) informaron de que el contenido de energía en el hidrochar se correlaciona bien con las condiciones de proceso. También encontraron otro beneficio que incluía una reducción significativa de la temperatura de ignición en los procesos de co-combustión cuando se mezclaba el hidrochar con el carbón (Muthuraman y col., 2010), tal como la obtención de un combustible homogeneizado y estabilizado.

Por otra parte, haciendo referencia a sus propiedades como adsorbente, Sun y col. (2011) encontraron que los hidrochars obtenidos, utilizando como precursor residuos gallinaceos y estiércol de cerdo, tenían una capacidad de adsorción más efectiva para los productos químicos disruptores endocrinos que los carbones obtenidos mediante pirólisis.

Otro desarrollo del proceso de HTC, en flamante exploración, es el uso de hidrochars como enmienda del suelo (Mumme y col., 2015). Ha habido un aumento reciente en la búsqueda de aplicar el biochar al suelo para aumentar su fertilidad, al tiempo que proporciona un sumidero de carbono a largo plazo (Titirici y col., 2007b). La fuente de la que proviene dicho biochar es, en la mayoría de los estudios publicados, la pirólisis de diferentes tipos de biomásas secas. Sin embargo, el hidrochar también tiene el potencial de servir como una enmienda valiosa del suelo. La aplicación del hidrochar al suelo hace que pueda aumentar el contenido en carbono y otros nutrientes en suelos degradados y, en última instancia, mejorar la fertilidad (Libra y col., 2011).

Aunque la investigación sobre la aplicación de hidrochars en los suelos se encuentra todavía en su inicio (Libra y col., 2011), se conoce que el hidrochar producido es

bastante más estable que el material de partida. Cuando se añade, el contenido en carbono del suelo aumenta significativamente y permanece durante un período de tiempo prolongado (Erdogan y col., 2015; Reza y col., 2014; Reza y col., 2015;). La capacidad de retención de agua en el hidrochar es mucho mayor que la del suelo (Erdogan y col., 2015) de modo que la fertilidad de las superficies arenosas podría mejorarse con la introducción del hidrochar (Laube y Reza, 2016). Por otra parte, sus estructuras porosas, junto con su capacidad de adsorción promueven el crecimiento de colonias microbianas en el hidrochar, lo que se convierte en un espacio de almacenamiento de nutrientes. Los posibles usos de la cadena de valor de los procesos de hidrocarbonización aparecen esquematizados en la Figura 2.3-2.

En general, la utilización de HTC en aplicaciones de relevancia ambiental es bastante novedosa, y aún se requiere mucha investigación adicional para poder explorar completamente el potencial y posterior uso del proceso en tales aplicaciones (Jin y Enomoto, 2009).

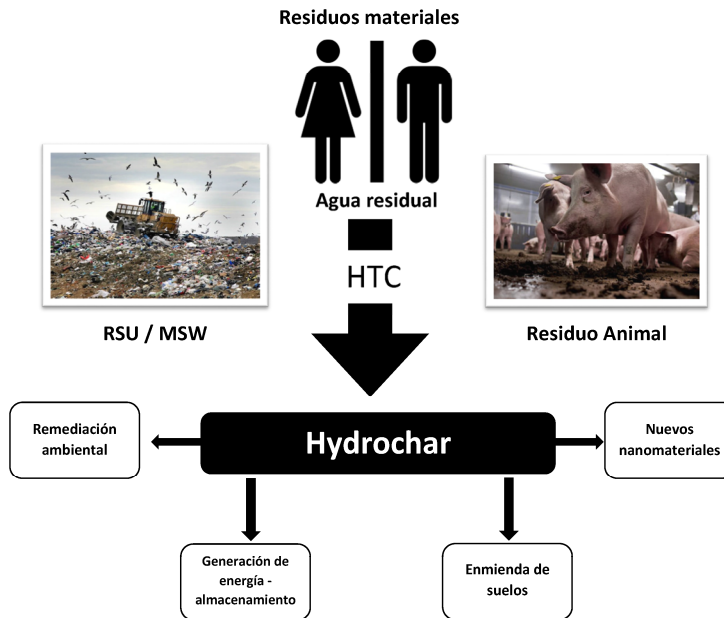


Figura 2.3-2. Posibles usos de los materiales procedentes de residuos y su aplicación de HTC.

2.4 Planificación y diseño de experimentos. Modelado matemático

Para abordar el estudio del efecto de las variables de proceso sobre la hidrocarbonización se utilizó un diseño de experimentos (DoE) para planificar las series de laboratorio y, posteriormente se analizaron los datos mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM). La combinación del diseño de experiencias con el análisis de superficie de respuesta (DoE/RSM) es una metodología especialmente útil para poner de manifiesto la existencia de interacciones entre las variables, lo que resulta muy complicado utilizando la metodología clásica de planificar los experimentos “paso a paso”. Además, la distribución del dominio experimental siguiendo criterios de optimización del número de población muestral, o número de experimentos, permite reducir los recursos destinados a la experimentación y además, diseñar el número de experiencias totales en función del número de variables independientes, de forma que, por un lado se tenga una distribución homogénea y por otro lado ayude a obtener resultados favorables en los indicadores de calidad de los parámetros estadísticos a analizar. En el presente trabajo se utilizó el Diseño Central Compuesto (CCD) como recurso, y tanto su desarrollo como los valores numéricos, para el caso del proceso termoquímico a tratar, serán expuestos en la sección de materiales y métodos experimentales.

2.5 Simulación de los procesos termoquímicos

Para llevar a cabo la simulación del proceso de hidrocarbonización, en este estudio se hizo uso de la herramienta informática Comsol Multiphysics, que puede definirse como una potente interfaz diseñada de forma multidisciplinar para simular los fenómenos físicos y químicos en las disciplinas de electricidad, mecánica, fluido dinámica y aplicaciones químicas, entre otras.

El motor de cálculo se basa en avanzadas estrategias de resolución de ecuaciones mediante métodos numéricos, para modelar y simular problemas basados en fenómenos físicos. Los diferentes fenómenos se pueden acoplar para ser resueltos de forma simultánea, y permite interactuar con las condiciones de geometría, mallado, configuración física de los elementos, condiciones de contorno, diferentes estudios, resolver las ecuaciones, el posprocesado y la visualización (Souza-Santos, 2004). De

forma adicional se puede plantear la inclusión de ecuaciones de forma manual. En el software se encuentran preinstaladas bases de datos de ecuaciones que describen diferentes tipos de fenómenos, que pueden acoplarse, y por tanto personalizar diferentes análisis. Igualmente existen preestablecidas propiedades de materiales, condiciones de contorno, y recursos a modo de plantillas. Todo esto ayuda a reducir sustancialmente el tiempo de trabajo y aporta mayor productividad.

El módulo de CFD (Dinámica de fluidos computacional) lo utilizan ingenieros y científicos para comprender, predecir y diseñar el flujo en sistemas cerrados y abiertos. Este tipo de simulaciones suelen producir nuevos y mejores productos, y el funcionamiento de los dispositivos y procesos en comparación con estudios empíricos puros que permiten contrastar y validar las simulaciones por ordenador. Como parte de una investigación, las simulaciones dan estimaciones exactas de los patrones de flujo, pérdidas de presión, las fuerzas sobre las superficies sometidas a un flujo y distribución de las temperaturas.

Por otra parte, la distribución de temperaturas se puede calcular a través del módulo Heat Transfer, el cual tiene en cuenta los mecanismos de conducción, convección y radiación.

Finalmente, el módulo Chemical Reaction Engineering está diseñado especialmente para modelar procesos químicos que se ven afectados por la composición química, la cinética de la reacción, el flujo del fluido y la temperatura como función del tiempo y el espacio.

La interfaz de trabajo incluye las leyes de conservación para el momento, la masa y la energía. Estas leyes se expresan en las ecuaciones en derivadas parciales, que se resuelven por el módulo junto con las condiciones iniciales correspondientes y las condiciones de contorno. Las ecuaciones se resuelven usando formulaciones de elementos finitos estabilizados para el flujo del fluido, en combinación con la resolución mediante el método de Newton e incorporando variables dependientes del tiempo.

De forma esquemática se puede resumir el flujo de trabajo mediante los siguientes pasos: definir la geometría, seleccionar el fluido que va a ser modelado, seleccionar el tipo de flujo, definir las condiciones iniciales y de contorno, definir la malla de elementos finitos, seleccionar un método de resolución, y visualizar los resultados. A todos estos pasos se accede desde la interfaz de COMSOL.

La estrategia del diseño de este tipo de modelo, aplicado a los procesos termoquímicos de la biomasa, reside en poder acoplar a cada ecuación que rige un mecanismo físico o químico, los valores de temperatura en cada instante. Así, la variable temperatura (que influirá en todos los fenómenos del proceso de simulación) no recibe un valor constante, sino que es una función del tiempo que estará relacionada con las propiedades físicas del medio (como ocurre en el mecanismo real del proceso), lo que influirá en el carácter transitorio de las diferentes variables. Asimismo, una vez obtenidos los modelos de los procesos termoquímicos no se obtendrá simplemente un resultado del estado final del proceso, sino un escenario temporal del estado del sistema en cada instante, lo que aporta mayor información al estudio. Este planteamiento supone la presencia de un mayor valor añadido en los resultados de la experimentación, hecho que se ve más agudizado en los procesos en los que interactuar con el sistema resulta una fuerte limitación, como es el caso de la carbonización hidrotérmica, que debido a presentar una condición de sistema cerrado sometido a autopresión, hace realmente complicado tener valores del proceso que se encuentren entre el tiempo de inicio y final de la reacción (Basu, 2006 y 2013). En los últimos años, el gran avance de la computación y la accesibilidad en términos de recursos ha hecho que se pueda plantear la resolución de este tipo de sistemas que hasta la fecha suponía una barrera matemática sin solución, y hacía que la simulación asistida por ordenador no pudieran abordarse desde la vertiente planteada.

Los trabajos centrados en los mecanismos de reacción que tienen lugar durante el proceso de hidrocarbonización han estado generalmente focalizados en el estudio y el análisis de las variables de proceso y en cómo éstas afectan a las características finales de los hidrocarbonizados, principalmente, atendiendo bien a propiedades superficiales, al poder calorífico superior o al comportamiento como precursor de otras aplicaciones.

Por otro lado, el estudio cinético de la hidrocarbonización es menos común, siendo importante para el diseño del proceso y la selección de variables. En algunos estudios como el planteado por Yan y col. (2012) se abordó el mecanismo cinético de la degradación pirolítica de madera de pino hidrocarbonizada, pero no el mecanismo de hidrocarbonización en sí mismo. Reza y col. (2013) estudiaron los mecanismos cinéticos de la reacción de hidrocarbonización de madera de pino (loblolly pine), y desarrollaron un modelo atendiendo, de forma simultánea, a la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa utilizando un modelo de pseudo primer orden. El estudio de la cinética de HTC

fue también abordado por Jatzwauck y col. (2015) utilizando como precursor junco (*Juncus effusus*), estudiando también el efecto del ácido nítrico actuando como catalizador. Sin embargo, estos modelos no plantearon incluir como factor influyente el mecanismo de calentamiento durante la reacción, y concluyeron que sería importante continuar estudiando los parámetros cinéticos de diferentes biomásas para conseguir entender la complejidad del proceso con carácter general.

Así, en el presente trabajo se afrontó el estudio de los mecanismos cinéticos incorporando la temperatura como variable dependiente del tiempo y que será un factor importante durante el proceso de calentamiento e inicio de la reacción.

El grupo de investigación en el que se enmarca la citada tesis doctoral contó con la colaboración del centro de investigación Fundación Computación y Tecnologías Avanzadas de Extremadura (COMPUTAEX), dónde se utilizó el supercomputador Lusitania en los casos en los que la potencia de los computadores disponibles no era suficiente; Este trabajo ha sido financiado por el proyecto “Aprovechamiento integral de residuos biomásicos de alta humedad con fines energéticos y medioambientales mediante hidrocarbonización térmica y digestión anaerobia” de referencia CTM2014-55998-R del Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España”.

2.6 Objeto y alcance del trabajo

A la vista de todo lo comentado en los apartados anteriores, es evidente que la hidrocarbonización es una técnica termoquímica que presenta un claro interés económico y medioambiental. Sin embargo, en la actualidad, el grado de desarrollo comercial del proceso de hidrocarbonización es aún bastante limitado, si bien cabe destacar que, recientemente, en España, Estados Unidos y Alemania se han construido plantas de hidrocarbonización con capacidad para procesar miles de toneladas de residuos al año. No obstante, el funcionamiento de estas instalaciones se basa fundamentalmente en el método de ensayo y error, por lo que las condiciones de proceso utilizadas distan mucho de ser las ideales.

De acuerdo con Titirici y col. (2012 y 2013), y Jin y col., (2104) aún existen importantes lagunas en el conocimiento del proceso de hidrocarbonización, lo que supone un importante lastre para la extensión e implementación comercial de dicho

proceso, particularizando en las condiciones de diseño y operación de las experiencias, análisis de tendencias y los efectos de éstas sobre el rendimiento sólido. También proponen posibles caminos o soluciones que disminuyan la dificultad que supone la heterogeneidad en composición y forma de la biomasa, y por tanto, en los mecanismos de reacción. A su vez, plantean la posibilidad de generar modelos que permitan extrapolar conclusiones. Así, se busca suplir la laguna de modelos tanto matemáticos como físicos que sean desarrollados y que ayuden a trabajar en la optimización del proceso, colaborando con el desarrollo del conocimiento y su implantación industrial y comercial encaminada al apoyo sostenible que esta técnica puede suponer en los próximos años.

Entre estos vacíos científicos destaca, principalmente, el desarrollo de un modelo matemático que permita describir con precisión el proceso de hidrocarbonización. Este desarrollo se ve dificultado por el grado de complejidad de los mecanismos involucrados en el proceso y por la gran variabilidad de las condiciones experimentales y equipos empleados en los numerosos estudios publicados. Por lo que respecta a este último aspecto, hay que destacar que la cinética del proceso no sólo depende de las velocidades de las reacciones químicas sino también de otros aspectos, como por ejemplo, los procesos de transferencia de calor. Como consecuencia, la instalación experimental utilizada juega un papel fundamental en los resultados obtenidos, lo que limita seriamente la posibilidad de obtener conclusiones globales que tengan una validez general.

Teniendo en cuenta estas premisas se propusieron dos objetivos fundamentales:

1) Analizar en profundidad cuales son las variables de proceso que ejercen una mayor influencia sobre la hidrocarbonización de materiales biomásicos, determinando cómo afectan a las propiedades de los hidrocarbonizados resultantes.

2) Encontrar una metodología experimental que permita desarrollar un modelo cinético que pueda ser aplicado a cualquier instalación experimental y que permita predecir los rendimientos del proceso y la densificación energética del biocombustible sólido obtenido.

Para lograr estos objetivos generales se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1) Aplicación de la metodología de diseño de experiencias y superficie de respuesta para analizar el efecto de las variables de proceso: temperatura, tiempo y ratio biomasa/agua. Dicho análisis se realizará sobre el residuo biomásico piel de tomate y la celulosa pura. También, se llevará a cabo una caracterización de los materiales hidrocarbonizados desde el punto de vista químico y morfológico, como recurso para ayudar a entender el proceso de hidrocarbonización.

2) Desarrollar un modelo cinético que permita obtener una información cuantitativa de las fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina que son reactivas al proceso de pirólisis. La idea de partida es que esta información podría ser muy útil para describir la hidrocarbonización de los materiales biomásicos, ya que dichas fracciones podrían jugar un papel fundamental en la cinética del proceso.

3) Puesta a punto de un modelo que acepte predecir la temperatura de proceso en el interior del reactor para cualquier condición de calentamiento fijada. De esta forma la temperatura pasará a ser una función continua y conocida, $T(t)$.

4) Desarrollar un modelo cinético en función de las fracciones reactivas indicadas en el objetivo específico 2) y que utilice la temperatura $T(t)$. El interés de este modelo reside en el hecho de que podría ser aplicado a cualquier tipo de instalación.

Es obvio que los objetivos planteados en la presente tesis doctoral son ambiciosos. Evidentemente, al ser un tema novedoso y no existir referentes claros en cuanto a la metodología a emplear, a lo largo de la realización del presente trabajo han surgido numerosos problemas y, en ocasiones, se han encontrado serias dificultades. Un ejemplo claro fue el encontrar el papel que juega la rampa de calentamiento hasta que se alcanzan las temperaturas de consigna, periodo que es sistemáticamente ignorado en los trabajos publicados. Sin embargo, tanto los aciertos como los errores permitieron una retroalimentación que se ha traducido en una mejora paulatina en la técnica de análisis del proceso de hidrocarbonización. Por este motivo, en el capítulo 4, correspondiente al análisis y discusión de los resultados, se presentan dichos resultados siguiendo una secuencia lineal en el tiempo, ya que la información obtenida en cada etapa se utilizó para abordar la siguiente. El resultado final obtenido ha sido la propuesta de una metodología que aborda de forma sistemática el estudio del proceso de hidrocarbonización de materiales biomásicos y que puede ser válida para cualquier instalación experimental.

2.7 Bibliografía

Álvarez-Murillo, A., Ledesma, B., Román, S., Sabio, E., & Gañán, J. (2015). Biomass pyrolysis toward hydrocarbonization. Influence on subsequent steam gasification processes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 380–389. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.030>

Antonietti, M., & Titirici, M.-M. (2010). Coal from carbohydrates: The “chimie douce” of carbon. *Comptes Rendus Chimie*, 13(1), 167–173. <http://doi.org/10.1016/j.crci.2009.02.005>

Asghari Salak, F., & Yoshida, H. (2006). Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from D-Fructose in Subcritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res*, 45(2163-2173). <http://doi.org/10.1016/j.ies.2006.05.011>

Baccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titirici, M.-M., & Antonietti, M. (2009). Structural Characterization of Hydrothermal Carbon Spheres by Advanced Solid-State MAS 13 C NMR Investigations. *Journal of Physical Chemistry*, 113(22), 9644–9654. <http://doi.org/10.1021/jp901582x>

Basso, D., Weiss-Hortala, E., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., & Fiori, L. (2015). Hydrothermal carbonization of off-specification compost: A byproduct of the organic municipal solid waste treatment. *Bioresource Technology*, 182, 217–224. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.118>

Basu, P. (2006). *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. Taylor & Francis Group (Vol. 53). <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Basu, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00013-7>

Berge, N. D., Ro, K. S., Mao, J., Flora, J. R. V., Chappell, M. A., & Bae, S. (2011). Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams. *Environmental Science & Technology*, 45(13), 5696–5703. <http://doi.org/10.1021/es2004528>

Bergius, F. (1928). Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung. *Naturwissenschaften*, 16(6), 104. <http://doi.org/10.1007/BF01505982>

Bergius, F. (1937). Conversion of Wood To Carbohydrates. *Industrial & Engineering Chemistry*, 29(3), 247–253. <http://doi.org/10.1021/ie50327a002>

Brosch, T., Patel, M. K., & Sander, D. (2014). Affective Influences on Energy-Related Decisions and Behaviors. *Frontiers in Energy Research*, 2(March), 1–12. <http://doi.org/10.3388chheda9/fenrg.2014.00011>

Carrasco, E., & Roy, C. (1992). Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass *. *Wood Sci. Technol*, 26, 189–208.

Carrasco, J. E., Sáiz, M. C., Navarro, A., Soriano, P., Sáez, F., & Martínez, J. M. (1994). Effects of dilute acid and steam explosion pretreatments on the cellulose structure and kinetics of cellulosic fraction hydrolysis by dilute acids in lignocellulosic materials. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45-46(1), 23–34. <http://doi.org/10.1007/BF02941785>

Catallo, W. J., Shupe, T. F., & Eberhardt, T. L. (2008). Hydrothermal processing of biomass from invasive aquatic plants. *Biomass and Bioenergy*, 32(2), 140–145. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.07.009>

Chheda, J. N., Román-Leshkov, Y., & Dumesic, J. A. (2007). Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono-and poly-saccharides. *Green Chemistry*, (9), 342–350. <http://doi.org/10.1039/b611568c>

Costanza, R., Darge, R., De Groot, R., Farberk, S., Grasso, M., Hannon, B., Van Den Belt, M. (1997). The value of the world's ecosystem services and natural capital. *NATURE*, 387(15), 253–260.

Diffenbaugh, N. S., & Field, C. B. (2013). Changes in Ecologically Critical Terrestrial Climate Conditions. *Science*, 341, 486–492.

Doherty, W. O. S., Mousavioun, P., & Fellows, C. M. (2011). Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops and Products*, 33(2), 259–276. <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.022>

Erdogan, E., Atila, B., Mumme, J., Reza, M. T., Toptas, A., Elibol, M., & Yanik, J. (2015). Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor. *Bioresource Technology*, 196, 35–42. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.115>

Ewing, B., Moore, D., Goldfinger, S. H., Oursler, A., Reed, A., & Wackernagel, M. (2010). Ecological Footprint Atlas 2010. Global Footprint Network, 1–111. Retrieved from www.footprintnetwork.org/images/uploads/Ecological_Footprint_Atlas_2010.pdf

Falco, C., Baccile, N., & Titirici, M.-M. (2011). Green Chemistry Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, 13, 3273–3281. <http://doi.org/10.1039/c1gc15742f>

Fargione, J., Hill, J., Tilman, D., Polasky, S., & Hawthorne, P. (2008). Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt. *Science*, 319(5867), 1235–1238.

Frank, M. (2014). Second Preparatory Meeting of the 22 nd OSCE . Session II : Cross-dimensional Impacts of Natural and Man-Made Disasters , Population movements in the context of natural disasters. In 22nd OSCE. The UN Refugee Agency. Retrieved from <http://www.unhcr.org/protection/environment/>

Gao, Y., Wang, X.-H., Yang, H.-P., & Chen, H.-P. (2012). Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. *Energy*, 42(1), 457–465. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2012.03.023>

García-Olivares, A., Ballabrera-Poy, J., García-Ladona, E., & Turiel, A. (2012). A global renewable mix with proven technologies and common materials. *Energy Policy*, 41, 561–574. <http://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.11.018>

Garrote, G., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (1999). Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, 57(3), 191–202. <http://doi.org/10.1007/s001070050039>

González, J. F., Román, S., Engo, G., Encinar, J. M., & Martínez, G. (2011). Reduction of tars by dolomite cracking during two-stage gasification of olive cake. *Biomass and Bioenergy*, 35(10), 4324–4330. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.08.001>

Hao, W., Björkman, E., Lilliestråle, M., & Hedin, N. (2013). Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂. *Applied Energy*, 112, 526–532. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.02.028>

Hall, C. A. S., Balogh, S., & Murphy, D. J. R. (2005). What is the Minimum EROI that a Sustainable Society Must Have? *Energies*, 2, 25–47. <http://doi.org/10.3390/en20100025>

He, C., Giannis, A., & Wang, J.-Y. (2013). Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Applied Energy*, 111, 257–266. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.084>

He, L.-N., Rogers, R. D., Su, D., Tundo, P., & Conrad Zhang, Z. (2014). *Green Chemistry and Sustainable Technology*. Springer Berlin Heidelberg.

Heilmann, S. M., Davis, H. T., Jader, L. R., Lefebvre, P. A., Sadowsky, M. J., Schendel, F. J., Valentas, K. J. (2010). Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy*, 34(6), 875–882. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.01.032>

Hoekman, S. K., Broch, A., & Robbins, C. (2011). Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. *Energy & Fuels*, 25, 1802–1810. <http://doi.org/10.1021/ef101745n>

Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106(9), 4044–4098. <http://doi.org/10.1021/cr068360d>

Hu, F., & Ragauskas, A. (2012). Pretreatment and Lignocellulosic Chemistry. *Bioenergy Resource*, 5(4), 1043–1066. <http://doi.org/10.1007/s12155-012-9208-0>

Huo, Z., Xu, L., Zeng, X., Yao, G., & Jin, F. (2014). Catalytic Hydrothermal Conversion of Biomass-Derived Carbohydrates to High Value-Added Chemicals. In *Catalytic Hydrothermal Conversion of Biomass-Derived Carbohydrates to High Value-Added Chemicals* (pp. 139–152). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_6

Hwang, I.-H., Aoyama, H., Matsuto, T., Nakagishi, T., & Matsuo, T. (2012). Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using subcritical water. *Waste Management*, 32(3), 410–416. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.10.006>

Jazrawi, C., Biller, P., Ross, A. B., Montoya, A., Maschmeyer, T., & Haynes, B. S. (2013). Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. *Algal Research*, 2(3), 268–277. <http://doi.org/10.1016/j.algal.2013.04.006>

Jatzwauck, M., & Schumpe, A. (2015). Kinetics of hydrothermal carbonization (HTC) of soft rush. *Biomass and Bioenergy*, 75, 94–100. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.02.006>

Jin, F., & Enomoto, H. (2009). Hydrothermal conversion of biomass into value-added products: technology that mimics nature. *BioResources*, 4(2), 704–713.

Jin, F., Wang, Y., Zeng, X., Shen, Z., & Yao, G. (2014). Water Under High Temperature and Pressure Conditions and Its Applications to Develop Green Technologies for Biomass Conversion (pp. 3–28). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_1

Jones, D. W., Leiby, P. N., Paik, I. K., Bohi, D., Brown, S., Davis, S., ... Smith, H. (2003). Oil Price shocks and the macroeconomy: what has been learned since 1996 We thank. *Energy*.

Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R. M., & Arai, K. (1999). Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(8), 2888–2895. <http://doi.org/10.1021/ie9806390>

Klass, D. L. (1998). *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. Academic Press.

Knežević, D., Van Swaaij, W. P. M., & Kersten, S. R. A. (2009). Hydrothermal conversion of biomass: I, glucose conversion in hot compressed water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(10), 4731–4743. <http://doi.org/10.1021/ie801387v>

Knežević, D., Van Swaaij, W., & Kersten, S. (2010). Hydrothermal conversion of biomass. II. conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(1), 104–112. <http://doi.org/10.1021/ie900964u>

Laube, H., & Reza, M. T. (2016). Application of biosorbents for ion removal from sodium lactate fermentation broth. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 10–19. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.044>

Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Emmerich, K.-H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71–106. <http://doi.org/10.4155/bfs.10.81>

Lin, H., Su, J., Liu, Y., & Yang, L. (2014). Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Value-Added Organic Acids in Aqueous Media. In *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion* (pp. 109–138). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_5

Lu, X., Pellechia, P. J., Flora, J. R. V., & Berge, N. D. (2013). Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*, 138, 180–190. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.163>

Lynam, J. G., & Cornella, C. J. (2011). University of Nevada, Reno Pretreatment of Lignocellulosic Biomass with Acetic Acid, Salts, and Ionic Liquids, 102–108.

Lynam, J. G., Reza, M. T., Yan, W., Vásquez, V. R., & Coronella, C. J. (2015). Hydrothermal carbonization of various lignocellulosic biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 5(2), 173–181. <http://doi.org/10.1007/s13399-014-0137-3>

Medium-Term Market Report 2014. Obtenido de: <http://www.iea.org/>. Fecha de acceso: 30.08.2016

Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., & Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*, 102(19), 9255–9260. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.099>

Mumme, J., Titirici, M.-M., Pfeiffer, A., Lüder, U., Reza, M. T., & Mašek, O. (2015). Hydrothermal Carbonization of Digestate in the Presence of Zeolite: Process Efficiency and Composite Properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(11), 2967–2974. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00943>

Muthuraman, M., Namioka, T., & Yoshikawa, K. (2010). A comparison of co-combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste. *Bioresource Technology*, 101(7), 2477–2482. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.060>

Oliveira, I., Blöhse, D., & Ramke, H.-G. (2013). Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresource Technology*, 142, 138–146. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.125>

Onwudili, J. A. (2014). Hydrothermal Gasification of Biomass for Hydrogen Production (pp. 219–246). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_10

Parshetti, G. K., Liu, Z., Jain, A., Srinivasan, M. P., & Balasubramanian, R. (2013). Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. *Fuel*, 111, 201–210. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.052>

Pińkowska, H., Wolak, P., & Złocińska, A. (2011). Hydrothermal decomposition of xylan as a model substance for plant biomass waste – Hydrothermolysis in subcritical water. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 3902–3912. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.015>

Ramke, H.-G., Blöhse, D., Lehmann, H.-J., Fettig, J., & Höxter, S. T. (2009). Hydrothermal Carbonization of Organic Waste Sardinia 2009: Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium. In *Sardinia 2009: Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium*.

Reza, M. T., Lynam, J. G., Vasquez, V. R., & Coronella, C. J. (2012). Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(2), 225–234. <http://doi.org/10.1002/ep.11615>

Reza, M. T., Yan, W., Uddin, M. H., Lynam, J. G., Hoekman, S. K., Coronella, C. J., & Vásquez, V. R. (2013). Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology*, 139, 161–169. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.028>

Reza, M. T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G., & Mumme, J. (2014). Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Applied Bioenergy*, 1(1), 11–29. <http://doi.org/10.2478/apbi-2014-0001>

Reza, M. T., Rottler, E., Tölle, R., Werner, M., Ramm, P., & Mumme, J. (2015). Production, characterization, and biogas application of magnetic hydrochar from cellulose. *Bioresource Technology*, 186, 34–43. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.044>

Reza, M. T., Freitas, A., Yang, X., & Coronella, C. J. (2016). Wet Air Oxidation of Hydrothermal Carbonization (HTC) Process Liquid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(6), 3250–3254. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00292>

Rizhikovs, J., Zandersons, J., Spince, B., Dobele, G., & Jakab, E. (2012). Preparation of granular activated carbon from hydrothermally treated and pelletized deciduous wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 68–76. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.09.009>

Román, S., Nabais, J. M. V., Laginhas, C., Ledesma, B., & González, J. F. (2012). Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Processing Technology*, 103, 78–83. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.009>

Sabio, E., Álvarez-Murillo, A., Román, S., & Ledesma, B. (2016). Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables. *Waste Management*, 47, 122–132. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.016>

Saha, B. C. (2003). Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30(5), 279–91. <http://doi.org/10.1007/s10295-003-0049-x>

Scallet, B. L., Gardner, J. H., With, B. L. S., Gardner, J. H., & 67, V. (1945). Formation of 5-Hydroxymethylfurfural from D-Glucose in Aqueous Solution¹. *Journal of the American Chemical Society*, 67(11), 1934–1935. <http://doi.org/10.1021/ja01227a017>

Schuhmacher, J.P., Huntjens, F.J., and van Krevelen, D.W. (1960) Chemical structure and properties of coal XXVI – studies on artificial coalification. *Fuel*, 39, 223–234.

Searchinger, T., Heimlich, R., Houghton, R. A., Dong, F., Elobeid, A., Fabiosa, J., ... Yu, T.-H. (2008). Use of U.S. croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change. *Science (New York, N.Y.)*, 319(5867), 1238–40. <http://doi.org/10.1126/science.1151861>

Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281–2289. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>

Souza-Santos, M. L. d. (2004). Solid Fuels Combustion and Gasification. Modeling, Simulation and Equipment Operation. *Mechanical Engineering*, 1– 431. <http://doi.org/10.1201/9780203027295>

Sun, K., Ro, K., Guo, M., Novak, J., Mashayekhi, H., & Xing, B. (2011). Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresource Technology*, 102(10), 5757–5763. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.038>

Titirici, M. M., Thomas, A., Yu, S.-H., Müller, J.-O., & Antonietti, M. (2007a). A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization. *Chemistry of Materials*, 19, 4205–4212. <http://doi.org/10.1021/cm0707408>

Titirici, M.-M., Thomas, A., & Antonietti, M. (2007b). Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? *New Journal of Chemistry*, (31), 787–789. <http://doi.org/10.1039/b616045j>

Titirici, M.-M., Antonietti, M., & Baccile, N. (2008). Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chemistry*, 10, 1204–1212. <http://doi.org/10.1039/b807009a>

Titirici, M.-M. (2012). Hydrothermal Carbonisation: A Sustainable Alternative to Versatile Carbon Materials. Doctoral Thesis.

Titirici, M.-M., & Kruse, A., Baris, D., Troger, N., Wieczorek, P. (2013). Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes. *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*. United Kingdom. <http://doi.org/10.1002/9781118622179>

Toor, S. S., Rosendahl, L. A., Hoffmann, J., Pedersen, T. H., Nielsen, R. P., & Søggaard, E. G. (2014). Hydrothermal Liquefaction of Biomass (pp. 189–217). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_9

Van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., & Ptasinski, K. J. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 3748–3762. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023>

Wang, Y., Yao, G., & Jin, F. (2014). Hydrothermal Conversion of Cellulose into Organic Acids with a CuO Oxidant (pp. 31–59). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_2

Watanabe, M., Aida, T. M., & Smith, R. L. (2014). Review of Biomass Conversion in High Pressure High Temperature Water (HHW) Including Recent Experimental Results

(Isomerization and Carbonization) (pp. 249–274). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_11

Wirth, B., & Toufiq Reza, M. (2016). Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. *Sustainable Chemistry and Engineering*, 4, 1673–1678. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01607>

Xiao, L.-P., Shi, Z.-J., Xu, F., & Sun, R.-C. (2012). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 118(118), 619–623. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.060>

Xu, C. C., Shao, Y., Yuan, Z., Cheng, S., Feng, S., Nazari, L., & Tymchyshyn, M. (2014). Hydrothermal Liquefaction of Biomass in Hot-Compressed Water, Alcohols, and Alcohol-Water Co-solvents for Biocrude Production (pp. 171–187). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_8

Yan, W., Islam, S., Coronella, C. J., & Vásquez, V. R. (2012). Pyrolysis kinetics of raw/hydrothermally carbonized lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(2), 200–204. <http://doi.org/10.1002/ep.11601>

Yoshikawa, K., & Prawisudha, P. (2014a). Sewage Sludge Treatment by Hydrothermal Process for Producing Solid Fuel (pp. 385–409). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_15

Yoshikawa, K., & Prawisudha, P. (2014b). Hydrothermal Treatment of Municipal Solid Waste for Producing Solid Fuel (pp. 355–383). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_14

Yu, Y., Lou, X., & Wu, H. (2008). Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. *Energy & Fuels*, 22, 46–60.

Yu, Y., & Wu, H. (2010). Understanding the Primary Liquid Products of Cellulose Hydrolysis in Hot-Compressed Water at Various Reaction Temperatures. *Energy & Fuels*, (24), 1963–1971. <http://doi.org/10.1021/ef9013746>

Zeng, X., Yao, G., Wang, Y., & Jin, F. (2014). Hydrothermal Conversion of Lignin and Its Model Compounds into Formic Acid and Acetic Acid (pp. 61–82). http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_3

Zhang, X., Yang, W., & Blasiak, W. (2011). Modeling Study of Woody Biomass: Interactions of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin. *Energy & Fuels*, 25(10), 4786–4795. <http://doi.org/10.1021/ef201097d>

Zhao, P., Shen, Y., Ge, S., Chen, Z., & Yoshikawa, K. (2014). Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. *Applied Energy*, 131, 345–367. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.038>

3

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen los materiales, así como los sistemas y procedimientos experimentales empleados en este trabajo. De este modo, además de los precursores objeto de estudio, se detallan las técnicas de análisis utilizadas en la caracterización de los mismos y los hidrochars obtenidos. Asimismo, se describe la instalación y el procedimiento empleado en los ensayos de hidrocarbonización. Por último, se define la metodología seguida para la simulación matemática de los procesos llevados a cabo.

3.1 Materiales precursores

A continuación, se detallan tanto los reactivos como los precursores utilizados, indicando una breve descripción de éstos.

3.1.1 Piel de tomate

La piel de tomate se adquirió de la industria TOMALIA (S.C.U.G.), dedicada al procesado de tomate para su elaboración como conserva, localizada en la región de Extremadura (Ctra. Valdehornillos, km. 1,5, 06410. Santa Amalia, Badajoz). En el proceso productivo se obtienen semillas y pieles, originadas como pulpa, en equipos en los que se extrae el concentrado de tomate para el posterior procesado, sin embargo, en el presente estudio sólo se trabajó con la piel de tomate, ya que en estudios previos se encontró que este material da un hidrocarbonizado de alta calidad. Además, de esta forma se evitaba introducir una complejidad adicional al estudio, puesto que la piel y la semilla presentan una composición muy diferente.

El residuo en su totalidad se transportó hasta el lugar de trabajo en contenedores cerrados a 10 °C. Una vez analizada la humedad de la muestra recibida, se procedió a separar la piel y semilla del tomate mediante separación manual por densidad, introduciéndose la muestra en un tanque de 25 litros con agua. Tras un corto periodo de tiempo, las semillas se depositan en el fondo, quedándose la piel en la superficie. Tras la separación, ambas partes se secaron durante la noche a una temperatura de 105 °C, y posteriormente se tamizaron a un tamaño de partícula aproximadamente de 0,5 mm de diámetro (CISA 200/50, Norma ISO-3310.1). Para el presente estudio, como se comentó con anterioridad, solo se usó la piel, y, una vez obtenida la muestra seca se colocó en un desecador para sus posteriores ensayos y análisis.

3.1.2 Madera de Encina

La madera de encina o "*Quercus ilex*" la suministró el Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de Extremadura (CICYTEX), Finca La Orden situada en Valdesequera (Carretera Badajoz - Cáceres, km 64,5. CP 06071, Badajoz).

En primer lugar, la misma fue triturada y tamizada (CISA 200/50, Norma ISO-3310.1) hasta un tamaño de partícula comprendido entre 0,5 y 1 mm (CISA 200/50, Norma ISO-3310.1). Una vez seleccionado el material, se lavó con el objeto de eliminar el polvo adherido a las partículas y al igual que en el apartado anterior, la biomasa se secó en estufa a 105 °C hasta conseguir un peso constante de muestra y asegurar que estaba totalmente libre de humedad. A continuación, la muestra seca se colocó en un desecador para llevar a cabo los sucesivos análisis.

3.1.3 Hueso de aceituna

Del mismo modo que en el caso de la madera de encina, el hueso de aceituna lo facilitó el Instituto de Investigaciones Agrarias Finca La Orden. El tratamiento dado a la misma, fue idéntico al descrito en el caso del residuo anterior.

3.1.4 Subproducto de fabricación de cerveza

El subproducto de la fabricación de cerveza lo proporcionó la empresa extremeña Ballut Cerveza (Cervecería Artesana Natural Extremeña S.L.), ubicada en Badajoz (Pol. Industrial El Nevero, Calle Dieciocho, Nave 25, 06006). Dicho subproducto es el resultante del proceso de prensado y filtración del mosto obtenido tras la sacarificación del grano de cereal malteado.

El subproducto se transportó en contenedores cerrados a 10 °C hasta el lugar de trabajo, dónde se sometió, en primer lugar, a calentamiento en estufa a 105 °C para lograr su completo secado, determinando la pérdida de peso hasta su estabilidad, y posteriormente, a trituración y tamización hasta un tamaño de partícula entre 0,5 y 1 mm. Por último, se reservó en desecadores hasta sus posteriores ensayos.

3.1.5 Celulosa, hemicelulosa y lignina

La celulosa microcristalina se adquirió de la casa comercial *Alfa Aesar* (Thermo Fischer Scientific). En el caso de la hemicelulosa, debido a su difícil dispensación, se optó por adquirir su principal componente, el xilano, a la casa *Sigma Aldrich*. Por último, la lignina, pura, fue abastecida por la empresa *Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (TCI)*.

Los tres materiales se secaron, por separado, en estufa a 105 °C hasta pesada constante, y posteriormente se almacenaron en frascos cerrados colocados en un desecador hasta su posterior manipulación y análisis.

3.2 Caracterización y análisis del material de partida y los hidrocarbonizados

Si bien la nomenclatura empleada para los materiales de partida se ha definido en base al nombre de éstos en castellano (PT, piel de tomate; EN, madera de encina; HA, hueso de aceituna; SC, subproducto fabricación de cerveza), en el caso de las técnicas y los análisis de caracterización, la designación abreviada de los mismos se ha realizado en base a su designación en inglés para facilitar su estudio comparativo con otros trabajos de la bibliografía.

Los análisis efectuados, tanto para los precursores de partida como para los hidrochars obtenidos, se detallan a continuación.

3.2.1 Poder Calorífico

El poder calorífico de un combustible es la cantidad de calor que se desprende en la combustión completa por unidad de masa de material. En función de cómo se lleve a cabo la determinación de este valor se puede distinguir entre poder calorífico superior (HHV) y poder calorífico inferior (LHV).

HHV (Higher Heating Value): Es la energía total liberada en el proceso de combustión en el interior de un calorímetro o bomba calorimétrica, en que se oxida totalmente el material, en presencia de un comburente, dónde se observa además la condensación (por ser un sistema cerrado) de la humedad en las paredes del equipo.

LHV (Lower Heating Value): Es la energía que se desprende en un sistema abierto, como el que tendría lugar en un hogar industrial, sin tener en cuenta el calor latente de vaporización del agua, que se evacuaría con los humos del proceso.

La determinación del HHV se efectuó utilizando una bomba calorimétrica de combustión de O₂ (Parr 1351) de acuerdo con las especificaciones técnicas del fabricante (European Committee for Standardization, 2005, UNE-EN 14918).

3.2.2 *Análisis Elemental*

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O) presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y N₂, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después son selectivamente separados en columnas específicas para su posterior desorción térmica. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

El análisis elemental de las muestras se llevó a cabo en un analizador elemental (Eurovector EA 3000), de acuerdo con la norma CEN/TS 15104 (para determinar el contenido de C, H y N) (CEN/TS 335 Biomass standards, 2004) dando el resultado en porcentaje en masa de cada uno de ellos en base seca. Antes de ser introducidos en el mismo, las muestras estaban perfectamente secas con el objetivo de eliminar el hidrógeno y el oxígeno procedente de su humedad, y así obtener los resultados en base seca como se ha mencionado.

El porcentaje de C, H y N y S será una media de los valores obtenidos en los ensayos realizados. El analizador elemental calcula automáticamente estos datos. El porcentaje de oxígeno (O) de la muestra se calcula por diferencia según la ecuación Ec. [3.2-1]:

$$O = 100 - (C + H + N + S) \qquad \text{Ec. [3.2-1]}$$

3.2.3 Análisis Inmediato

El Análisis Inmediato es el conjunto de ensayos mediante los cuales se determinan los porcentajes de Humedad, Materia Volátil, Carbono fijo y Cenizas, que son parámetros característicos importantes de cualquier tipo de combustible.

Humedad. Es la cantidad de agua, expresada como tanto por ciento en peso, contenida en un combustible. Se puede distinguir entre humedad libre y combinada. La humedad libre o añadida es la que se encuentra unida al combustible mecánicamente debido a procesos de lavado, o a la exposición de éste a agentes atmosféricos. Esta humedad puede eliminarse mediante renovaciones del aire en contacto con el combustible, favoreciendo una atmósfera seca. Por otro lado, la humedad combinada es el agua que queda inherente al combustible, en equilibrio con la humedad ambiente, que se puede eliminar sometiendo al combustible a una temperatura de 105 °C, produciéndose la evaporización.

Materia volátil. Es el porcentaje de pérdida de peso que sufre un combustible (sin humedad) al ser calentado en presencia de una atmósfera inerte, a una temperatura de 900 °C.

Carbono fijo. Se trata de la fracción de combustible, expresado en porcentaje, que contiene el material, una vez se haya descontado la humedad, las cenizas y la materia volátil.

Cenizas. Es el contenido de materias minerales inertes en el combustible (sílice, aluminio, etc.) que permanecen después del proceso de oxidación del combustible, formando las denominadas cenizas o escorias. Para su determinación se procede a la incineración de una muestra de combustible a temperaturas sobre 800 °C.

Para la realización de estos ensayos, se dispone de una serie de estufas para la humedad y diferentes hornos de mufla para la determinación de la materia volátil y cenizas. Las normas de referencias de los ensayos de biocombustibles se actualizaron a las siguientes Normas UNE establecidas para los análisis descritos: Norma UNE-EN 14918, Norma UNE-EN 15104, Norma UNE-EN 15289, Norma UNE-EN 14774 y Norma UNE-EN 14775.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el estudio de la morfología superficial de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido se empleó un microscopio de presión variable (Quanta 3D FEG, FEI). El microscopio electrónico de barrido permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado. La formación de la imagen se produce por la dispersión de los electrones. Esta capacidad de dispersión depende de las distintas estructuras atómicas de la muestra.

Para el análisis, 50 mg de carbón se depositaron en probetas de aluminio, que eran cubiertas con cintas conductoras de carbono, y posteriormente revestidas con Rd-Pd durante 1 min para prevenir cargas locales durante el análisis. La toma de imágenes se realizó en el modo de alto vacío bajo un potencial de aceleración de 20 kV, con electrones secundarios.

3.2.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de absorción FTIR de las muestras se determinaron en un espectrómetro Perkin-Elmer 1720, que opera en el intervalo de número de onda comprendido entre 450 y 4000 cm^{-1} .

Previo al análisis, se prepararon pastillas empleando KBr como agente dispersante y aglomerante. Para ello, se mezclaba la muestra a analizar (previo secado a 110 °C durante 12 h) con KBr, y se obtenía una mezcla con una masa total de 250 mg, y una relación muestra:KBr de 1:450. La mezcla era prensada en una prensa hidráulica (Perkin-Elmer), dónde se aplicaba una carga de 10 $\text{t}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 10 min. En cada análisis se efectuaron 40 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} . Del espectro de la muestra se sustrajo el correspondiente al blanco (pastilla preparada de la misma manera descrita anteriormente, pero que contenía sólo KBr).

3.2.6 Análisis Termogravimétrico. (TG/DTG)

Se realizó un estudio de la pérdida de peso de los distintos precursores de partida, así como de los hidrochars obtenidos. Para llevar a cabo esta técnica se utilizó una termobalanza TA Instruments Q5000 IR (TGA). Este equipo permite registrar con gran

precisión la pérdida de masa de la muestra objeto de estudio en función de la temperatura y el tiempo. El ensayo consistió en colocar la muestra en un crisol cerámico, que soporta altas temperaturas, y se estableció una secuencia de calentamiento a la vez que se seleccionaban los gases portadores requeridos.

Las muestras se sometieron a calentamiento hasta 900 °C con una rampa variable de 5 ó 30 °C·min⁻¹ en atmósfera de nitrógeno, con un caudal de éste de 100 cm³·min⁻¹.

3.3 Instalación experimental

La instalación empleada para la preparación de los hidrochars consta de un autoclave, compuesto por dos partes principales, un vaso de teflón, donde se introducen los productos de partida, y una envoltente de acero inoxidable equipada con un mecanismo que logra una perfecta estanqueidad en su interior. El autoclave es de la firma comercial Berghof, modelo Digestec DAB-3 con una presión máxima admisible de 200 bar y una temperatura máxima de 250 °C.

3.4 Modelado del proceso de hidrocarbonización

3.4.1 Procedimiento de procesado de datos DoE / RSM

La metodología DoE (Diseño de Experimentos) y la RSM (Metodología de Superficie de Respuesta) probaron ser herramientas muy útiles para investigar la influencia entre varias variables para una magnitud objeto dada (función objetivo) (Montgomery, 2000; Sabio y col., 2006).

Esta técnica permite optimizar las condiciones de un proceso teniendo en cuenta las interacciones entre diferentes variables, a diferencia de los clásicos análisis paso a paso. Además, son necesarias menos series experimentales para proceder con la optimización.

Un diseño Central Compuesto (CCD) es útil en RSM para implementar la técnica DoE dado que aporta una distribución homogénea del dominio experimental. Esto se lleva a cabo usando un diseño factorial de dos niveles combinando 2^k puntos con 2k puntos axiales y n experiencias centrales, siendo k el número de factores independientes.

Así, con k factores, el número total de experimentos N es:

$$N = 2^k + 2k + n$$

Ec. [3.4-1]

La gráfica para 3 factores se presenta en la Figura 3.4-1. Se puede observar que los diseños experimentales aportan una distribución esférica. Esta distribución homogénea facilita la precisión de posteriores análisis estadísticos.

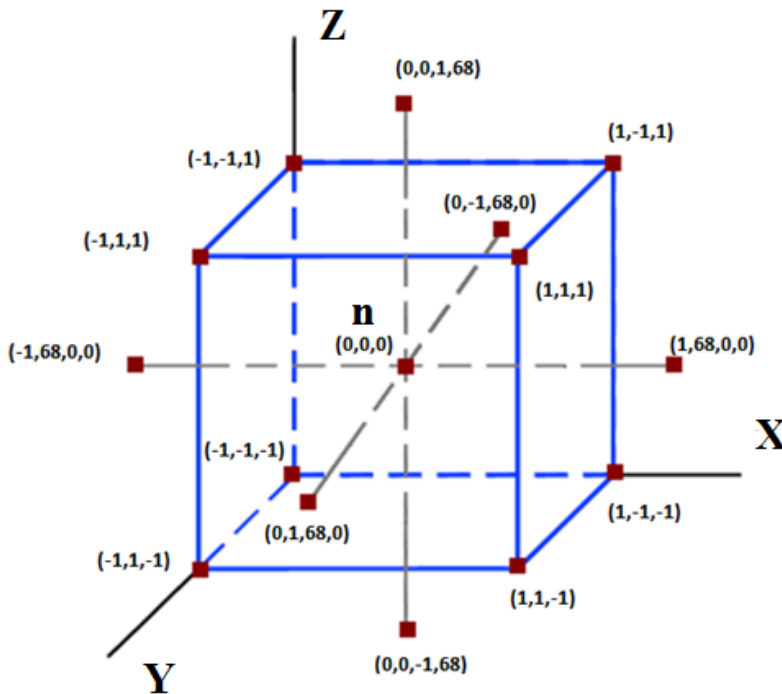


Figura 3.4-1. Distribución espacial aplicada para el diseño de experimentos.

Se tuvieron en cuenta tres variables: temperatura (T), tiempo de residencia (t), y ratio biomasa/agua (R). Por lo tanto, el número de factores $k = 3$ y de acuerdo con la Ec. [3.4-1], y teniendo $n=4$, el número total de experiencias a realizar fueron 18. Las experiencias se realizaron de forma aleatoria para eliminar posibles efectos indeseados. Se propuso un modelo de segundo orden, que define la función objetivo siguiendo Ec. [3.4-2], Y:

$$Y = A_0 + A_1R + A_2T + A_3t + A_4RT + A_5Rt + A_6tT + A_7R^2 + A_8T^2 + A_9t^2$$

Ec. [3.4-2]

La Ec. [3.4-2] se ajustó a los resultados experimentales utilizando el software comercial IBM SPSS Statistics 19, y la ecuación resultante se graficó utilizando el paquete Wolfram Mathematica 8.0.4.

3.5 Estudio de simulación de los procesos termoquímicos

3.5.1 Estudio de modelado del proceso de degradación térmica mediante termogravimetría

Para tener la información de concentración de los constituyentes celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa, que posteriormente se utilizó para el estudio del proceso de hidrocarbonización de biomásas, se realizó un proceso de simulación de la degradación térmica por pirolisis de los materiales precursores.

Haciendo uso del Software COMSOL Multiphysics v4.4 y planteando mecanismos de descomposición termoquímica, siguiendo modelos de primer orden. Para ello, se actuó sobre la deconvolución de las diversas bandas que aparecen de forma experimental en los termogramas y se representó la pérdida de masa en función de la temperatura y posteriormente la derivada de esta variable.

Así, al representar la fracción sólida que se mantiene de cada uno de los componentes (celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa) a lo largo del tiempo, fue posible comparar la curva teórica y las reales realizadas en el equipo de termogravimetría.

3.5.2 Estudio de simulación del proceso de hidrocarbonización

Para modelizar el comportamiento cinético de la carbonización hidrotérmica es importante, en primer, lugar determinar la temperatura del medio de reacción como una función continua, $T(t)$, que demostró ser un parámetro importante para la veracidad de los modelos de simulación de procesos termoquímicos (Souza-Santos, 2004; Basu, 2006).

Con este propósito se modeló el sistema de calentamiento al completo utilizando el software COMSOL Multiphysics Software v4.4. La geometría del autoclave de acero inoxidable y el horno de calentamiento utilizado en el modelo quedó definida en el software como condiciones de contorno. Las paredes interiores se definieron como un prisma rectangular de 25 x 25 x 30 cm. El autoclave se modeló como un cilindro de 18 cm

de altura con un diámetro externo de 9 cm y un espesor de pared de 0,5 cm. Como material se utilizó acero inoxidable AISI 4340 para las paredes del horno y la vasija del autoclave. El vaso de teflón se definió como un cilindro de 15 cm de altura, un diámetro externo de 6 cm y un espesor de pared de 0,4 cm. El medio de reacción se asumió como agua debido a que las condiciones experimentales sufridas en el interior del autoclave venían determinadas por ésta, y por tanto, también las propiedades térmicas del medio de reacción. Las propiedades físicas y químicas de estos materiales y su relación con la temperatura se tomaron de la base de datos propia del software.

Las ecuaciones utilizadas para definir los procesos de calentamiento del medio de reacción incluyen la ecuación general de transferencia de calor, con los términos de conducción, convección y radiación, y los números adimensionales necesarios para desglosar y calcular cada uno de sus términos. Las citadas ecuaciones se detallarán en la sección de resultados.

3.6 Bibliografía

Basu, P. (2006). *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. Taylor & Francis Group (Vol. 53). <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Montgomery, D. C. (2000). *Design and Analysis of Experiments*, 5th Edition. America. <http://doi.org/978-0-470-56319-9>

Norma UNE-EN 14918, de Biocombustibles sólidos; Determinación del poder calorífico. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR)

Norma UNE-EN 15104, de Biocombustibles sólidos; Determinación del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Actualizada a UNE-EN 16948:2015. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR)

Norma UNE-EN 15289, de Biocombustibles sólidos; Determinación del contenido total de azufre y cloro. Actualizada a UNE-EN 16994:2015. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR)

Norma UNE-EN 14774, de Biocombustibles sólidos; Determinación del contenido de humedad. Actualizada a UNE-EN 18134:2016. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR)

Norma UNE-EN 14775, de Biocombustibles sólidos; Determinación del contenido en cenizas. Actualizada a UNE-EN 18122:2016. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR)

Sabio, E., Zamora, F., Gañán, J., González-García, C. M., & González, J.F. (2006). Adsorption of p-nitrophenol on activated carbon fixed-bed. *Water Research*, 40(16), 3053–3060. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.018>

Souza-Santos, M. L. d. (2004). *Solid Fuels Combustion and Gasification. Modeling, Simulation and Equipment Operation*. *Mechanical Engineering*, 1– 431. <http://doi.org/10.1201/9780203027295>

4

RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

4.1 Materiales precursores. Caracterización

Los materiales precursores caracterizados y utilizados en el trabajo fueron los siguientes:

- Celulosa microcristalina
- Xilano (Hemicelulosa)
- Lignina
- Grasa
- Piel de tomate
- Astillas de madera de encina
- Subproducto procedente del proceso de fabricación de la cerveza
- Hueso de aceituna

Dichos materiales se emplearon para preparar los hidrochars; en esta sección se abordará la caracterización de los materiales de partida empleados en este estudio.

4.1.1 Análisis inmediato, elemental y poder calorífico superior

En la Tabla 4.1-1 se muestran los análisis inmediato y elemental, así como el poder calorífico superior, de los materiales analizados: celulosa (CEL), hemicelulosa (HEM), lignina (LIG), grasa (GRA), piel de tomate (PT), madera de encina (EN), subproducto de la industria cervecera (SC) y hueso de aceituna (HA). A la vista de la misma puede observarse que todos los materiales utilizados tuvieron un notable contenido volátil, con excepción de la lignina. Hay que destacar que la lignina comercial analizada tuvo un alto contenido de cenizas, que probablemente esté relacionado con el proceso de extracción utilizado. Por lo que respecta al análisis elemental, tanto los biopolímeros como los residuos biomásicos presentaron una composición formada en mayor medida por carbono y oxígeno. En cuanto a los valores de S, no se han recogido por obtenerse valores despreciables. Así, la baja proporción o ausencia de N y S garantizan que la emisión de compuestos nitrogenados y sulfurosos sea mínima durante los tratamientos térmicos aplicados. Finalmente, se apreció que los valores de HHV de los materiales analizados presentan una notable

variabilidad que va desde $15,9 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, en el caso de la madera de encina, hasta los $22,9 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ en la piel de tomate.

Tabla 4.1-1. Análisis elemental, inmediato y poder calorífico de los precursores utilizados (base seca). ^a Por diferencia

Materiales de partida	Análisis inmediato (%)				Análisis Elemental (%)				HHV ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	Materia Volátil	Carbono Fijo	Cenizas	Humedad	N	C	H	O ^a	
CEL	78,7	9,8	0,6	10,9	0,01	44,4	6,2	49,4	17,0
HEM	75,7	15,8	4,3	4,1	0,05	41,9	6,2	51,9	17,0
LIG	42,2	35,3	16,9	5,6	0,06	52,6	4,6	42,7	22,2
PT	82,0	9,8	1,7	6,5	1,41	52,0	7,3	39,1	22,9
EN	67,0	14,7	3,9	14,4	0,68	40,9	6,1	52,5	15,9
SC	76,2	19,1	2,9	5,8	0,01	46,9	6,9	46,3	20,6
HA	74,4	13,8	1,4	10,4	0,12	44,8	6,0	49,1	19,6

4.1.2 Caracterización mediante análisis termogravimétrico. TG/DTG

Según experiencias de trabajos previos, cabe esperar que la evolución del material durante un proceso de degradación térmica, como es el caso de la hidrocarbonización, esté relacionada con la composición en celulosa, hemicelulosa, lignina y lípidos (Mangut y col., 2006). Así, el estudio de termogravimetría de las diferentes muestras se planteó como un mecanismo para conocer las fracciones pirolíticamente reactivas de los compuestos poliméricos constituyentes de la biomasa, para utilizar posteriormente esta información en el estudio cinético de la hidrocarbonización de la biomasa.

En las siguientes figuras, se representan en primer lugar, las curvas TG y DTG para las muestras de piel de tomate, madera de encina, subproducto de la fabricación de cerveza y hueso de aceituna (Figuras 4.1.1-4.1.4).

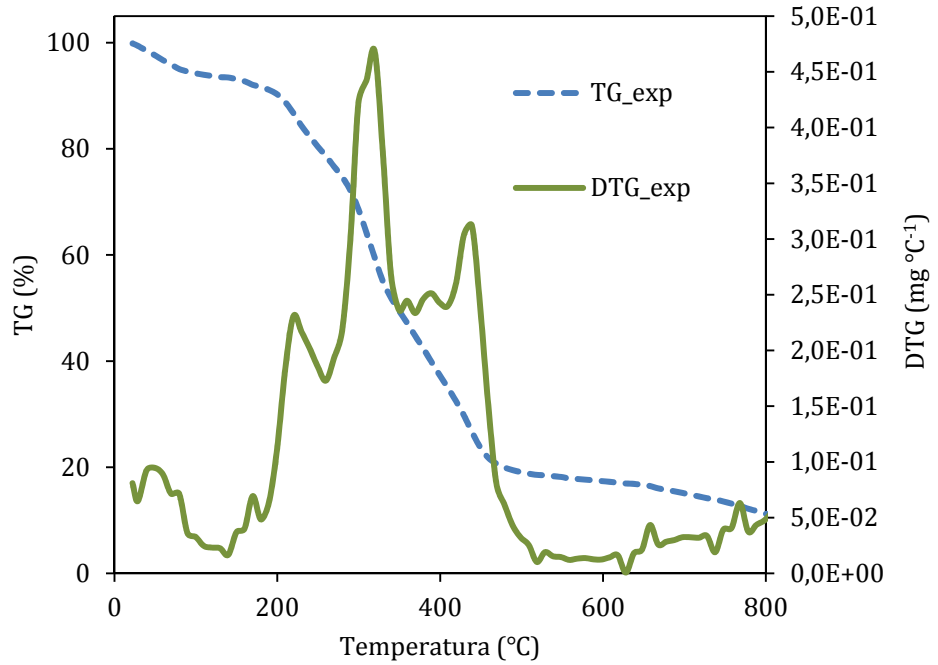


Figura 4.1-1. Termograma del material “Piel de tomate”

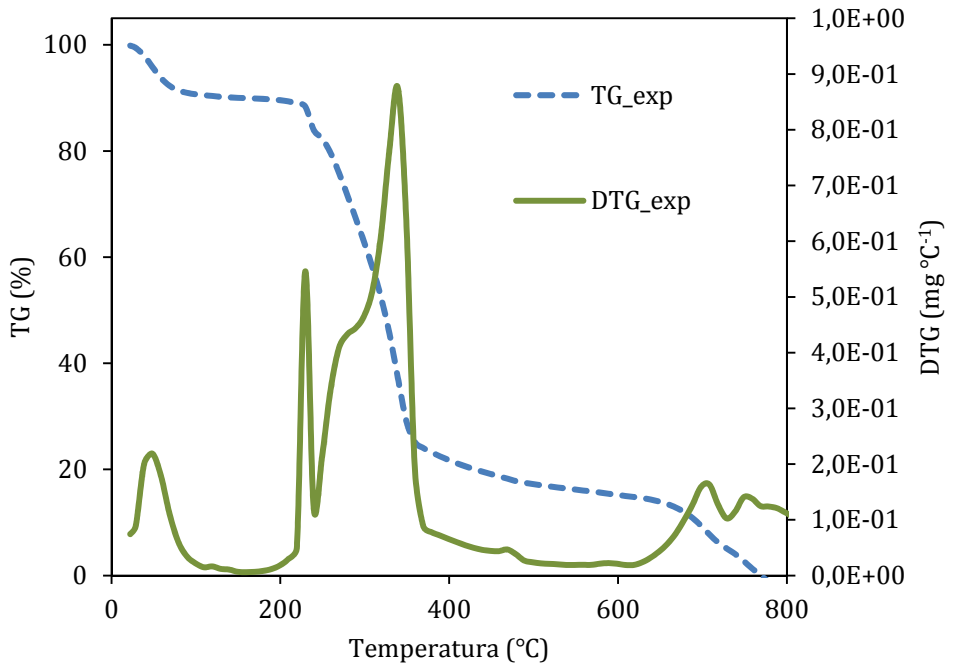


Figura 4.1-2. Termograma del material “Madera de encina”

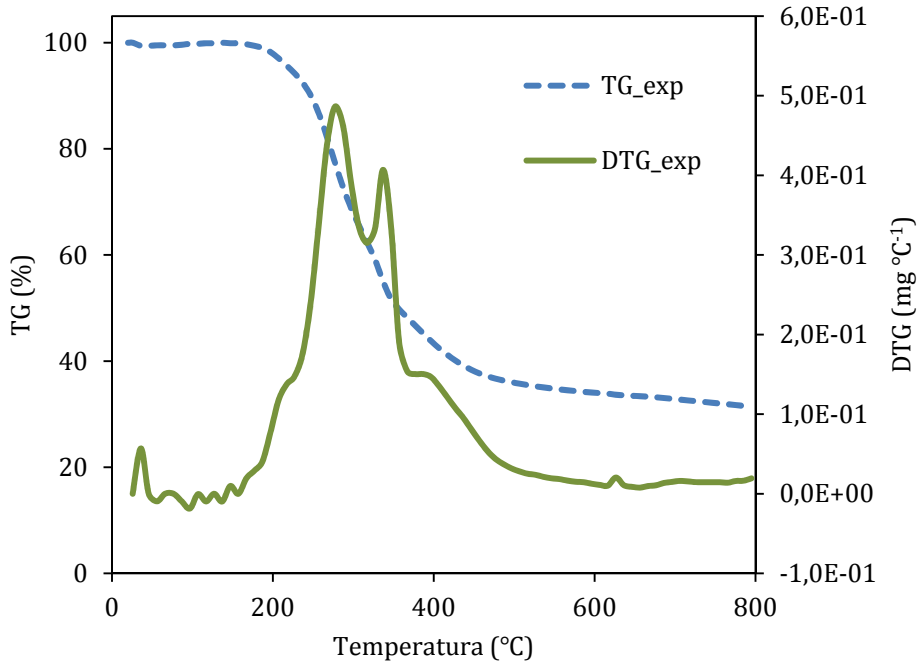


Figura 4.1-3. Termograma del material "Subproducto de la industria cervecera"

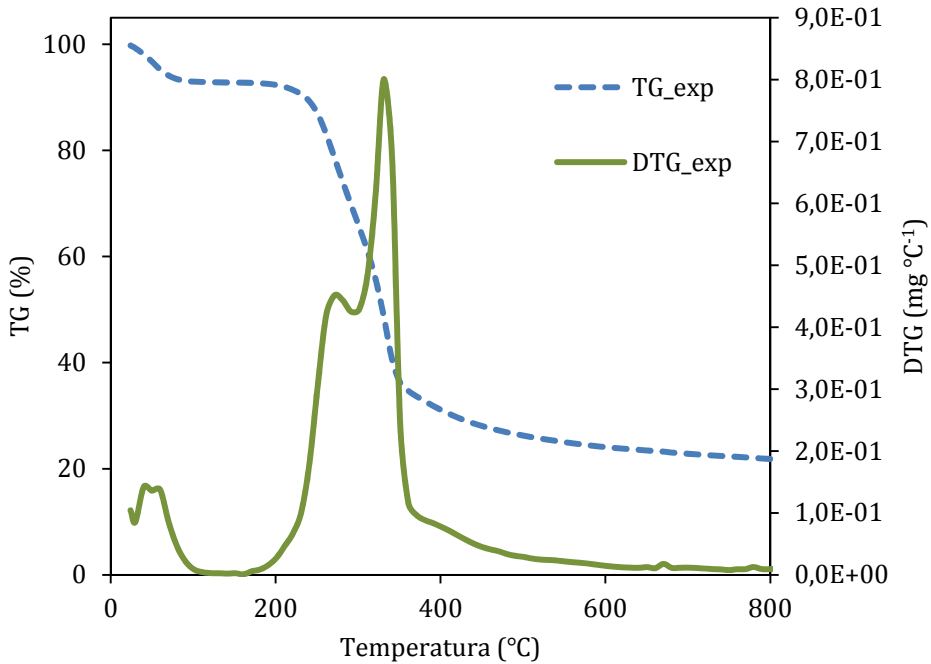


Figura 4.1-4. Termograma del material "Hueso de Aceituna"

Como se puede observar en las Figura 4.1-1, Figura 4.1-2, Figura 4.1-3 y Figura 4.1-4, las cuatro muestras exhiben una pérdida de masa en torno a la temperatura de 100 °C, que puede atribuirse a la pérdida de humedad de las muestras. Por otro lado, se puede apreciar una pérdida de peso muy importante entre los 150 y los 500 °C, que se corresponde con la degradación de los constituyentes de la biomasa (Kastanaki y col. 2002; González y col., 2009). En este tramo pueden aparecer una o varias bandas más o menos separadas, indicando el diferente proceso de descomposición de los materiales biomásicos que se abordan.

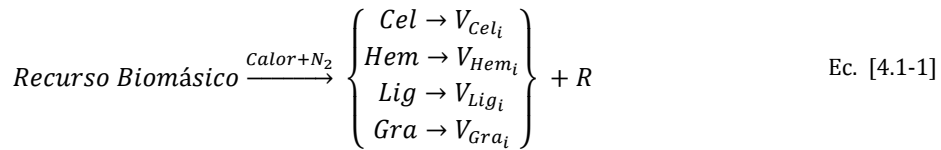
Para buscar una explicación a los perfiles de degradación de los materiales biomásicos, se asume que cada proceso de descomposición se basa en la degradación térmica solapada de las fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina. Otros autores han planteado diferentes modelos para describir la cinética que tiene lugar durante el proceso de pirólisis de materiales biomásicos. Como generalidad, éstos suelen asumir que el proceso termoquímico de degradación térmica de los materiales lignocelulósicos tiene lugar en tres etapas independientes que son solapadas y corresponden a las etapas de dichos componentes, aunque aparecen algunos puntos de vista diferenciados. Por ejemplo, Shafizadeh y McGinnins (1971) estudiaron la pirólisis de la madera de álamo y concluyeron que ésta se podría describir a partir de la descomposición en celulosa, hemicelulosa y lignina puras. Caballero y col. (1997) estudiaron las curvas TG de cáscara de almendra y de sus fracciones holocelulosa y lignina sugiriendo que éstas son cualitativamente similares aunque hay diferencias cuantitativas.

En este apartado, a partir de los datos de termogravimetría, se abordó la puesta a punto de un modelo cinético que describiera el comportamiento del proceso pirolítico observado durante el ensayo termogravimétrico de los diferentes residuos estudiados, a partir de las fracciones de celulosa, hemicelulosa, lignina y lípidos. Este planteamiento se basa en la premisa de asumir que la velocidad de degradación del sólido biomásico se puede modelar fundamentándose en reacciones independientes asociadas a la descomposición de estos elementos mayoritarios. Dicho estudio permitirá adquirir información útil para comprender el proceso de hidrocarbonización, el cual también será modelado a partir de sus componentes.

Cabe destacar como ya se mencionó en el apartado materiales y métodos experimentales, que como material representativo de la hemicelulosa se eligió el xilano.

Por otro lado, la fracción lipídica que pueda estar presente en las biomásas objeto de estudio estaría compuesta por lípidos insaponificables, principalmente triglicéridos, a su vez formados por ácidos grasos, y como muestra de ello, se eligió el aceite de oliva para caracterizar esta fracción. Por tanto, basándose en este criterio, de ahora en adelante en este trabajo, se hablará de las fracciones de celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa.

El esquema de degradación térmica propuesto para un recurso biomásico es el siguiente:



Donde Cel, Hem, Lig y Gra hacen referencia a los componentes celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa, respectivamente; V son los volátiles que surgen de las diferentes fracciones de cada uno de los componentes de la descomposición, siendo el índice “i” la fracción (1,2...,i) de cada uno de ellos. “R” es el residuo resultante que permanece tras el proceso termoquímico, formado por carbón y por cenizas. Cabe señalar que, por la naturaleza intrínseca de los análisis termogravimétricos, no se puede diferenciar la cantidad de residuos sólidos generados por las diferentes fracciones, aunque se tiene certeza, por ejemplo, de que la lignina produce mayor rendimiento sólido en el carbón que las hemicelulosas, celulosas y grasas. A efectos de cálculos, el residuo de carbón y cenizas (R) se consideró inerte.

El modelo matemático propuesto para describir la cinética de descomposición de las fracciones de cada uno de los cuatro componentes fue el de Arrhenius:

$$r_{ij} = -\frac{dm_{ij}}{dt} = -A_{0ij} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{ij}}{R_g \cdot T}\right) \cdot m_{ij} \quad \text{Ec. [4.1-2]}$$

Donde de nuevo el índice “i” es la fracción (1,2...,i) del componente “j” (celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa). Así, m_{ij} es la cantidad de la fracción “i” del componente “j” en un determinado tiempo, t, en %, normalizado respecto al peso inicial de la muestra. Por lo que la masa total teórica a la temperatura T, m_{teo} será:

$$m_{teo} = \sum_j^4 \sum_i^N m_{ij} + R \quad \text{Ec. [4.1-3]}$$

El índice “i” representa el número total de fracciones (N) pirolíticamente activas observadas en cada componente. La fracción másica inicial m_0 será el 100%. La gráfica que representa m frente a T corresponderá por tanto a la curva TG teórica. Además se puede obtener la curva DTG teórica:

$$DTG_{teo} = \sum_j^4 \sum_i^N r_{ij} \quad \text{Ec. [4.1-4]}$$

La resolución del modelo cinético requiere resolver las ecuaciones diferenciales presentadas en la Ec. [4.1-2], siendo un cálculo complejo desde el punto de vista matemático debido a que la masa de las diferentes fracciones m_{ij} es función del tiempo. Para conseguir resolver este modelo cinético se empleó el método de los elementos finitos utilizando el software COMSOL Multiphysics. Los parámetros de ajuste del modelo fueron A_{0ij} , Ea_{ij} y m_{ij} . Para determinar dichos parámetros, el ajuste matemático se realizó sobre la curva DTG, al ser esta más sensible a los valores asignados a los parámetros. Para encontrar el ajuste óptimo se utilizó el método matemático de Levenberg-Marquardt.

En primer lugar, la Figura 4.1-5 muestra las curvas TG y DTG experimentales de celulosa comercial. Como se puede apreciar de la misma son curvas simples, con una sola banda, en la que se pueden considerar dos efectos; el primero de ellos a la temperatura de 100 °C, que se corresponde a la eliminación de humedad de la muestra. Este efecto, debido a que aparece de forma genérica tanto en la muestras de hemicelulosa, celulosa y de lignina se denominó de forma genérica fracción de H₂O. El segundo efecto aparece más marcado y centrado a la temperatura de 250 °C, en el cual comienza la volatilización casi completa del sólido. La celulosa es un polímero lineal conformado de unidades de β-(1→4) -D-glucopiranosas. Kilzer y Broido (1965) postularon que la pirólisis de este polisacárido se inicia con una deshidratación intramolecular que da lugar a la formación de anhidrocelulosa, posteriormente se forma levoglucosano y finalmente hay un gran número de reacciones con roturas de enlaces C-C y C-O, así como reacciones radicáticas que, en conjunto, dan lugar a la formación de gases y compuestos volátiles. El parámetro cinético que se encontró para este efecto, que se denominó Cel_1 , se muestra en la Tabla 4.1-2.

Tabla 4.1-2. Parámetros cinéticos de celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa

Efecto	Peso inicial (%)	Ln (A₀)	E_a (kJ·mol⁻¹)
Celulosa			
H ₂ O	5,90	6,65	32,00
Cel1	87,93	34,40	200,00
Hemicelulosa			
H ₂ O	5,90	6,65	32,00
Hem1	15,00	30,30	30,30
Hem2	32,00	20,20	20,20
Hem3	18,00	5,00	5,00
Hem4	8,00	4,00	4,00
Hem5	6,70	28,00	28,00
Lignina			
H ₂ O	12,45	5,76	32,00
Lig1	21,18	7,46	68,00
Lig2	7,30	7,16	83,00
Lig3	4,27	28,01	260,00
Lig4	11,46	26,40	270,00
Lig5	21,05	28,02	320,00
Grasa			
H ₂ O	0,00		
Gra1	100,00	30,00	200,00

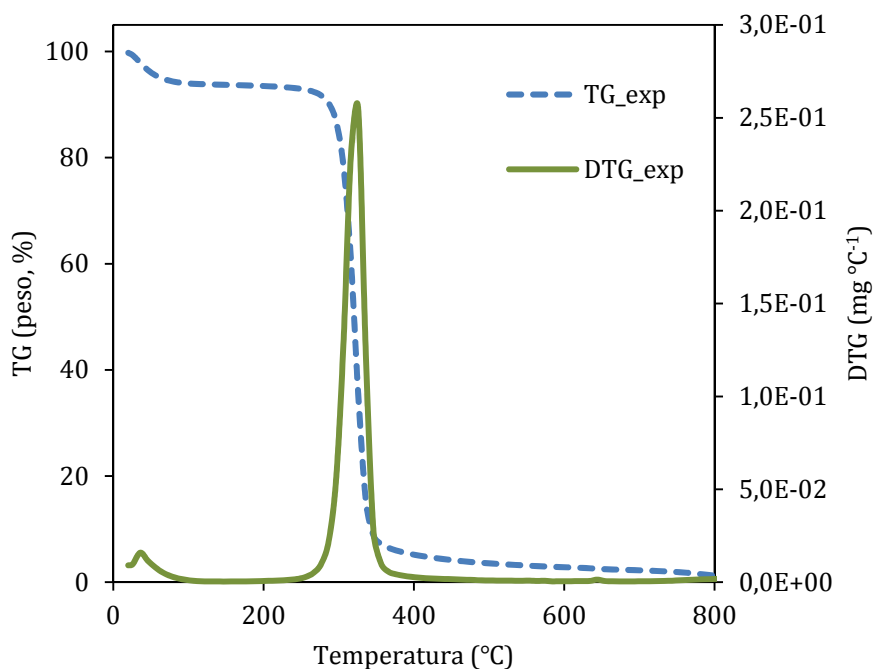


Figura 4.1-5. Termograma obtenido para "Celulosa"

En la Figura 4.1-6 se pueden observar las bandas correspondientes a las velocidades de eliminación de H₂O y Cel₁. Como puede apreciarse las bandas encontradas se ajustan a los datos experimentales, lo que conduce a un buen ajuste de los datos teóricos y experimentales.

Este hecho se confirma en la Figura 4.1-7 donde se han representado las curvas TG experimental y teórica y es posible observar el buen ajuste entre ambas, obteniéndose un valor de $R_{xy}^2 = 0,9989$.

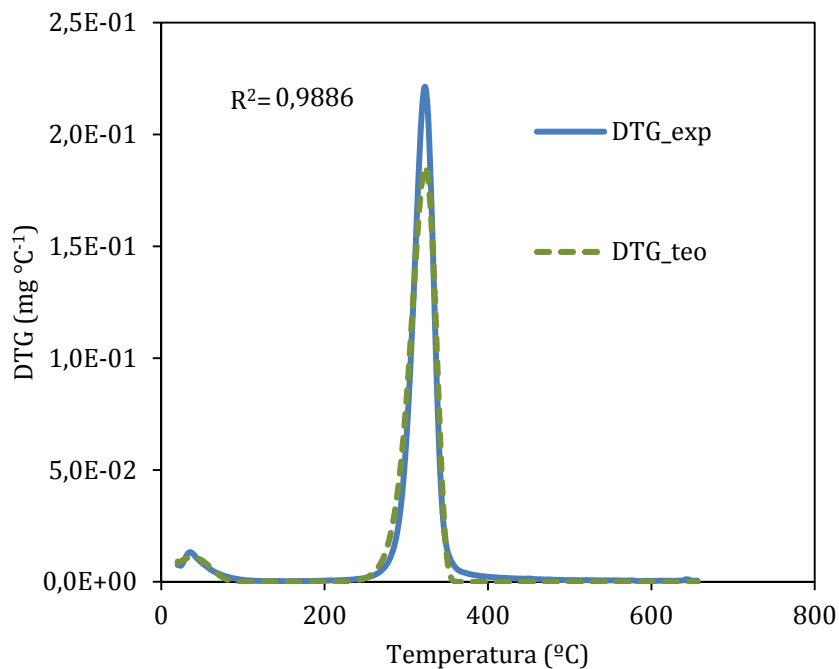


Figura 4.1-6. Curvas DTG teórica y experimental y r_{ij} de la muestra "Celulosa"

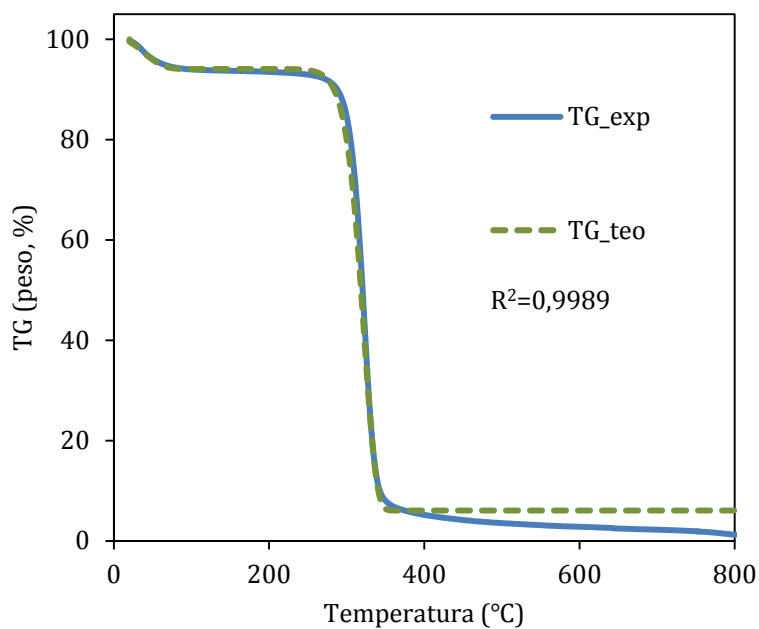


Figura 4.1-7. Curvas TG experimental y teórica para el material "Celulosa"

En el caso de la hemicelulosa comercial (xilano) las curvas TG y DTG son considerablemente más complejas (Figura 4.1-8). Se aprecian cinco efectos, aparte del correspondiente a la humedad. En el rango comprendido entre 160 °C y 340 °C se producen efectos solapados (Hem₁ y Hem₂, respectivamente) que representa la mayor parte de la pérdida de masa de la hemicelulosa. Estos resultados están en la línea de los presentados por Shen y col. (2010), en muestras de xilano calentado en atmósfera inerte y baja velocidad de calentamiento (3 °C·min⁻¹) similar a la utilizada en este trabajo (5 °C·min⁻¹). Según se puede leer de estos autores, utilizando la técnica de infrarrojos acopladas a la termogravimetría, el CO y metanol se volatilizan en el entorno del primer pico del termograma, mientras que el segundo pico se asocia esencialmente a la evolución del CO₂, productos de tipo aldehído y ácido acético. La formación de metanol se podría asignar al grupo O-metil alineada con la posición C4 de las unidades de ácido glucorónico, mientras que la evolución de CO se atribuye a las reacciones de decarboxilación. El CO₂ y el ácido acético evolucionan a través de una fase de pérdida de masa más severa, principalmente debido a la rotura de los grupos acetil de las cadenas de xilano. El furfural se atribuye a los anillos abiertos y reorganizados de las unidades de xilano. Esto confirma que los grupos finales y las estructuras de cadenas laterales son más activas, contribuyendo al primer pico en la fase de pérdida de masa más marcada, seguido por una descomposición intensa de las unidades de xilano del segundo pico.

A temperaturas superiores a 360 °C se produce el efecto del tercer pico (Hem₃), que Shen y col. (2010) atribuyeron a la pérdida de CH₄. El hecho de que el metano se pierda a mayores temperaturas, posiblemente se debe a que se requiere mayor energía para romper un enlace R-CH₃ y así formar CH₄. A temperaturas superiores, en el intervalo entre 600 °C y 800 °C aparece un cuarto efecto (Hem₄), que correspondería a la volatilización de compuestos condensables, como por ejemplo metanol, ácido acético, acetona, furfural y 1,4-anhidro-D-xilopiranos. Se observa, asimismo, la presencia de un quinto efecto (Hem₅), asociado a compuestos más difíciles de eliminar.

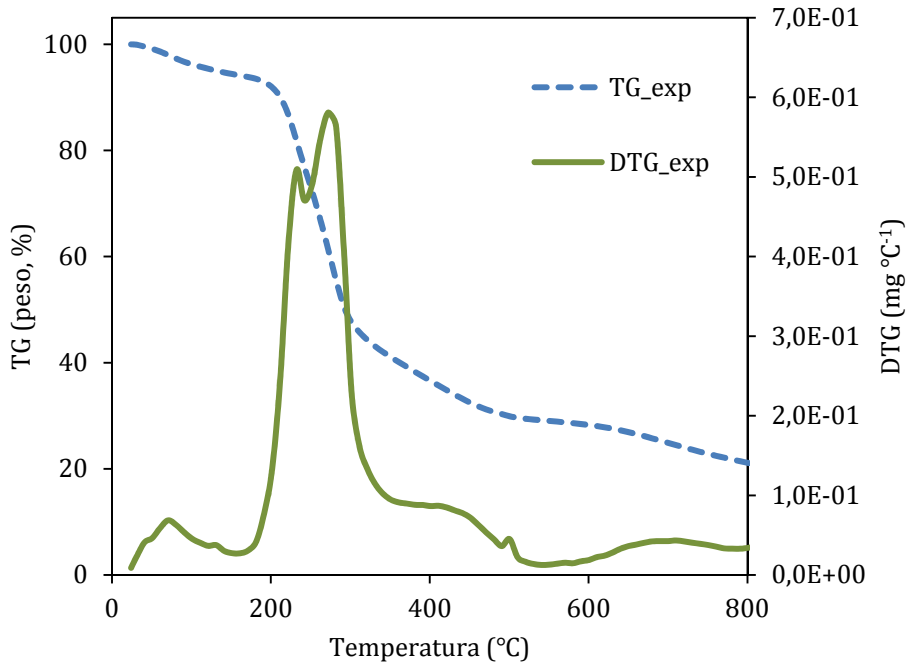


Figura 4.1-8. Termograma obtenido para “Hemicelulosa”

A continuación, la Figura 4.1-9 muestra las velocidades de descomposición (curva DTG) de la hemicelulosa así como las fracciones Hem1, Hem2, Hem3, Hem 4 y Hem5. Los datos cinéticos ajustados a partir de estas curvas se mostraron en la Tabla 4.1-2. Como se puede evaluar en la Figura 4.1-10, aunque el proceso de descomposición térmica de la hemicelulosa es más complejo que el de celulosa, el modelo teórico también describe de forma correcta los datos experimentales.

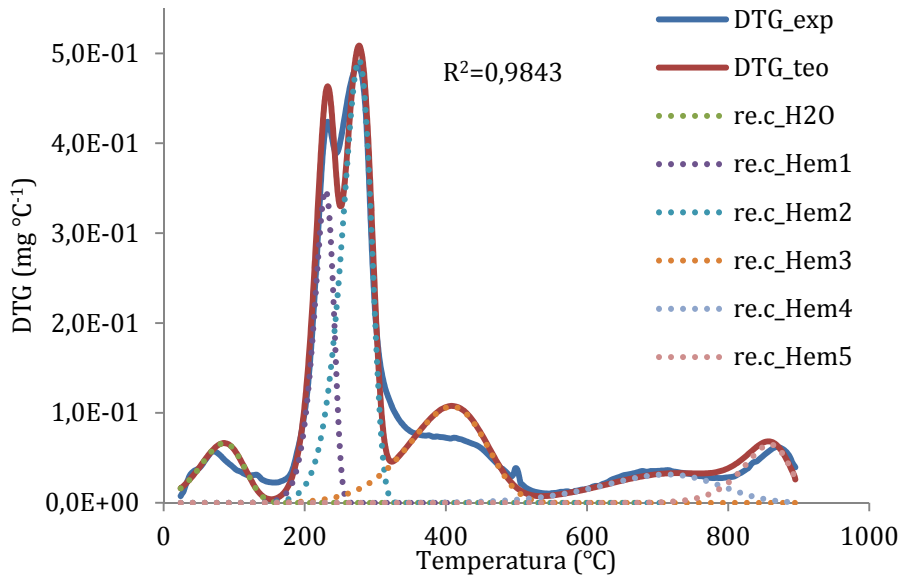


Figura 4.1-9. Curvas DTG teórica y experimental y r_{ij} de la muestra “Hemicelulosa”

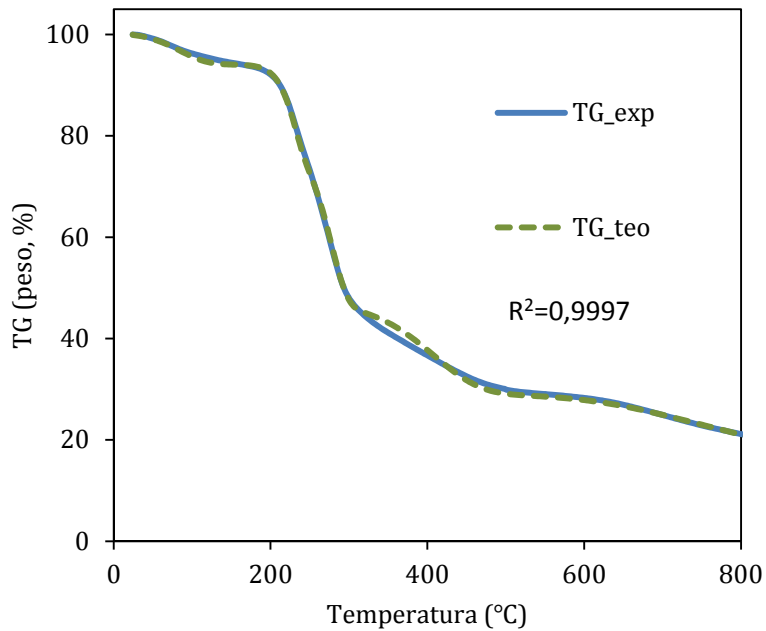


Figura 4.1-10. Curvas TG experimental y teórica para el material “Hemicelulosa”

Por otra parte, la pirólisis de la lignina comercial analizada presenta un comportamiento complejo, con 5 efectos pirolíticos (Lig1-Lig5), algunos de los cuales claramente no aparecen en los residuos biomásicos estudiados (Figura 4.1-11). La lignina es un material complicado en comparación con la celulosa y la hemicelulosa, y además las ligninas comerciales están afectadas por el propio mecanismo de obtención y/o extracción a los que han sido sometidos. En la Figura 4.1-12 se observan las diferentes bandas de descomposición de la lignina sobre la curva DTG (Lig1-Lig5). En la Figura 4.1-13 se representaron los perfiles de pérdida de masa tanto obtenidos de forma experimental como teórica, y como en el caso de la celulosa y la hemicelulosa se puede observar un ajuste óptimo.

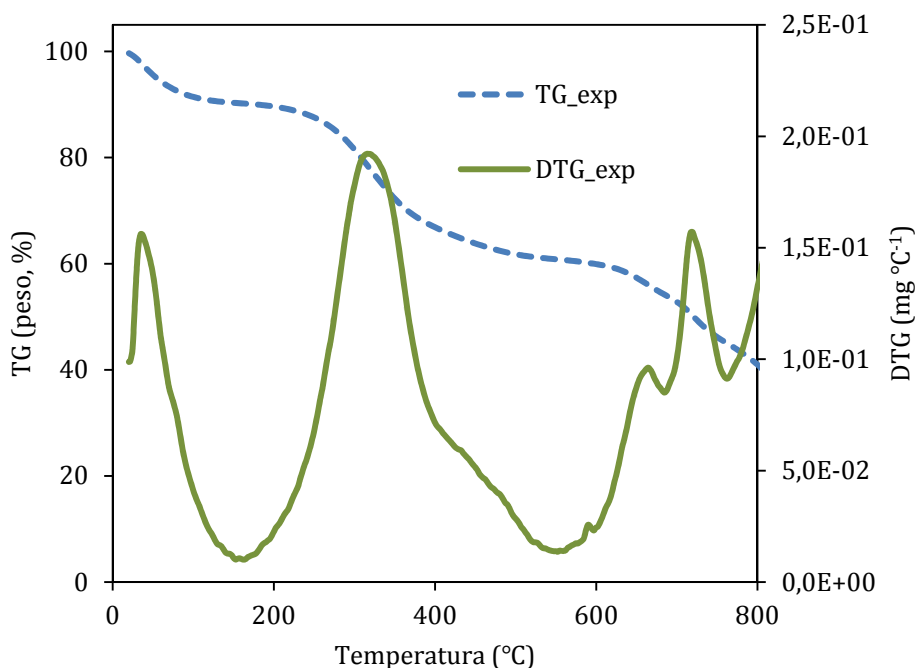


Figura 4.1-11. Termograma obtenido para "Lignina"

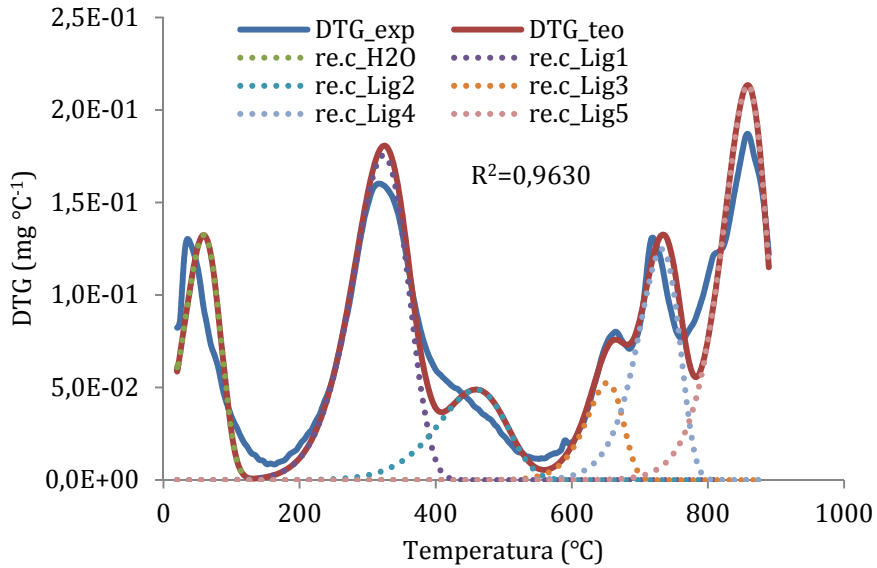


Figura 4.1-12. Curvas DTG teórica y experimental y r_i de la muestra "Lignina"

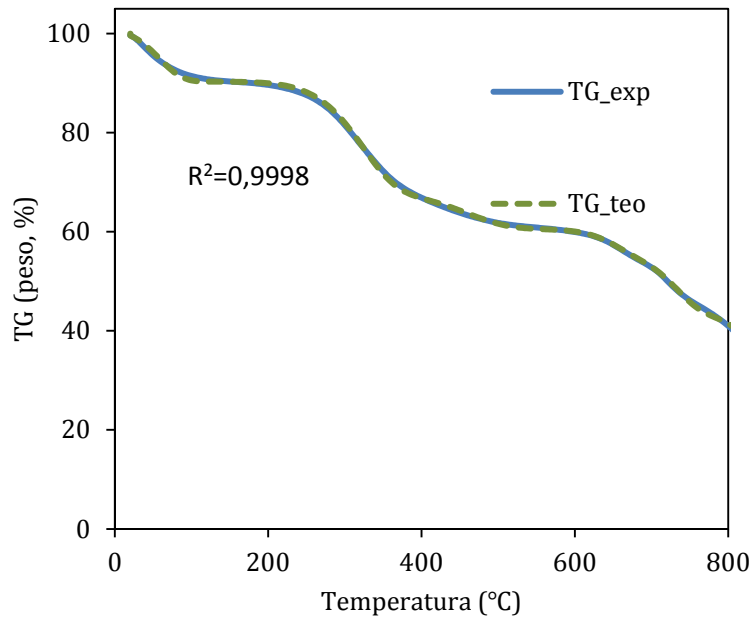


Figura 4.1-13. Curvas TG experimental y teórica para el material "Lignina"

El proceso de degradación térmica de la fracción grasa se muestra en la Figura 4.1-14, mostrándose las curvas TG y DTG, en el cual se puede observar principalmente una única banda, que se da en el intervalo comprendido entre 320 y 470 °C, como se apreció por otros autores (Vecchio y col., 2009; Font y Rey, 2013). A partir del proceso de simulación se obtuvo un ajuste para la única banda, que se muestra en la Figura 4.1-15 para las curvas DTG tanto teóricas como experimentales. Por otro lado, en la representación del termograma teórico y experimental (Figura 4.1-16) se puede ver como el perfil de pérdida de masa presenta un buen ajuste para los datos tanto teóricos como experimentales.

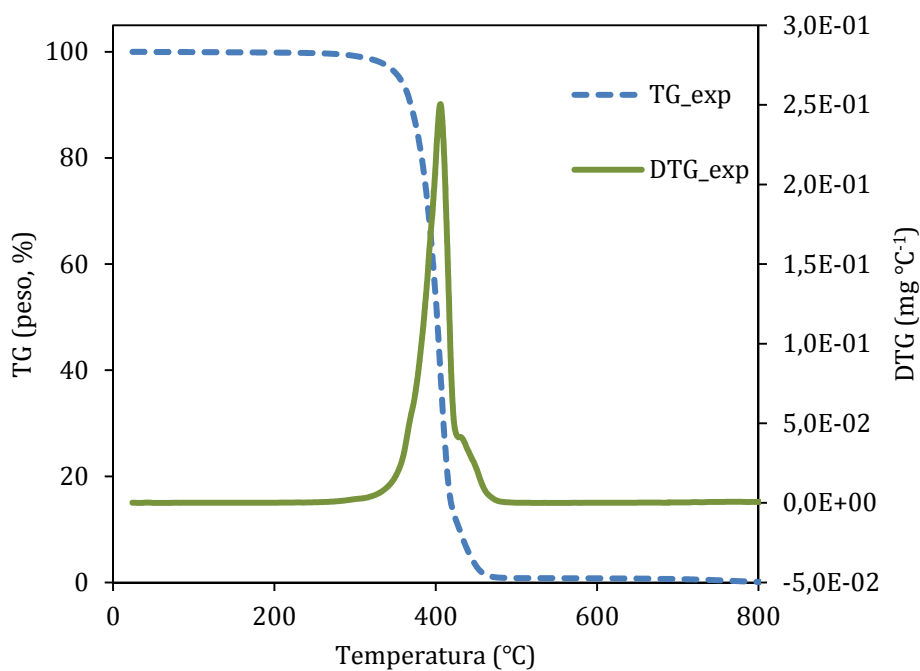


Figura 4.1-14. Termograma obtenido para “Grasa”

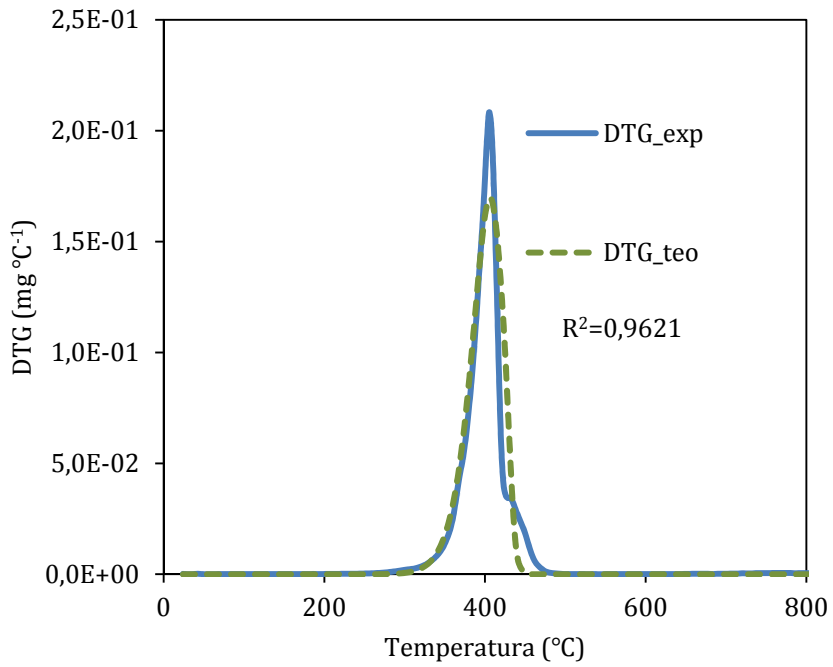


Figura 4.1-15. Curvas DTG teórica y experimental y r_{ij} de la muestra “Grasa”

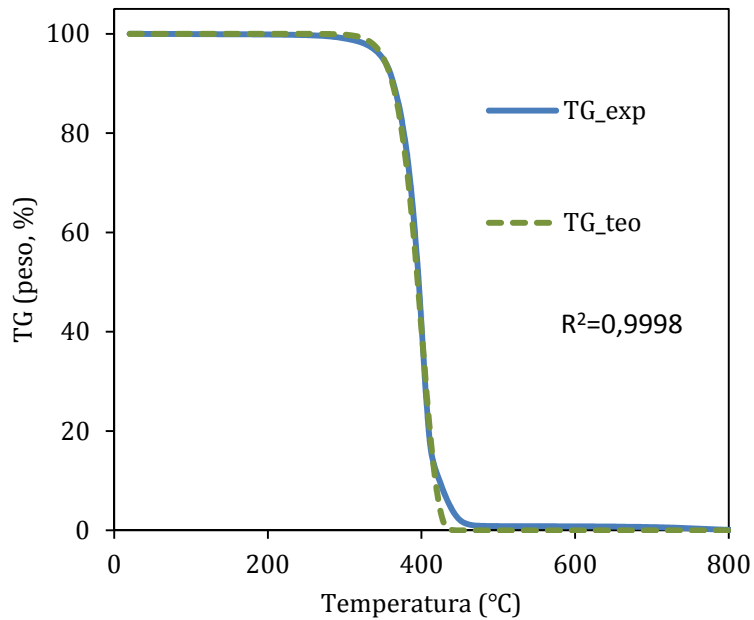


Figura 4.1-16. Curvas TG experimental y teórica para el material “Grasa”

Tras haber determinado los parámetros cinéticos de las distintas fracciones que componen la biomasa, los resultados obtenidos se utilizaron con el objetivo de analizar los diagramas TG de cada uno de los precursores biomásicos estudiados (PT, EN, SC; HA) y así lograr determinar su posible composición en celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa. Para la resolución de este modelo las variables serán las masas iniciales de cada fracción m_{0ij} . En la Tabla 4.1-3 se presentan los valores de los porcentajes de pérdidas de peso asociado a cada pico obtenidos para cada una de las biomásas. Se aprecia que la madera de encina y el hueso de aceituna presentaron los mayores contenidos en celulosa. Por otra parte, el residuo de cerveza fue especialmente rico en hemicelulosa, seguido de la piel de tomate y el hueso de aceituna. Por último, cabe destacar el alto contenido de lignina que presentó la piel de tomate. Ninguna de las muestras presentó contenido grasoso.

Tabla 4.1-3. Porcentaje de pérdida de peso asociado a cada pico del modelo de degradación térmica de Piel de tomate, Madera de encina, Hueso de aceituna y Subproducto de la industria cervecera

Efecto	Piel de Tomate (%)	Madera de encina (%)	Hueso de aceituna (%)	Subproducto de la cerveza (%)
H ₂ O	7,28	9,73	7,06	0,00
Cel1	9,30	28,71	25,34	10,50
Hem1	8,49	2,92	0,00	4,50
Hem2	10,26	15,57	19,98	20,50
Hem3	15,20	5,84	9,36	13,50
Hem4	1,80	0,00	1,78	4,70
Hem5	2,00	0,00	0,00	0,00
Hem. Total	37,76	24,33	31,12	43,20
Lig1	15,28	16,16	12,65	14,00
Lig2	16,08	2,43	0,00	2,00
Lig3	0,50	3,49	1,30	0,00
Lig4	2,00	12,31	2,15	0,00

Continuación Tabla 4.1-3.

Efecto	Piel de Tomate (%)	Madera de encina (%)	Hueso de aceituna (%)	Subproducto de la cerveza (%)
Lig5	8,00	0,50	0,00	0,00
Lignina Total	41,86	34,88	16,10	16,00
Gra1	0,00	0,00	0,00	0,00
Residuo final	2,80	2,34	20,39	30,35

En las siguientes figuras (Figura 4.1-17, Figura 4.1-18, Figura 4.1-19 y Figura 4.1-20) se muestran los perfiles de las curvas TG teóricas y experimentales para cada una de las biomásas. Se puede observar el buen ajuste de los datos, hecho que permitirá dar validez a los resultados de las fracciones encontradas.

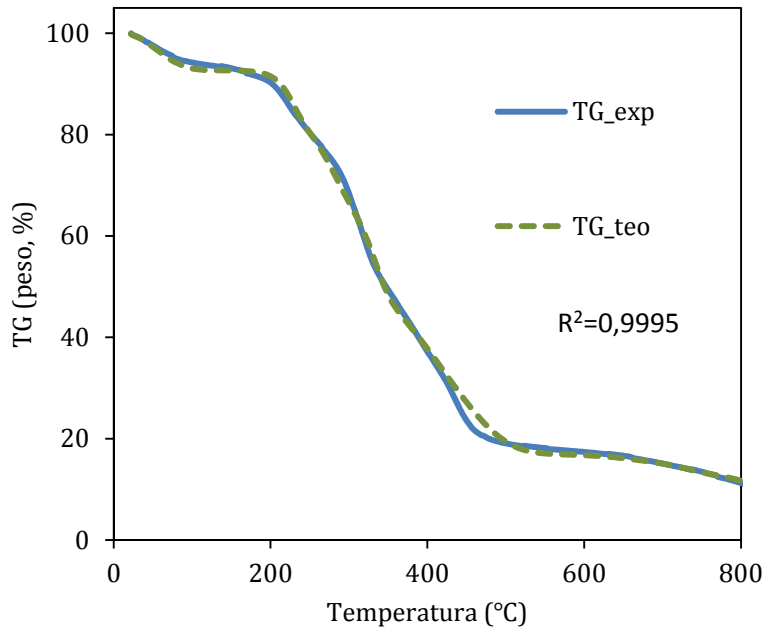


Figura 4.1-17. Curvas TG experimental y teórica para el material "Piel de tomate"

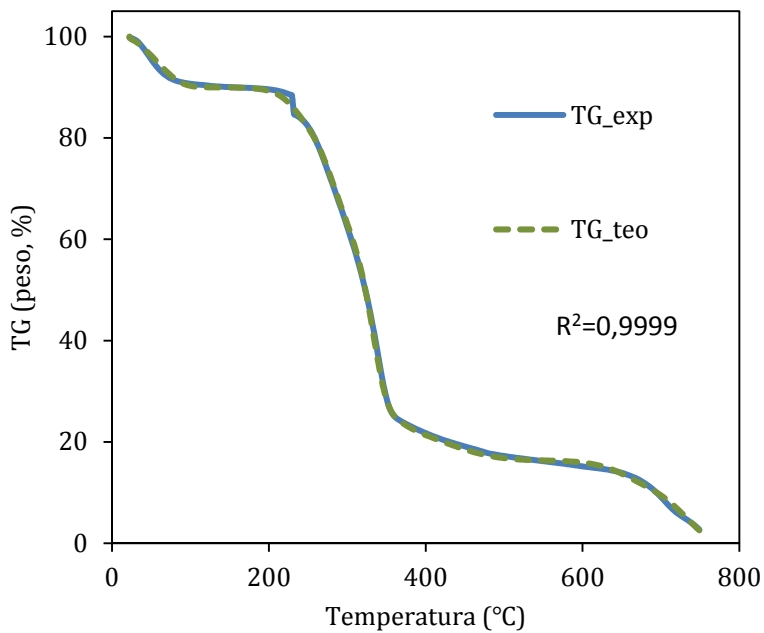


Figura 4.1-18. Curvas TG experimental y teórica para el material “Madera de encina”

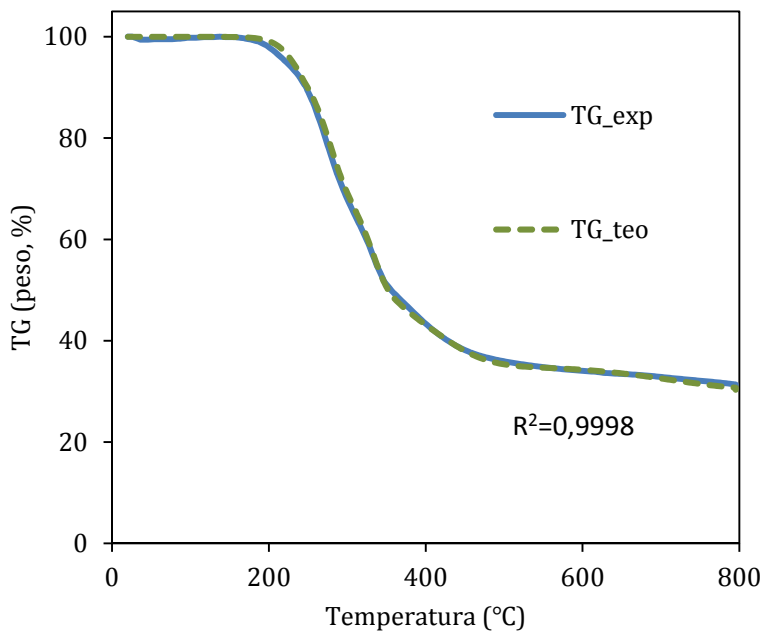


Figura 4.1-19. Curvas TG experimental y teórica para el material “Subproducto de la industria cervecera”

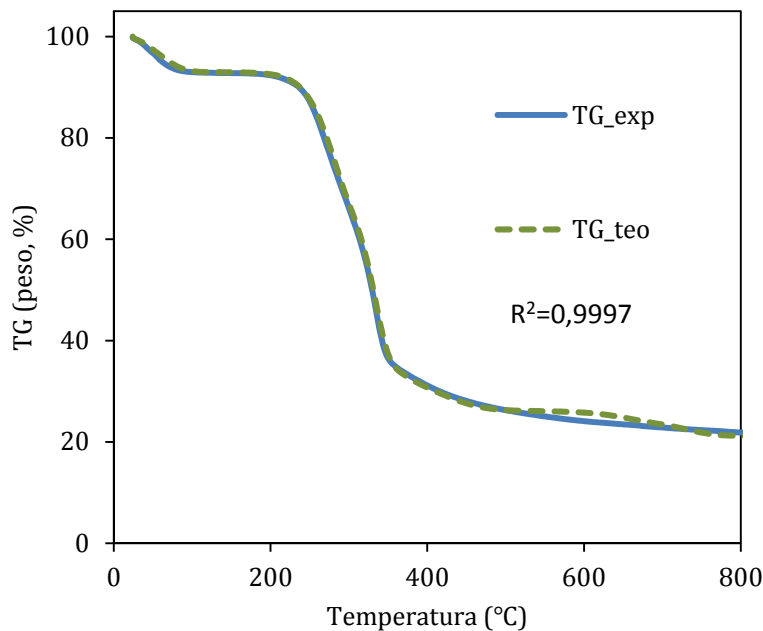


Figura 4.1-20. Curvas TG experimental y teórica para el material "Hueso de aceituna"

4.2 Hidrocarbonización y caracterización de los hidrochars

En esta sección se abordará el primer objetivo del presente trabajo que, como se indicó en el apartado 2.6, era determinar cuáles son las variables de proceso que ejercen una mayor influencia sobre la hidrocarbonización de materiales biomásicos, estudiando cómo afectan a las propiedades de los hidrocarbonizados resultantes. Este estudio se centró en dos materiales, la piel de tomate y la celulosa comercial, y en él se utilizó la metodología de diseño de experiencias y superficie de respuesta. A continuación, se analizaron los resultados encontrados.

4.2.1 Piel de tomate

4.2.1.1 Estudio de modelización matemática

Las variables de operación estudiadas fueron temperatura, tiempo de reacción, y ratio biomasa/agua. Como se indicó en el capítulo de Materiales y Métodos, la planificación de

los experimentos se realizó siguiendo un modelo central centrado en las caras. El dominio experimental estudiado viene dado por las siguientes rangos:

- Temperatura: 150-250 °C.
- Tiempo: 1,6 h - 18,4 h.
- Ratio biomasa/agua: 1,1% (m/m) hasta 12,3% (m/m).

En primer lugar, los valores de rendimiento sólido (SY) y los correspondientes al poder calorífico superior (HHV) obtenidos se reflejan en la Tabla 4.2-1.

A partir de la resolución estadística mediante métodos matemáticos aplicando el algoritmo Levenberg–Marquardt se ajustó el modelo a los datos experimentales. Cabe destacar que el ajuste del modelo resultó apropiado, obteniéndose valores para el coeficiente de correlación R_{xy}^2 de 0,9745 y de 0,9433 para las funciones objetivos rendimiento sólido (SY) y poder calorífico superior (HHV), respectivamente. Así, a partir de estas premisas se asume como válido el modelo para describir de forma matemática el proceso de hidrocarbonización de la piel de tomate.

Tabla 4.2-1. Rendimiento sólido (SY, %) y poder calorífico superior (HHV, MJ·kg⁻¹) de los hidrochars de piel de tomate.

Muestra	R (%)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	SY (%)	HHV (MJ·kg ⁻¹)
1	6,7	150	10,0	65,0	27,2
2	3,3	170	5,0	64,6	26,4
3	10,0	170	5,0	68,0	26,7
4	3,3	170	15,0	60,8	27,4
5	10,0	170	15,0	61,3	29,0
6	6,7	200	1,6	87,7	23,6
7	12,3	200	10,0	61,5	31,1
8	6,7	200	10,0	62,0	29,2
9	6,7	200	10,0	61,1	29,1

Continuación Tabla 4.2-1.

Muestra	R (%)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	SY (%)	HHV (MJ·kg ⁻¹)
10	6,7	200	10,0	62,0	29,2
11	6,7	200	10,0	61,9	28,9
12	1,1	200	10,0	49,8	29,1
13	6,7	200	18,4	47,9	32,2
14	3,3	230	5,0	49,6	31,2
15	10,0	230	5,0	62,2	28,3
16	3,3	230	15,0	27,6	32,9
17	10,0	230	15,0	35,4	34,8
18	6,7	250	10,0	29,4	34,6

Además, con la finalidad de proceder con la validación del modelo se realizaron experiencias adicionales de forma aleatoria para contrastar los resultados de estos nuevos ensayos con los obtenidos en el modelo. Dichos resultados pueden verse en la Tabla 4.2-2.

Tabla 4.2-2. Valores teóricos (teo) y experimentales (exp) del SY y del HHV de ensayos adicionales para las experiencias con piel de tomate.

Muestra	R (%)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	SY _{exp} (%)	HHV _{exp} (MJ·kg ⁻¹)	SY _{teo} (%)	HHV _{teo} (MJ·kg ⁻¹)
19	6,7	160	10	63,0	29,1	62,9	28,6
20	6,7	180	10	61,9	29,1	65,2	29,9
21	6,7	200	20	49,2	30,4	48,1	33,7
22	6,7	220	15	38,4	33,3	42,4	33,9

4.2.1.1.1 Efectos de las variables sobre el rendimiento sólido

A partir de los resultados expuestos en la Tabla 4.2-1 se observa cómo la variación de las condiciones experimentales tiene un mayor efecto sobre el SY, cuyos valores se encuentran en el rango entre 27,6% (3,3% - 230 °C - 15 h) y 87,7% (6,7% - 200 °C - 1,6 h), en coherencia con trabajos previos (Sevilla y col., 2011; Álvarez-Murillo y col., 2015). Por otra parte, el ajuste al modelo cuadrático descrito en la Ec. [4.2-1], con los valores experimentales del rendimiento sólido aportan como coeficientes (A0,...A9) y ayudan a determinar la influencia de cada una de las variables así como de sus interacciones. Estos valores de forma normalizada se muestran en la Tabla 4.2-3.

$$Y = A_0 + A_1R + A_2T + A_3t + A_4RT + A_5Rt + A_6tT + A_7R^2 + A_8T^2 + A_9t^2 \quad \text{Ec. [4.2-1]}$$

Tabla 4.2-3. Valores de los coeficientes normalizados y no normalizados del modelo cuadrático para el rendimiento sólido (SY) y el poder calorífico superior (HHV) para la piel de tomate.

Coeficientes	SY	SY (Norm)	HHV	HHV (Norm)	
A0	-163,410	61,916	42,832	29,106	
R	A1	0,769	3,222	0,353	0,159
T	A2	2,445	-10,236	-0,203	2,062
t	A3	3,696	-9,252	-0,749	2,048
RT	A4	0,021	2,054	-0,006	-0,619
Rt	A5	-0,056	-0,939	0,060	1,004
Tt	A6	-0,032	-4,790	0,006	0,861
R²	A7	-0,251	-2,813	0,025	0,277
T²	A8	-0,007	-5,779	0,001	0,569
t²	A9	0,061	1,505	-0,020	-0,489
R_{xy}²		0,9745	0,9745	0,9433	0,9433

A la vista de estos valores puede destacarse que cuando la temperatura del proceso aumenta, así como el tiempo de residencia de la reacción, se reduce el SY. Esto es un indicador de que ambas variables actúan fomentando las reacciones de hidrocarbonización. A su vez, el efecto del ratio biomasa/agua (R) no resulta tan claro, mientras que el coeficiente de primer orden (A1) es positivo, el de segundo orden (A7) es negativo. De igual forma, el coeficiente cuadrático que contempla las diferentes variables (A4-A6) es en todos los casos diferente de cero, indicando que el cambio de una variable en la función objeto influye en el efecto de las otras (valores cercanos a cero indican muy escasa interacción). A partir de esta misma puede deducirse también, que hay importantes interacciones negativas con respecto a las variables tiempo-temperatura y positivas para ratio-temperatura.

Una de las grandes ventajas de la aplicación de una superficie de respuesta a los datos logrados es que, a través de la ecuación obtenida, es posible conocer el valor de la variable respuesta en cualquier punto del dominio experimental. Para una mayor comprensión y análisis de los resultados del rendimiento sólido de los hidrocarbonizados a partir de la piel de tomate, se han representado las curvas de nivel Figura 4.2-1 a-i para la función rendimiento sólido, fijando los valores de los siguientes parámetros:

R: 3,3% / 6,7% / 10%

T: 170 °C / 200 °C / 230 °C

t: 5 h / 10 h / 15 h

En la Figura 4.2-1 (a-c) se muestran las curvas de nivel t-T correspondiente a los ratios biomasa/agua fijados (R=3,3% - 6,7% - 10%). Las tres gráficas representan tendencias similares, y para un valor dado de t-T, un incremento de R sólo resulta en un leve incremento del SY (esta tendencia es insignificante para condiciones más severas). Estos dos factores indican que R juega sólo un papel secundario en el SY, bajo esas condiciones. Por el contrario, es evidente que tanto la temperatura, como el tiempo tienen una influencia significativa en el SY, cuyos valores oscilan en el rango amplio de 10% - 80% para las condiciones t-T usadas. En general, la gráfica muestra que, para valores más altos de T y t, menor será el SY (ver las flechas que reflejan el gradiente en la Figura 4.2-1(a-c)). También, hay una clara interacción entre T y t, debido a que el efecto de una de esas variables hace depender el valor de la otra. Por ejemplo, a cortos periodos de tiempo (t<5 h), se puede ver que T tiene una ligera influencia. De forma diferente, el aumento de la

pendiente en las curvas de nivel para periodos más largos sugiere la influencia más predominante de T para tratamientos largos. El mismo efecto se puede encontrar si se considera el tiempo para bajas y altas temperaturas.

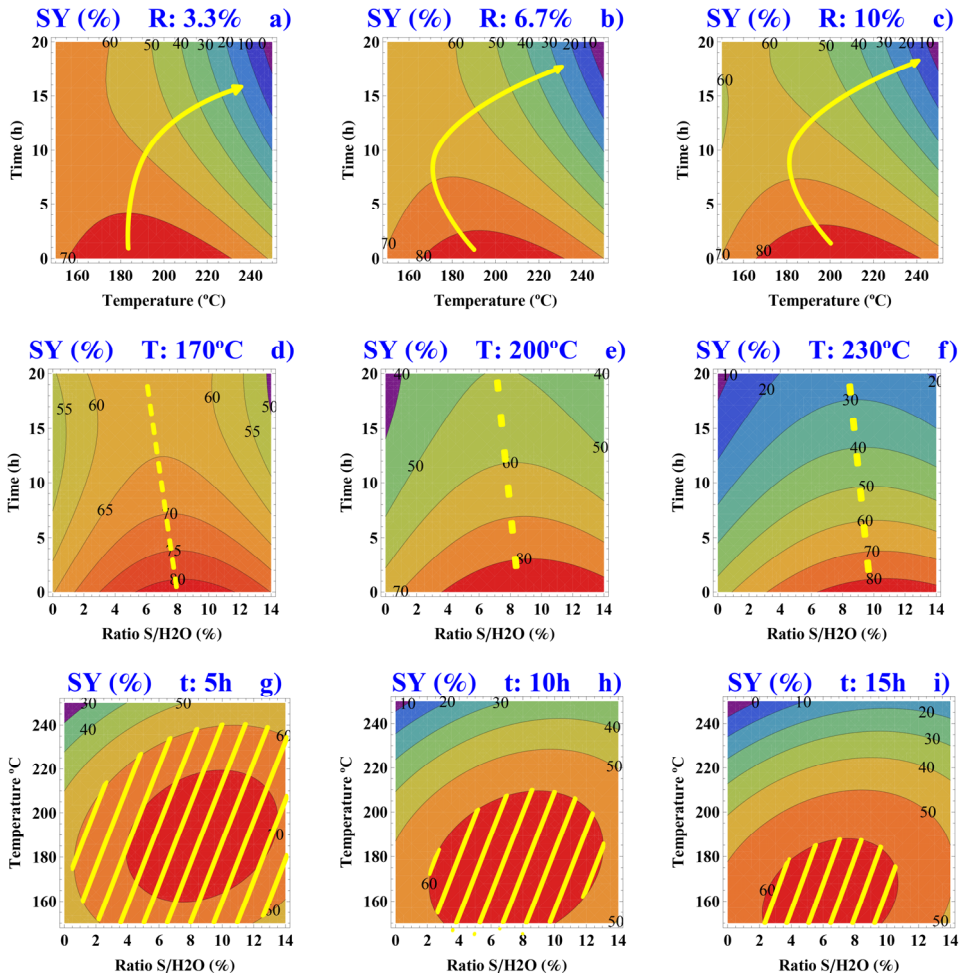


Figura 4.2-1. Curvas de rendimiento sólido para los hidrocarbonizados de piel de tomate.

La Figura 4.2-1(d-f) representa las curvas de nivel t-R correspondiente a temperaturas fijas ($T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $230\text{ }^{\circ}\text{C}$). A partir de estas gráficas se pueden alcanzar conclusiones interesantes. En primer lugar, las tres gráficas muestran un patrón similar, sin considerar la temperatura, confirmando que: (i) en general, t juega un papel más importante que R en el SY; (ii) para un valor dado de R, un incremento de t conlleva un menor SY; (iii) hay una cierta simetría dependiendo del valor de R. Con esta simetría, el efecto de t en la reacción de HTC depende del valor de R. Por lo tanto, teniendo un rango de R menor, para un periodo de tiempo concreto, aumentar R corresponde a un mayor SY;

por ejemplo, para los experimentos llevados a cabo a 170 °C (Figura 4.2-1 d), los hidrochars realizados durante un tiempo de 15 h, muestran un rendimiento sólido similar en el rango de R entre 2 y 12%; esto implica que esta variable no afecta significativamente al proceso si se cambia en dicho rango. Comparando la Figura 4.2-1 (d-f), se puede observar que conforme aumenta la temperatura, el SY cae para condiciones fijas de t-R (confirmando el valor predominante de la temperatura en el proceso de HTC), también, los ejes de simetría se dirigen hacia valores más altos de R, y el dominio de t frente a R se vuelve más evidente.

Finalmente, la Figura 4.2-1 (g-i) muestra las curvas T-R correspondiente a tiempos fijados (t=5 h - 10 h - 15 h). En las tres gráficas, existe una región central con un máximo SY. Conforme t aumenta, el máximo cae y se dirige hacia valores menores de T-R, demostrando que t afecta a la influencia de T y R en la reacción. Así, por ejemplo, a t=5 h, para la mayor parte de las condiciones experimentales T-R, el SY se mantiene en valores por encima del 60%, mientras que a t=15 h este valor del SY se tiene sólo a temperaturas menores de 185 °C y R en el rango de 2% - 11%. También, conforme t aumenta, el efecto de T predomina sobre el de R, y, para unos valores dados de T-R, el SY es menor, confirmando la importancia del efecto de t.

De acuerdo con la discusión previa, es evidente que las variables principales que influyen sobre el proceso de HTC son T y t, y que existe una interacción entre ellas. Sin embargo, aunque R presenta un papel secundario, se aprecia que interactúa con T y t.

Para entender los resultados obtenidos, hay que tener en cuenta que a partir de temperaturas moderadas (sobre 150 °C), las cadenas heterocíclicas de hemicelulosa comienzan a sufrir reacciones de hidrólisis en presencia de iones hidronio generados por la autoionización del agua. Trabajos previos muestran que bajo condiciones seleccionadas, la hemicelulosa puede ser cuantitativamente eliminada de la biomasa (Carrasco y col, 1994). Este proceso conduce hacia la generación de oligosacáridos y también hacia la ruptura de los grupos acetil, que también se ionizan, lo que lleva a mayor producción de iones hidronio. Si las condiciones de HTC son adecuadas, varias reacciones de depolimerización tendrán lugar; por ejemplo, los polisacáridos conducirán a oligómeros y monómeros y sus azúcares (pentoxas y hexosas) deshidratados hacia furfural e hidroximetilfurfural, respectivamente.

Otros constituyentes de la biomasa (celulosa y lignina) pueden sufrir reacciones similares, aunque son más difíciles de degradar y requieren condiciones más severas, en comparación con la hemicelulosa. La descomposición de la lignina se describirá más adelante. Estas reacciones suceden con frecuencia, de forma simultánea, añadiendo más complejidad al proceso global (Carrasco y Roy, 1992). Algunas propuestas consideran la condensación adicional en la reacción y la recombinación de productos secundarios. Se ha probado que el camino de la carbonización hidrotérmica de los materiales lignocelulósicos está afectada por la presencia de algunos componentes en el sustrato como taninos o cenizas; sin embargo, la estructura de las paredes celulares de la biomasa puede también limitar el acceso de los iones hidronio a los enlaces tipo éter, y por lo tanto, impedir la ruptura de los grupos acetil, en la primera fase del proceso (Heilmann y col., 2010). La fuerte influencia de la temperatura sobre el SY final de las reacciones de HTC es consistente con lo establecido en literatura previa (Heilmann y col., 2010; Mumme y col., 2011; Ganesh y col., 2013; Basso y col., 2015). Esto se atribuye comúnmente a la mayor descomposición primaria de biomasa a altas temperaturas, o también a la descomposición secundaria de los residuos sólidos (Berge y col. 2011).

Por otro lado, el efecto del tiempo de residencia no está claro. A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se deduce que la importancia de esta variable depende significativamente de la temperatura a la que se haya realizado el experimento; para bajas temperaturas, el periodo de tiempo no afecta al rendimiento sólido, mientras que a mayores niveles térmicos, tiempos prolongados sí ejercen una marcada influencia. En la literatura no hay un consenso común acerca de este punto, se interpreta que puede ser positivo, negativo o incluso nulo, dependiendo del precursor de partida. Por ejemplo He y col. (2001), concluyeron que para mayores tiempos de tratamiento se incrementa el SY debido a la formación de sólido por repolimerización de aceites pesados, el cual iría acorde con el gran aporte de las contribuciones secundarias descritas por Knežević y col. (2010). En contraposición, trabajos previos en nuestro grupo de investigación, encontraron que la influencia del tiempo de residencia era negativa o bien, no significativa (Román y col., 2012; Basso y col., 2015) de este modo, había una tendencia variable con la hidrocarbonización de residuos orgánicos; por ejemplo, a 220 °C, al aumentar el tiempo de HTC desde 1 a 3 h implica un aumento del SY, mientras que sucesivos tratamientos hasta 8 h llevaron a una reducción de este parámetro.

4.2.1.1.2 Efecto de las variables sobre el poder calorífico superior

Si se presta atención a la Tabla 4.2-1, se deduce que el HHV depende fuertemente de las variables del proceso, con valores experimentales en un rango de $23,6 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (6,7% - 200°C - 1,6h) hasta $34,8 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (10%- 230°C -15,0 h). Estos dos valores extremos son similares a los obtenidos para la piel de tomate en bruto ($22 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) y para la antracita ($34,7 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), respectivamente. Es evidente, que variar las condiciones experimentales permite modular la densidad energética del hidrochar en un rango amplio. Los coeficientes normalizados lineales (A_1, \dots, A_3 en Tabla 4.2-3) muestran la gran influencia de la temperatura y el tiempo sobre el HHV. Por otro lado, a partir de los coeficientes cuadráticos se puede apreciar la existencia de interacciones entre las condiciones del proceso. A modo de ejemplo, tanto T como R tienen una influencia positiva en HHV; sin embargo, si se analiza la influencia conjunta de ambas variables, se encuentra un efecto negativo (ver Tabla 4.2-3).

En la Figura 4.2-2 (a-i) se presentan las curvas de nivel del HHV. Puede observarse que existen ciertas similitudes con las curvas de SY, sin embargo, se encuentran también algunas diferencias.

La Figura 4.2-2 muestra que, a diferencia del SY, hay un cambio de patrón en las curvas de nivel t-T conforme R aumenta. Por lo tanto, para $R=3,3\%$, la densificación energética es baja ($\text{HHV} < 28 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) a temperaturas por debajo de 180°C , mientras que para temperaturas más altas, ambas variables, t y T afectan fuertemente a los valores de HHV, teniendo T el rol principal. Para $R=10\%$ y un tiempo de residencia menores de 10 h, HHV depende principalmente de t. Cuando t aumenta sobre este valor, el efecto de T se vuelve más fuerte.

La Figura 4.2-2 (d-f) muestra que cuando T aumenta para un valor dado de t-R, el HHV también aumenta, confirmando el papel principal que la temperatura juega sobre el proceso. Mientras T cambia, el patrón de las curvas también lo hace. Si se tiene en cuenta la dirección de los gradientes, se puede observar que para bajos valores de t, el efecto de este parámetro predomina sobre R, y entonces, al aumentar t, ambos parámetros tienen un fuerte efecto sobre el HHV. Al ascender T desde 170°C hasta 230°C , el predominio del tiempo de residencia (t) sobre el ratio biomasa/agua (R) también aumenta. Una conclusión interesante que puede ser extraída de estas gráficas es que los mayores valores del HHV requieren altos valores, no solo de tiempo, sino también de R. Esto confirma el

efecto positivo que tiene el ratio biomasa/agua en la densificación energética, a pesar de que el resultado de SY no sugiere un aumento de la reactividad para elevados ratios R.

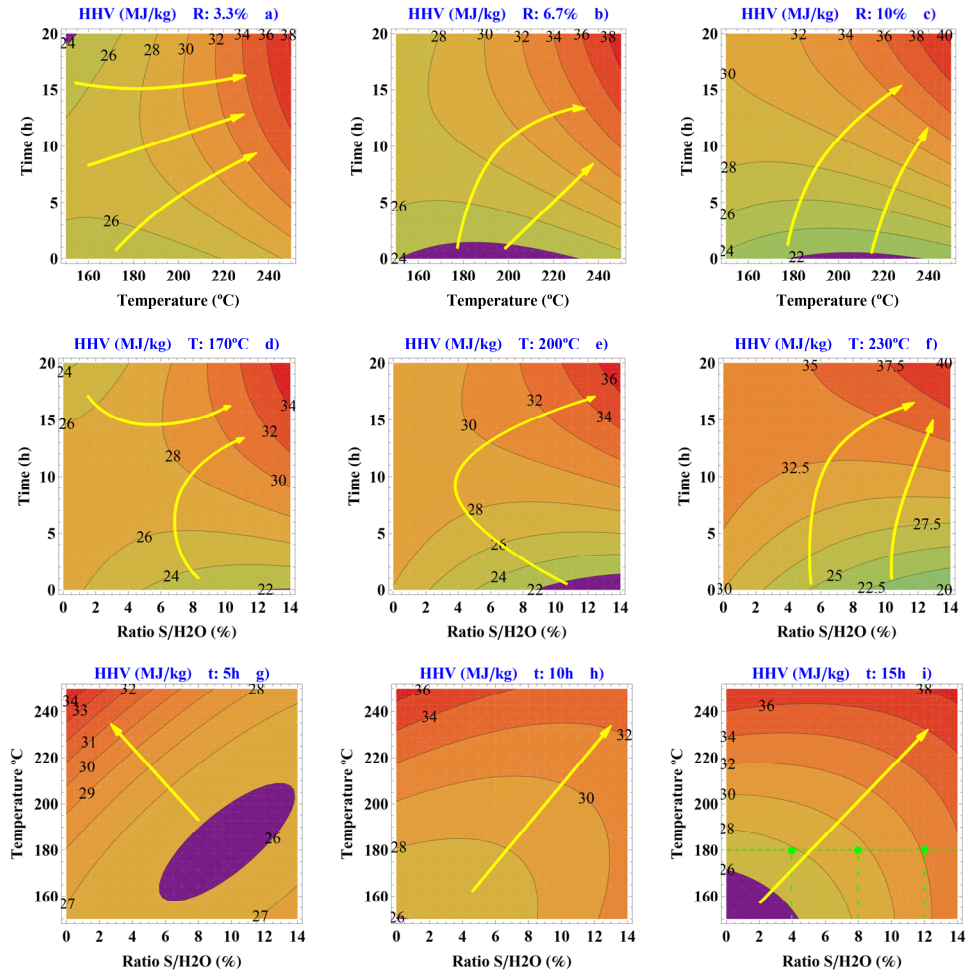


Figura 4.2-2. Curvas de nivel para el Poder Calorífico Superior (HHV) para los hidrocarbonizados de piel de tomate.

Con respecto a la Figura 4.2-2 (g-i) se puede observar el patrón de las curvas T-R que dependen fuertemente del tiempo de residencia (t). De nuevo, no hay una independencia clara de los efectos de las variables de proceso. A $t=5$ h, el mayor valor de HHV se tiene a bajos R y altas T, y mientras el tiempo de residencia aumenta, el efecto positivo de R sobre la densificación energética se vuelve más clara. Para valores de T dado, cuando R aumenta HHV lo hace también, siendo este efecto más evidente a bajas temperaturas. Por ejemplo, observando la Figura 4.2-2 i, para unas condiciones de reacción de 15 h y 180 °C, los

valores de HHV son 28, 30 y 32 MJ·kg⁻¹ para valores de R 4%, 8% y 12%, respectivamente. Comparar estos resultados con los obtenidos por otros autores no es una tarea fácil, puesto que hay diferencias en la composición del precursor y en las condiciones experimentales. Sin embargo, pueden considerarse algunos comentarios; Basso y col. (2015) produjeron hidrochars a partir de residuos sólidos urbanos y obtuvieron menor densificación de carbono, incluso para condiciones más agresivas; para estos autores, los valores más elevados de HHV fueron en todos los casos menores de 20 MJ·kg⁻¹. He y col. (2001) estudiaron la carbonización hidrotérmica de purines de cerdo y obtuvieron productos sólidos con un HHV en el rango de los valores obtenidos en este trabajo, aunque ellos trabajaron a condiciones de temperatura mayores.

Paralelamente se analizó y observó la posible dependencia del poder calorífico (HHV) sobre el rendimiento sólido (SY), a partir de los datos experimentales observados en la Tabla 4.2-1, obteniéndose el siguiente ajuste:

$$\text{HHV} = -0,1846 \cdot \text{SY} + 39,815 \quad R_{xy^2}=0,8197 \quad \text{Ec. [4.2-2]}$$

Es interesante, debido a que en general, una densificación energética mayor suele corresponder con un SY menor, y es lo esperable debido a la eliminación de materia volátil durante del proceso de HTC (Román y col. 2012). La relación entre estas dos magnitudes se estudió profundamente usando la información aportada por la Figura 4.2-1 y Figura 4.2-2. En particular, se realizó una regresión lineal entre HHV y SY para cada una de las nueve gráficas a-i con el objeto de determinar la dependencia del HHV y del SY y si influyen las variables del proceso (t, T y R). Para llevar a cabo estas regresiones, se calcularon 24 pares de puntos de SY y HHV en cada una de las nueve gráficas a-i, teniendo una distribución con un espaciado regular X-Y (X-Y son: t-T para gráficas a-c, R-t para gráficas d-f, y R-T para gráficas g-i). Así, por ejemplo, para analizar la dependencia del HHV y del SY cuando R=3,3%, se obtuvieron 24 valores del SY y del HHV de las Figura 4.2-1 y Figura 4.2-2, respectivamente, y se realizaron las regresiones lineales entre esos datos. El mismo procedimiento se usó para analizar la regresión lineal de otras gráficas (b-i). Estos cálculos permitieron concluir que R fue la única variable del proceso que afecta a la relación entre HHV y SY.

La correlación entre SY y HHV para cada experiencia realizada a valores iguales de R se ha representado en la Figura 4.2-3.

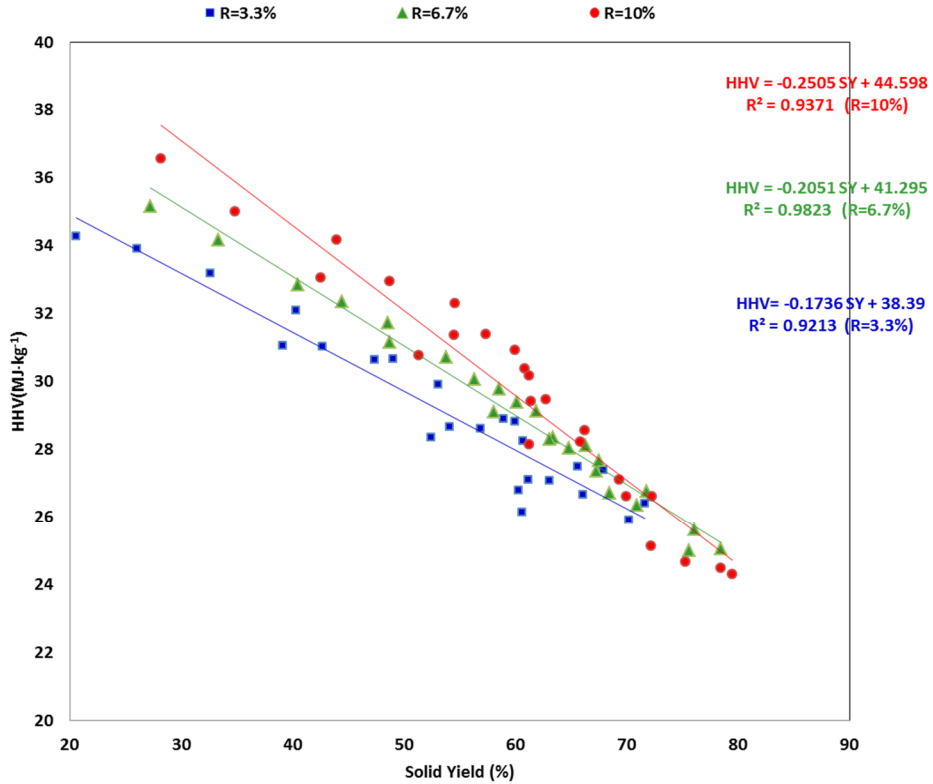


Figura 4.2-3. Relación lineal entre el HHV y el SY para tres valores diferentes de ratios biomasa/agua.

De esta figura se deduce la buena correlación entre HHV y SY (los valores de R_{xy}^2 muestran correlaciones lineales, 0,921, 0,982, y 0,937 para R igual a 3,3%, 6,7%, and 10%, respectivamente). Sin embargo, esta relación depende de R, encontrándose una pendiente más escalonada conforme R aumenta, es decir a medida que el ratio biomasa/agua crece, la densificación energética es más efectiva. Este resultado inesperado puede explicarse debido a un efecto catalítico de la materia orgánica de la piel de tomate presente en el agua subcrítica, como ácidos orgánicos. A mayor ratio biomasa/agua, mayores concentraciones de esta materia orgánica. Una aplicación práctica de este efecto de R, es que el reactor debería operar con altas cargas de piel de tomate, maximizando de este modo la producción de hidrocarbonizado.

Los análisis mostraron que una DoE/RSM aporta información útil sobre el efecto de las variables de proceso en las reacciones de HTC, y por lo tanto, ayudan a entender el proceso

complejo. Se trata de una herramienta útil para escoger condiciones de proceso óptimas y producir hidrochars con ciertas características deseadas. Para ilustrar esta posibilidad, se considerarán en esta sección condiciones de proceso que se requieran, por ejemplo, para producir un hidrocarbonizado con un HHV de $30 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ de piel de tomate teniéndose la limitación de tiempo $t \leq 10 \text{ h}$. Dado el efecto positivo de R, lo más interesante será trabajar con altas cargas de biomasa, por lo que se presentarán los resultados para un ratio biomasa/agua igual al 10%.

La Figura 4.2-4 muestra la curva de nivel de temperatura - tiempo para un $R=10\%$. Las restricciones experimentales (el $\text{HHV}=30 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ y la línea de $t=10 \text{ h}$) se han incluido en la gráfica, por lo que el área sombreada representa los pares T-t que deberían satisfacer esta demanda particular. En términos de coste y viabilidad, las condiciones óptimas, serán probablemente las del punto de intersección (a 10 h y $209 \text{ }^\circ\text{C}$) donde el rendimiento es el mayor ($\text{SY}=59,4\%$) a la menor temperatura.

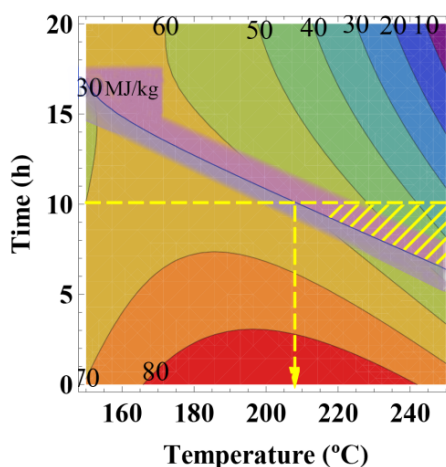


Figura 4.2-4. Condiciones experimentales para la producción de hidrocarbonizado de piel de tomate con un $\text{HHV}=30 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($R=10\%$; $t \leq 10 \text{ h}$)

4.2.1.2 Caracterización química y textural

La composición elemental de la piel de tomate y de los hidrochars se muestra en la Tabla 4.2-4. De estos datos se calcularon los correspondientes ratios atómicos H/C y O/C. Puesto que no existe una relación sencilla entre estos ratios atómicos y las variables de proceso, el uso de una ecuación de segundo orden no se ajusta a estos parámetros. Para obtener información de los procesos químicos que tienen lugar durante la carbonización

hidrotérmica de la piel de tomate, se representó el diagrama de Van Krevelen (Figura 4.2-5); este diagrama permite trazar los caminos de las reacciones. De la figura se interpreta que es evidente que el proceso de HTC promueve el decrecimiento de ambos ratios, moviendo en algunos casos la composición de la biomasa hacia un material más densificado, como la turba. Sin embargo, se debe tener en cuenta que de acuerdo con la zona en la que se enmarcan las experiencias de hidrocarbonización, pueden seguir siendo considerados como materiales biomásicos. Este decrecimiento en los ratios atómicos está relacionado con la pérdida de elementos en forma de compuestos volátiles como reacciones de gasificación.

Por otro lado, la proporción de carbono en los hidrochars preparados ayuda a prever el grado de carbonización alcanzado en la HTC. Considerando el rendimiento sólido, se calculó el porcentaje de carbono originalmente presentado en el material bruto que es retenido en el producto sólido final. Esta cantidad se halla en un amplio rango (27,6 – 87,7), lo que indica que, especialmente bajo condiciones particulares, el proceso de HTC puede ser considerado como una técnica de secuestro de carbono.

Con respecto a la influencia de las condiciones experimentales en la proporción de carbono obtenido en el producto sólido, no dio lugar a tendencias claras debido a los diferentes efectos solapados. Por ejemplo, Falcó y col. (2011), investigaron mediante RMN (Resonancia Magnética Nuclear) la superficie química de hidrochars a partir de biomasa y concluyeron que en caso de que la temperatura sea suficientemente alta, el uso de tiempos de residencia largos, permiten a las cadenas polifuránicas reaccionar vía condensación intramolecular, deshidratación y decarboxilación, resultando un producto final con mayor contenido en especies aromáticas. En el caso presentado, aunque no se encuentra muy marcado, este efecto se puede apreciar para altas temperaturas (ver por ejemplo muestras 15 y 17, en la Tabla 4.2-4).

Respecto al efecto de la temperatura, Heilmann y col. (2010) encontraron una tendencia decreciente en la fracción de carbono de hidrochars procedentes de microalgas conforme la temperatura se incrementaba. Esto puede asociarse a la pérdida de enlaces de carbono en la superficie del material, que libera CO y CO₂ durante la ruptura de algunos constituyentes de la biomasa, como ácido urónico (Garrote y col., 1999).

Por otro lado, de la Figura 4.2-5, se puede observar que los valores de H/C y O/C siguen un comportamiento lineal, lo cual no se ajusta a un simple proceso de decarboxilación o

deshidratación. Este efecto podría explicarse considerando la composición del material, piel de tomate, que está principalmente compuesto por lignina (Mangut y col., 2006).

Tabla 4.2-4. Análisis elemental y ratios atómicos H/C y O/C para la piel de tomate y los hidrochars a partir de ésta. ^aValores por diferencia

Muestras	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O^a (%)	H/C	O/C
Piel	1,41	52,0	7,3	0,09	39,1	1,69	0,56
1	0,77	57,7	8,2	0,14	33,1	1,70	0,43
2	0,88	61,5	8,1	0,08	29,4	1,59	0,36
3	0,68	54,4	7,6	0,09	37,2	1,67	0,51
4	0,72	58,0	7,5	0,09	33,6	1,55	0,43
5	0,66	57,7	8,1	0,15	33,3	1,68	0,43
6	0,79	61,9	8,2	0,08	29,0	1,59	0,35
7	0,78	61,9	7,9	0,58	28,9	1,53	0,35
8	1,43	66,4	7,8	0,65	23,7	1,40	0,27
9	2,00	62,1	7,6	0,58	27,6	1,47	0,33
10	0,79	61,1	7,8	0,07	30,2	1,53	0,37
11	1,08	61,3	7,8	0,56	29,3	1,53	0,36
12	1,30	69,6	8,0	0,09	20,9	1,39	0,23
13	0,76	58,8	7,6	0,55	32,3	1,54	0,41
14	1,26	51,8	7,3	0,13	39,4	1,70	0,57
15	0,70	57,9	7,9	0,05	33,4	1,64	0,43
16	1,34	67,9	7,7	0,10	22,9	1,36	0,25
17	0,58	59,4	8,0	0,10	31,8	1,63	0,40
18	0,72	66,2	7,2	0,05	25,8	1,31	0,29

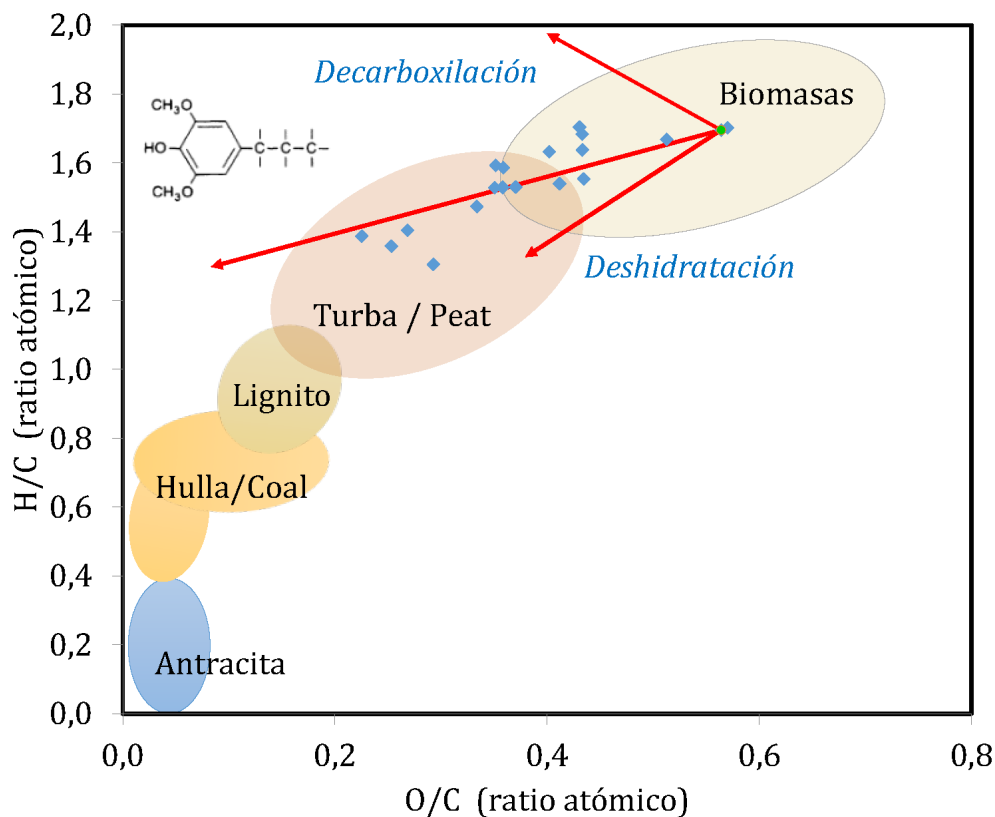


Figura 4.2-5. Diagrama Van Krevelen para piel de tomate y muestras de hidrocarbonizado

La lignina es un polímero tridimensional compuesto por 4-propenil fenol, 4-propenil-2-metoxi fenol, y 4-propenil-2,5-dimetoxi fenol (Diebold y Bridgwater, 1997). Debido a su contenido aromático, la lignina tiene una resistencia más alta a la descomposición que la celulosa y la hemicelulosa. Por ejemplo, la lignina se degrada más lentamente durante la pirólisis, aportando una mayor contribución al rendimiento del carbón, así como a mayor eliminación de aromáticos, en comparación con la celulosa (Soltes y Elder, 1981). Recientemente, Hu y col. (2014) han estudiado el efecto de la temperatura sobre la evolución estructural de un carbón a partir de la degradación hidrotérmica de la lignina proponiendo un posible mecanismo. De acuerdo con éste, a temperaturas por debajo de 280 °C, la lignina no es suficientemente reactiva debido a la mayor energía de disociación de los enlaces. La lignina sin reaccionar es el principal componente de los carbones a esta temperatura en los cuales están presentes un gran número de grupos OH, CH₃ y CH₂ así como grupos carbonilos. La división de algunos enlaces débiles, como β-O-4, producirá algunos radicales monoméricos. A partir del diagrama de Van Krevelen, la tendencia de las

relaciones H/C y O/C concuerdan con la pérdida de monómeros de lignina. Especialmente, la eliminación de 4-propenil-2,5-dimetoxil fenol (siringilo), podría explicar las relaciones H/C y O/C observadas durante la carbonización hidrotérmica de la piel de tomate. (Figura 4.2-5).

A partir del análisis FTIR es posible seguir los cambios estructurales y químicos durante la carbonización hidrotérmica. En este estudio, todos los hidrochars mostraron unos espectros FTIR similares, sin importar el SY alcanzado. De forma simplificada, los espectros FTIR de algunas muestras seleccionadas (6, 11 y 13, con un SY igual a 87,7% - 61,9% y 47,9%, respectivamente) se muestran en la Figura 4.2-6. A partir de esta figura, se observa que las tres muestras tienen prácticamente el mismo espectro a pesar del diferente rendimiento sólido, lo que resulta parecido a diferentes experiencias con lignina encontradas en la literatura (Cotrim y col., 1999; Liu y col., 2008; Hu y col., 2014; Wang y col., 2014; Zhao y col., 2014). Las asignaciones de los picos están realizadas de acuerdo a trabajos previos citados. El pico de absorbancia a 3438 cm^{-1} es debido a la vibración de tipo stretching del O-H y puede estar relacionada con la presencia de agua en la muestra. El pico a 2920 cm^{-1} indica el alargamiento asimétrico de C-H en grupos metilos y metilenos, mientras que la absorción a 2853 cm^{-1} podría asociarse a vibraciones stretching simétricas de estos grupos. Las bandas a 1730 cm^{-1} y 1633 cm^{-1} son debidas a la vibración tipo stretching del C=O de los grupos carbonilos conjugados y sin conjugar con anillos aromáticos, respectivamente. La banda a 1515 corresponde al estiramiento del C=C de los anillos aromáticos, mientras la que vibración de enlace C-H en los grupos metilos pueden asociarse a las bandas 1461 cm^{-1} . La aparición de las bandas stretching C-O 1372 cm^{-1} y 1247 cm^{-1} muestran la existencia de grupos siringilo y guayacoilo en las tres muestras. La absorción a 1164 cm^{-1} y 1106 cm^{-1} es originada por la deformación C-H en el plano de unidades guaicilo y siringilo. Finalmente, las bandas a 833 cm^{-1} y 722 cm^{-1} pueden asociarse a enlaces C-H fuera de los planos basales. De esta forma, los análisis FTIR indican que los carbones obtenidos a partir de piel de tomate en este estudio están compuestos por una variación de lignina degradada, hecho que parece confirmar la hipótesis de la eliminación de monómero descrita en el análisis H/C y O/C.

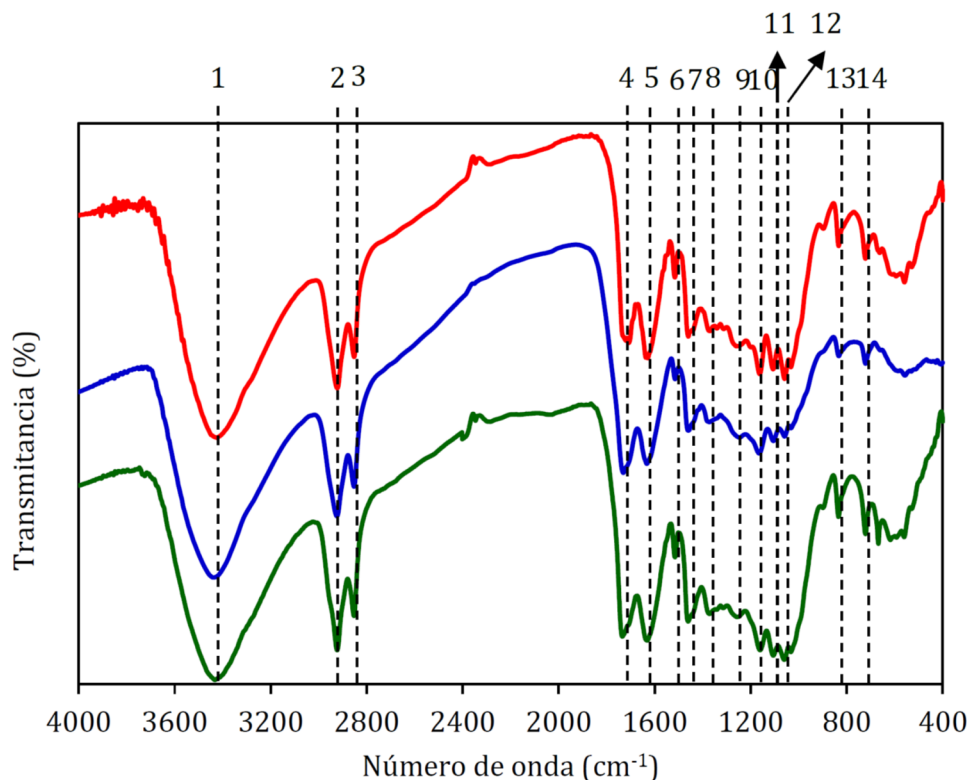


Figura 4.2-6. Espectro FTIR de muestras de hidrocarbonizado de piel de tomate

Por último, los hidrochars se analizaron mediante imagen SEM, para tener un seguimiento de los cambios en la morfología superficial durante el proceso. Se debe recalcar que las muestras presentan una apariencia superficial similar, en la cual la estructura original se mantiene, de acuerdo con trabajos previos en el estudio de otros materiales biomásicos como tallo de girasol, cáscara de nuez (Román y col., 2013), y piel de naranja (Fernández y col., 2015). Sólo cuando las condiciones experimentales cambian significativamente, pueden observarse algunos cambios en las propiedades de la morfología de los hidrochars. Por ejemplo, la micrografía SEM de las muestras seleccionadas a varios aumentos, (6,7% - 200 °C - 1,6 h and 6,7% - 200 °C - 18,4 h) se incluyen en la Figura 4.2-7. A partir de esta figura es remarcable que los hidrochars mantienen su estructura original del material de partida; se encuentran en paredes de celdas hexagonales en las capas de piel de tomate. Sin embargo, a pesar de que ambas muestras mostraron estas particularidades, una inspección detallada permite inferir que utilizando un tratamiento más prolongado causa un agotamiento perceptible del material.

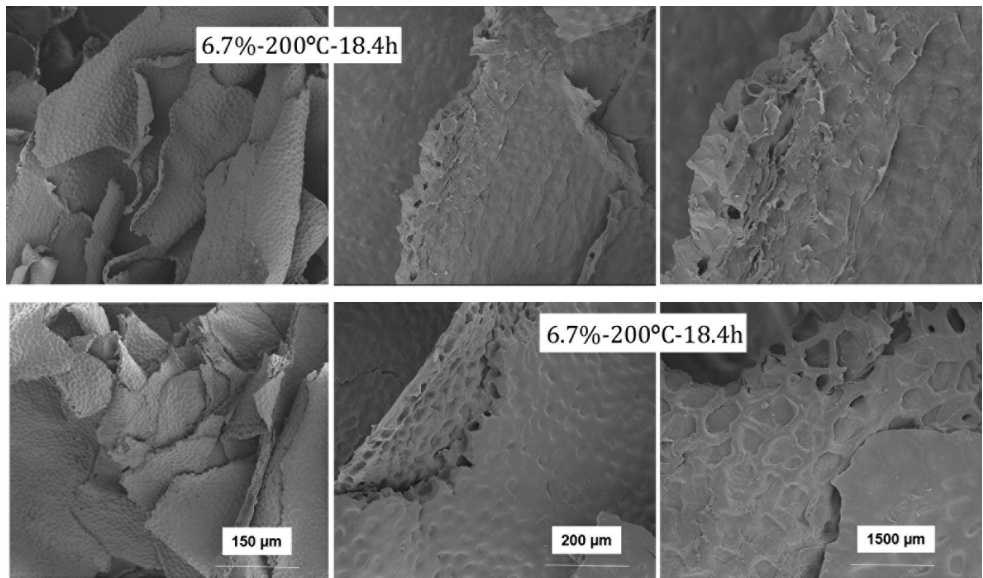


Figura 4.2-7. Micrografía SEM de muestras de hidrocarbonizado de piel de tomate

4.2.2 Celulosa

4.2.2.1 Estudio de modelización matemática

De forma análoga a lo realizado en el apartado anterior con el material Piel de tomate, partiendo del diseño de experimentos (DoE) planteado en la sección de materiales y métodos experimentales, y considerando las variables de operación temperatura, tiempo de residencia y ratio biomasa/agua, las condiciones experimentales establecidas fueron entre 170 y 230 °C, periodos de entre 4,5 y 15 horas y un ratio de entre 3,33 y 20% en masa, valores que se definieron basándose en experiencias de laboratorio previas. Los resultados de las experiencias de hidrocarbonización, de rendimiento sólido (SY) y de poder calorífico superior (HHV) se muestran en la Tabla 4.2-5.

Tabla 4.2-5. Rendimiento sólido (SY, %), poder calorífico superior (HHV, MJ·kg⁻¹), Volátiles y Carbono fijo de los hidrochars de celulosa.

Muestra	R (%)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	SY (%)	HHV (MJ·kg ⁻¹)	Volát. (%)	Carbono Fijo (%)
1	11,7	200	0,9	94,0	17,0	91,6	8,4
2	3,3	230	15,0	29,9	27,0	41,5	58,5
3	20,0	170	4,5	95,6	17,0	90,9	9,1
4	11,7	150	9,8	93,4	17,3	91,0	9,0
5	3,3	170	4,5	95,1	17,0	92,9	7,1
6	3,3	230	4,5	21,7	25,9	47,9	52,1
7	3,3	170	15,0	59,7	17,3	85,8	14,2
8	20,0	170	15,0	83,0	17,0	89,2	10,8
9	25,7	200	9,8	49,4	26,1	47,5	52,5
10	11,7	200	9,8	44,2	26,4	46,0	54,0
11	20,0	230	4,5	47,0	26,2	47,9	52,1
12	20,0	230	15,0	47,8	27,3	42,7	57,3
13	11,7	200	18,6	44,7	26,6	46,6	53,4
14	11,7	200	9,8	44,3	26,7	49,2	50,8
15	11,7	200	9,8	42,0	26,4	46,2	53,8
16	11,7	200	9,8	43,3	26,6	45,6	54,4
17	11,7	250	9,8	43,3	27,1	57,2	42,8
18	1,5	200	9,8	25,1	25,6	59,1	40,9

En la tabla anterior se puede apreciar que el rendimiento sólido varía notablemente en el dominio experimental estudiado (rango: 21,7%-95,6%). Los datos experimentales se ajustaron a la Ec. [4.2-1] utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt y obteniéndose un coeficiente de correlación R_{xy}^2 de 0,9362. Los valores de los coeficientes A1-A9 obtenidos para el rendimiento sólido hallado se muestran en laTabla 4.2-6. Se puede notar

que el SY se comporta de forma predominantemente lineal con la temperatura y el tiempo de reacción, mientras que el efecto de R es muy bajo.

Tabla 4.2-6. Valores de los coeficientes no normalizados del modelo cuadrático para el rendimiento sólido (SY) y el poder calorífico superior (HHV) para la Celulosa. (*) Ajuste sin las muestras con CF<10%

	Coefficientes	SY	HHV(*)
	A0	745,556	208624,030
R	A1	-0,364	0,057
T	A2	-5,437	-1398,293
t	A3	-18,019	-9620,641
RT	A4	0,010	0,0003
Rt	A5	0,043	-0,002
Tt	A6	0,045	32,533
R²	A7	-0,040	-0,004
T²	A8	0,011	2,276
t²	A9	0,347	109,651
	R_{xy}²	0,9362	0,9981

Por otra parte, es evidente que las condiciones experimentales tienen un gran efecto sobre la densificación energética de las muestras, ya que los valores de poder calorífico superior se sitúan en el rango 17-27,3 MJ·kg⁻¹. Sin embargo, hay que señalar que el ajuste matemático presenta un valor de R_{xy}² igual a 0,4613, lo que pone de manifiesto que el modelo propuesto no describe adecuadamente los datos experimentales. Ante esta situación, cabría pensar que, los límites escogidos como dominio experimental durante el diseño de experimentos no fueron adecuados, y existiría una zona donde el proceso termoquímico de hidrocarbonización sufre una discontinuidad (no se produce reacción química) y, por tanto, la función matemática propuesta no puede ajustarse. Para analizar este hecho, se utilizó un criterio de selección de las muestras a ajustar basado en la evolución del carbono fijo (CF) en la fase sólida obtenido a partir de los termogramas. Este

parámetro muestra el grado de carbonización de las diferentes muestras. Las muestras que presentaron un CF inferior al 10% se consideraron como no hidrocarbonizadas y descartadas en el ajuste matemático. En la Tabla 4.2-7 se presentan dichas muestras.

Tabla 4.2-7. Rendimiento sólido (SY, %), poder calorífico superior (HHV, MJ·kg⁻¹), volátiles y carbono fijo de los hidrochars de celulosa que no permiten el ajuste matemático al modelo planteado.

Muestra	R (%)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	SY (%)	HHV (MJ·kg ⁻¹)	Volátiles (%)	Carbono Fijo (%)
1	11,7	200	0,9	94,0	17,0	91,6	8,4
3	20,0	170	4,5	95,6	17,0	90,9	9,1
4	11,7	150	9,8	93,4	17,3	91,0	9,0
5	3,3	170	4,5	95,0	17,0	92,9	7,1

Tras recalcular de nuevo el modelo para el caso del HHV, se obtuvo un valor R_{xy}^2 de 0,9981 (Tabla 4.2-6). Es evidente que la eliminación de las muestras no hidrocarbonizadas da lugar a un ajuste adecuado para el resto de las muestras. La cuestión a resolver es porqué las muestras de la Tabla 4.2-7 no han sufrido hidrocarbonización. Todo hace pensar, que el tiempo de reacción o bien la temperatura del proceso no permitieron alcanzar un nivel energético suficiente para provocar la reacción.

Para abordar este problema, se consideró como hipótesis de partida que el error podría radicar en que la temperatura real en el reactor estuviera alejada de las condiciones teóricas propuestas.

El calentamiento durante la hidrocarbonización es un proceso de transferencia de calor tridimensional, que resulta ser de carácter transitorio puesto que existe una rampa de calentamiento inicial. Esta rampa se ha supuesto instantánea, hasta este momento, como generalmente se considera en la bibliografía publicada. (Heilmann y col. 2010, Knežević y col. 2010, Mumme y col. 2011, Hu y col. 2014, Basso y col. 2015)

Para confirmar este hecho, se realizó la adquisición de los valores de temperatura en el interior del reactor durante un proceso de calentamiento, utilizando una sonda Data Trace. Esta sonda es inalámbrica y permite crear un fichero con los valores de temperatura

en el interior del reactor (hasta la limitación de seguridad impuesta por el fabricante), mediante la adquisición de datos en continuo con una frecuencia de 20 segundos. En la Figura 4.2-8 se muestra la curva de calentamiento para una temperatura de proceso de 160 °C.

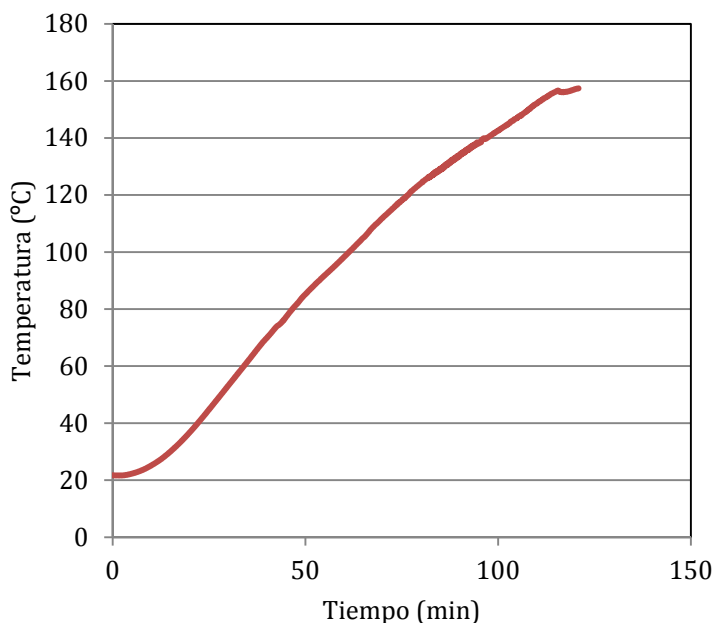


Figura 4.2-8 Curva de temperatura en el interior del reactor para una temperatura de proceso de 160 °C.

Se puede comprobar que, en efecto, la temperatura de proceso en el interior se alcanza a los 120 min (2h) de tratamiento, ello explica que algunas de las muestras no habían estado realmente sometidas a las variables experimentales programadas. Por tanto, es evidente que para estudiar el proceso de hidrocarbonización no se puede considerar que la temperatura de proceso sea una variable constante. Por este motivo, para el estudio de la cinética de hidrocarbonización abordado en el apartado siguiente se modelizó previamente la evolución de la temperatura en función de las condiciones de calentamiento, como se describirá en el apartado 4.3.1.

4.2.2.2 Caracterización química y textural

4.2.2.2.1 Microscopía SEM

La microscopía SEM se empleó para ayudar a conocer las características superficiales de forma cualitativa de los hidrocarbonizados, aportando una visión que de forma conjunta con otros análisis, complementen ciertos aspectos referidos a los posibles mecanismos del proceso de hidrocarbonización en relación con las condiciones experimentales.

Las muestras utilizadas son las expuestas en este apartado con la numeración 1, 6, 8, 10 y 12. En la Figura 4.2-9, Figura 4.2-10, Figura 4.2-11, Figura 4.2-12 y Figura 4.2-13 se puede observar como un aumento de temperatura provoca la desaparición de las microesferas de la superficie del hidrocarbonizado (muestras 6 y 8).

Atendiendo al tiempo de reacción se puede observar como en la muestra 1 (Figura 4.2-9), al haber un tiempo de reacción breve no ha habido una transformación efectiva sobre la superficie del hidrocarbonizado. La superficie con aspecto liso y formando zonas irregulares se puede asociar con un proceso de agresión termoquímica leve, incluso pueda ser debido al fenómeno de dilución del precursor en el agua, y la posterior reubicación de nuevas formaciones agregadas.

Las muestras 6, 10 y 12 muestran una morfología algo diferenciada, teniendo todas ellas en común que la temperatura del proceso es igual o superior a 200 °C, presentando una superficie heterogénea y recubierta por microesferas de diferentes diámetros. Este fenómeno se achaca a la particularidad que presenta la celulosa en las condiciones de trabajo, con una solubilidad limitada, y por tanto adoptan formas esféricas para tratar de minimizar la superficie de la interfase con el medio acuoso del entorno. (Titirici y col. 2008, Falco 2012, Sevilla y col. 2011, Falcó y col. 2013, Román y col. 2012)

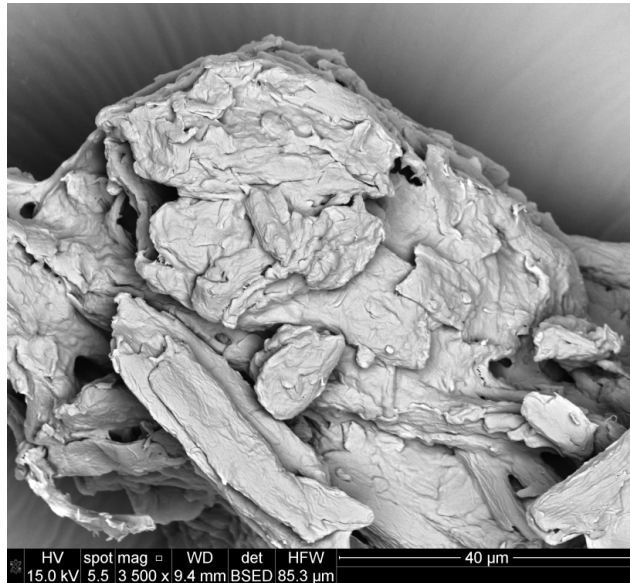


Figura 4.2-9. Microscopías SEM de la muestra 1 (200°C; 0,9 h; 11,7%)

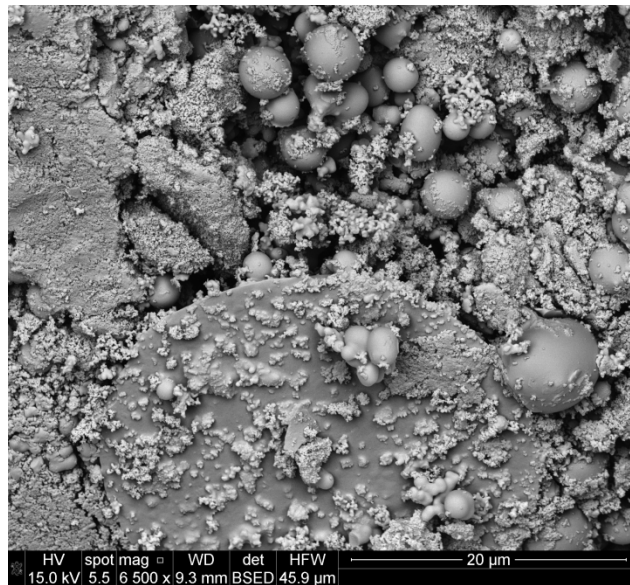


Figura 4.2-10. Microscopía SEM de las muestra 6 (230°C; 3,3 h; 4,5%)



Figura 4.2-11. Microscopía SEM de la muestra 8 (170°C; 20 h; 15%)

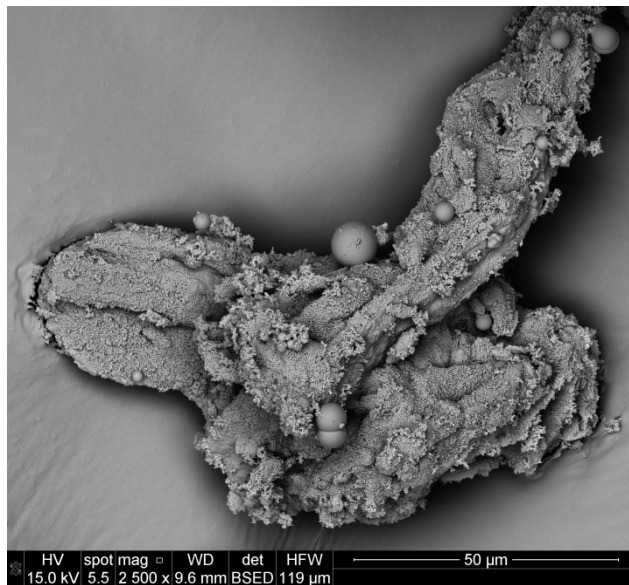


Figura 4.2-12. Microscopía SEM de la muestra 10 (200°C; 9,8 h; 11,7%)

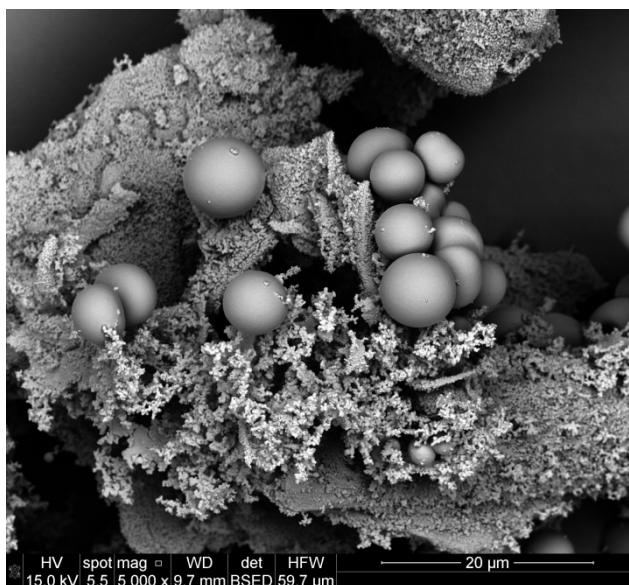


Figura 4.2-13. Microscopía SEM de la muestra 12 (230°C; 15 h; 20%)

4.2.2.2 Análisis FTIR de la celulosa

Atendiendo a los espectros FTIR, se pueden conocer los cambios en la química superficial de los materiales sometidos a hidrocarbonización. En la Figura 4.2-14 se muestran los espectros para las muestras tomadas como representativas.

Analizando los espectros se observa como el proceso de hidrocarbonización provoca variaciones en las bandas de los materiales sometidos a las condiciones más suaves frente a los sometidos a condiciones más agresivas (Abidi y col., 2014). Así, el efecto de aumentar la temperatura de hidrocarbonización resulta en una disminución en los grupos oxigenados de la superficie del carbón. Este fenómeno se puede apreciar de forma más concreta con la desaparición de la banda en el espectro de 1030 cm^{-1} , sugiriéndose la pérdida de grupos funcionales tipo éter (C-O). De forma análoga, las bandas en el entorno de 600 cm^{-1} se atenúan durante el proceso de hidrocarbonización. Otra particularidad que se puede observar se encuentra en los valores cercanos a 1700 cm^{-1} , donde se aprecia un aumento de la intensidad de la banda, lo que podría indicar una mayor presencia de los grupos carbonilos. La banda a 1600 cm^{-1} se puede relacionar con un mayor grado de aromatización de los hidrocarbonizados (vibraciones C=C). Las muestras 3, 4 y 5 presentaron un espectro similar a la muestra 1, confirmando que apenas han sufrido un proceso de hidrocarbonización.

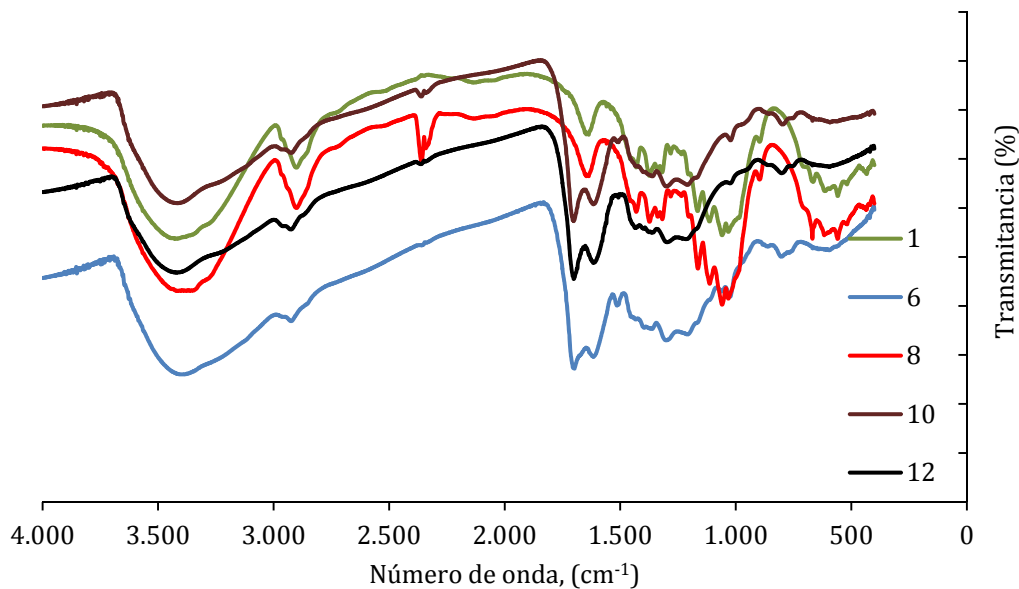


Figura 4.2-14. Espectros FTIR de hidrochars de celulosa.

4.3 Estudio de la cinética del proceso de hidrocarbonización.

En el apartado anterior, el estudio de la hidrocarbonización, mediante la metodología DoE/MSR, de la piel de tomate y la celulosa puso de manifiesto que las principales variables de operación son la temperatura y el tiempo de reacción. Por tanto, las variables T y t serán las seleccionadas para estudiar la cinética del proceso.

Además, en el apartado anterior se evidenció un análisis riguroso de la cinética de este proceso termoquímico, el cual exige considerar la temperatura como función del tiempo, $T(t)$. Por tanto, como paso previo al cálculo cinético se procedió a modelizar la temperatura de calentamiento en el interior del reactor, como se describe a continuación.

4.3.1 Simulación del proceso de calentamiento del sistema

Para poder simular el proceso de transferencia de energía en forma de calor a través de las diferentes zonas y materiales que componen el dominio a estudiar, se utilizó el software COMSOL Multiphysics.

4.3.1.1 Condiciones de contorno

Las condiciones de contorno a definir en el software serán las paredes del horno, la zona entre las paredes del horno y el autoclave, compuesta por aire, el cuerpo estructural del reactor, y el vaso de teflón interno al reactor, donde tendrá lugar el proceso de hidrocarbonización.

Las características geométricas del autoclave de acero inoxidable y el horno utilizada en el modelo se pueden apreciar en la Figura 4.3-1, y las características de los materiales utilizadas así como la descripción geométrica fueron detalladas en la sección 3.

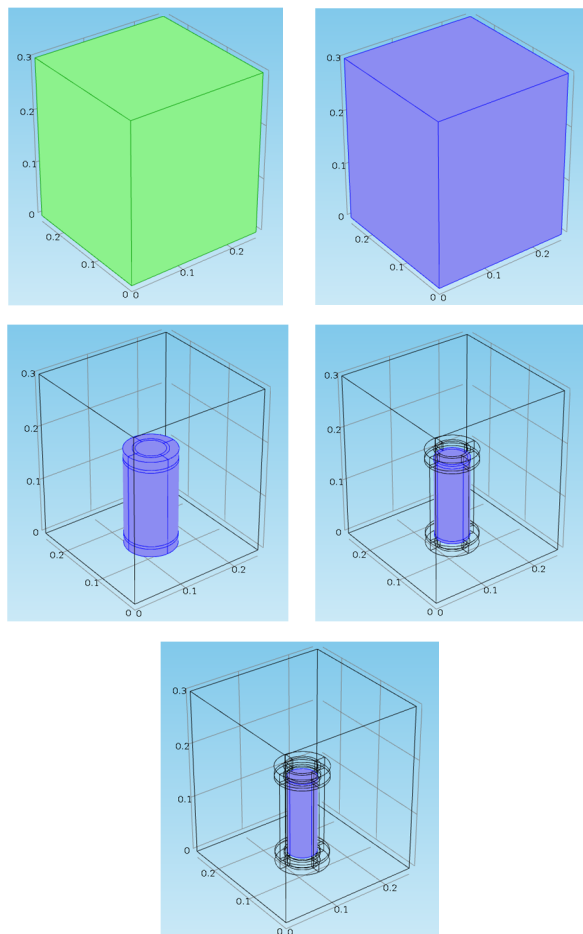


Figura 4.3-1. Condiciones de contorno del sistema de modelización mediante métodos finitos.

Paredes del horno; Aire; Cuerpo metálico del reactor; Interior de teflón; Zona muestra

4.3.1.2 Proceso de transferencia de calor.

La ley física que rige el proceso de transferencia de calor es el primer principio de la Termodinámica, o principio de conservación de la energía. Para un sistema cerrado la ecuación se expresa en función de la energía interna U . Ahora bien, la energía interna es una magnitud que no es fácilmente medible y por tanto no es cómoda para ser utilizada en el proceso de simulación, por lo que una vez reescrita la primera ley en términos de temperatura T , e ignorando los efectos debidos a la viscosidad y el trabajo realizado por la presión, esta ecuación puede ser escrita en los siguientes términos:

$$\rho \cdot Cp \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \rho \cdot Cp \cdot u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \cdot \nabla T) + Q \quad \text{Ec. [4.3-1]}$$

Donde se tiene que:

- ρ representa la densidad en $[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$.
- Cp es el calor específico a presión constante $[\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$.
- T es la temperatura absoluta $[\text{K}]$.
- u es el vector velocidad $[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$.
- Q contiene otros flujos de calor distintos del viscoso $[\text{W}\cdot\text{m}^{-3}]$.

El primer sumando de la ecuación representa la acumulación de energía térmica, el segundo será el término convectivo del flujo de calor y el término a la derecha de la igualdad es el término conductivo.

Para proceder con la resolución del proceso de transferencia de calor, Ec. [4.3-1] se tomó la consideración de que las paredes del horno permanecen a temperatura constantes e igual al valor de consigna. Además se consideró también que en la superficie en la cual existe una interfase sólida en contacto con fluidos (tanto aire como agua) aparece un flujo de calor combinado convectivo-radiante:

$$q = h_{comb} \cdot (T_{\infty} - T_s) \quad \text{Ec. [4.3-2]}$$

Donde se tiene que:

$$h_{comb} = h_{conv} + h_{rad} \quad \text{Ec. [4.3-3]}$$

El coeficiente convectivo, h_{conv} , se calculó a partir del número de Nusselt.

$$Nu = \frac{h_{conv} \cdot L_c}{k} \rightarrow h_{conv} = \frac{Nu \cdot k}{L_c} \quad \text{Ec. [4.3-4]}$$

Donde:

- k representa la conductividad térmica en $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$.
- L_c es la longitud característica, que en el caso de un cilindro vertical corresponde a la altura $[m]$.

Debido a que se trata de un proceso de convección natural, el número de Nusselt es función del número de Grashof y de Prandtl:

$$Nu = \frac{h_{conv} \cdot L_c}{k} = C \cdot (Gr_L \cdot Pr)^n \quad \text{Ec. [4.3-5]}$$

El número de Grashof es una medida de las magnitudes relativas de la fuerza de empuje y la fuerza viscosa en oposición que actúan sobre el fluido:

$$Gr_L = \frac{g \cdot \beta \cdot (T_s - T_\infty) \cdot L_c^3}{\nu^2} \quad \text{Ec. [4.3-6]}$$

Donde:

- g representa aceleración de la gravedad $[m \cdot s^{-2}]$.
- β es el coeficiente volumétrico de dilatación térmica a presión constante; aproximadamente igual a $1/T$, para fluidos ideales, siendo T la temperatura absoluta $[K^{-1}]$.
- T_s es la temperatura de la superficie del sólido $[K]$.
- T_∞ es la temperatura del fluido suficientemente alejado de la superficie del sólido $[K]$.
- ν es la viscosidad cinemática del fluido $[m^2 \cdot s^{-1}]$
- L_c es la longitud característica (m) .

Para el caso de un cilindro vertical el número de Nusselt puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$Nu = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 Ra_L^{1/6}}{[1 + (0,492/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right\}^2 \quad \text{Ec. [4.3-7]}$$

Donde en esta ocasión está escrito en término del número de Rayleigh Ra_L , que se obtiene como producto del número de Grashof y Prandtl.

$$Ra_L = Gr_L \cdot Pr \quad \text{Ec. [4.3-8]}$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{C_p \mu}{k} \quad \text{Ec. [4.3-9]}$$

Las propiedades de los fluidos se evalúan a la temperatura de película:

$$T_f = 0,5 \cdot (T_s - T_\infty) \quad \text{Ec. [4.3-10]}$$

El coeficiente de película radiante se calcula mediante la siguiente expresión:

$$h_{rad} = \frac{\dot{Q}_{rad}}{A_s \cdot (T_s - T_{p_h})} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_s^2 - T_{p_h}^2) \cdot (T_s - T_{p_h}) \quad \text{Ec. [4.3-11]}$$

Dónde ε es la emisividad de las paredes, σ es la constante de Stefan-Boltzmann ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$), T_s es la temperatura de la pared exterior del reactor y T_{p_h} es la temperatura de las paredes interiores del horno (K).

A partir de la resolución del modelo propuesto se tiene la evolución de las temperaturas a lo largo de cada proceso de calentamiento en cualquier punto del sistema. En la Figura 4.3-2 se muestra a modo de ejemplo, la distribución de temperaturas a lo largo de la superficie del reactor tras 77 minutos de calentamiento, a una temperatura del horno de 115 °C. Como puede observarse aún no se ha alcanzado la temperatura final, además no se tiene una distribución homogénea del perfil de temperaturas.

Cabe destacar que antes de aplicar el modelo desarrollado a diferentes temperaturas, se analizó el efecto del mallado del volumen de control. Este efecto puede observarse en la Figura 4.3-3.

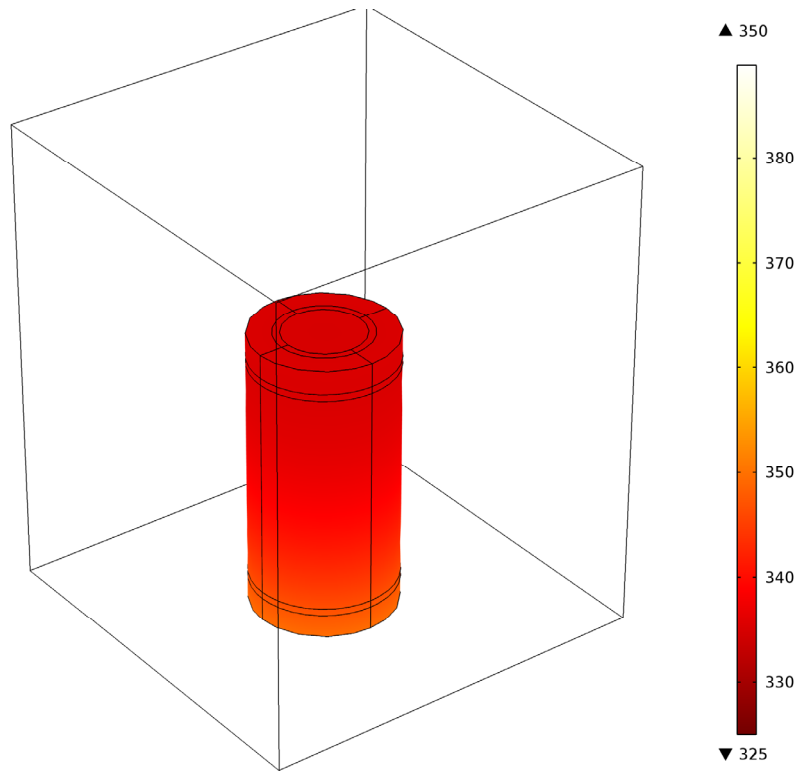


Figura 4.3-2. Distribución de temperaturas en la superficie del reactor a los 77 minutos de calentamiento a 115 °C.

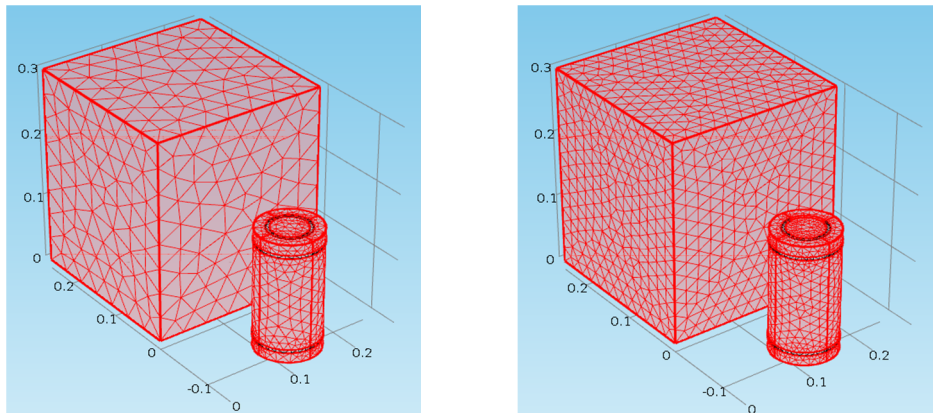


Figura 4.3-3. Diferentes mallados del volumen de control. a) 21699 elementos. b) 39879 elementos

Tras el planteamiento de las ecuaciones que rigen el fenómeno físico de transferencia de calor y la selección de las condiciones de contorno se procedió a simular las temperaturas en cada una de los elementos que componen el sistema horno-reactor. El efecto del diferente mallado se puede apreciar en las Figura 4.3-4 y **Figura 4.3-5**, observándose que el efecto entre el nivel de mallado más denso y el de menos elementos es despreciable, por lo que se optó por la utilización del mallado 1.

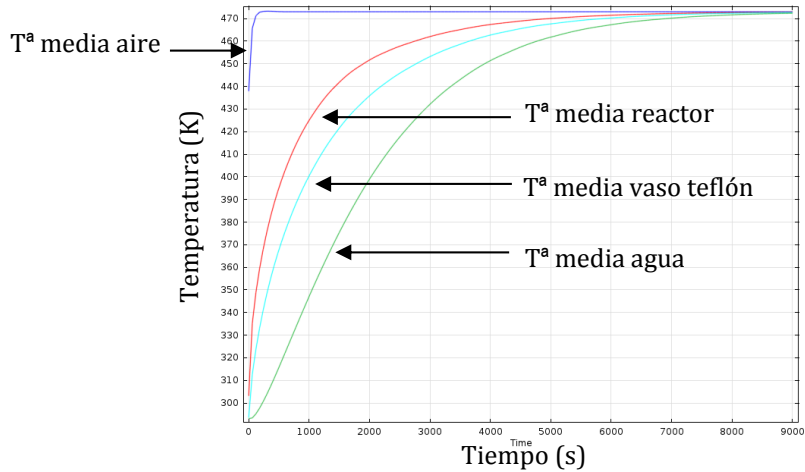


Figura 4.3-4 Resultados de simulación de Temperaturas. Malla 1. Tiempo de computación: 3 minutos

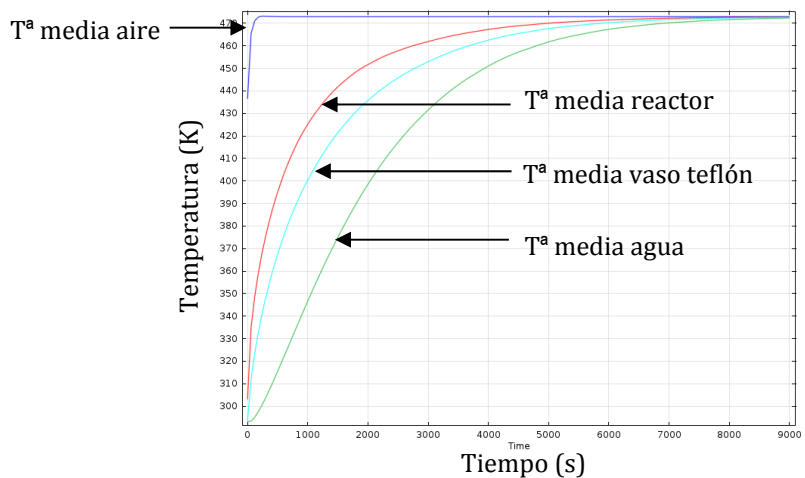


Figura 4.3-5. Resultados de simulación de Temperaturas. Malla 2. Tiempo de computación: 15 minutos

Tras haber planteado el sistema de simulación de las diferentes temperaturas de proceso, se verificó si los valores simulados convergían con los valores experimentales. Así, a partir de los resultados empíricos obtenidos en la sección 4.3, se procedió con el solapamiento de éstos y la evaluación de los resultados (Figura 4.3-6). El coeficiente de correlación (R_{xy}^2) entre ambas magnitudes resultó ser de 0,9980, lo que permite afirmar que el modelo describe con fiabilidad el proceso de calentamiento durante el proceso de hidrocarbonización.

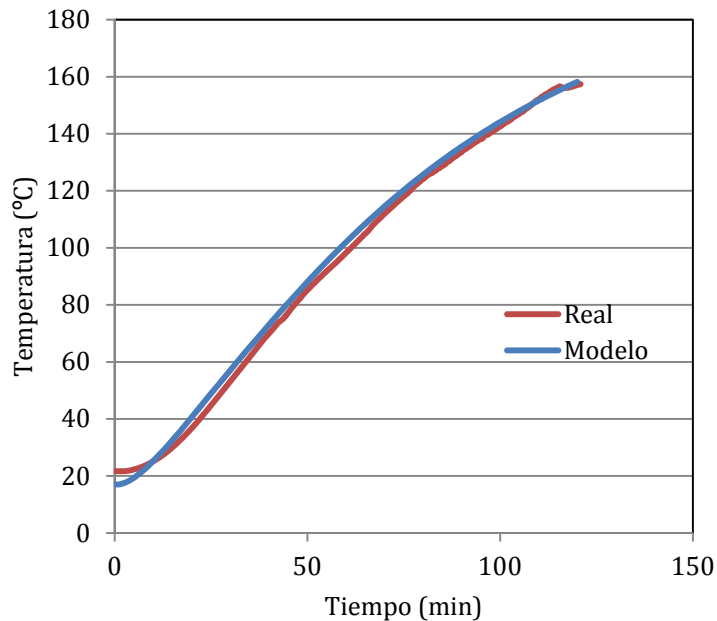


Figura 4.3-6. Curvas de temperatura teórica y experimental en el interior del reactor para una temperatura de proceso de 160 °C.

4.3.2 Simulación de la cinética del proceso de hidrocarbonización

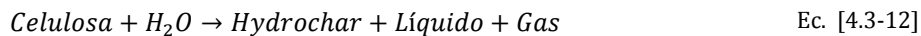
Una vez desarrollado un modelo para determinar $T(t)$ en función de las condiciones de calentamiento, se abordó el modelado de cinética de la hidrocarbonización de los materiales biomásicos lignocelulósicos. Como hipótesis de partida se consideró que el comportamiento de cada material está relacionado con su contenido en los biopolímeros constituyentes: celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa. Por este motivo, como etapa inicial se propuso un modelo cinético para cada uno de estos componentes. Posteriormente, los parámetros cinéticos calculados se utilizaron como datos de partida en el modelo global

que describe los residuos biomásicos lignocelulósicos (piel de tomate, madera de encina, residuo de la industria cervecera y hueso de aceituna). El estudio llevado a cabo en el apartado 4.2 dio como resultado evidente que el ratio Biomasa/agua es una variable de operación que juega un papel secundario frente al efecto que ejercen la temperatura y el tiempo. Por este motivo, en los estudios cinéticos se ha considerado como variables de proceso el tiempo y la temperatura de calentamiento, entendida esta última como temperatura de consigna en el horno. En todos los experimentos se fijó el ratio biomasa/agua igual a 10.

4.3.2.1 Simulación de la cinética de los constituyentes poliméricos mayoritarios

4.3.2.1.1 Simulación de la cinética de hidrocarbonización de celulosa

Para describir la cinética del proceso de hidrocarbonización de la celulosa se propuso el siguiente modelo de reacción (Álvarez-Murillo y col. 2016):



A partir de esta ecuación, para un tiempo determinado la fracción sólida será:

$$m_s = m_{cel} + m_{HC} \quad \text{Ec. [4.3-13]}$$

Donde m_{cel} es la masa de celulosa (en base seca) a un tiempo de reacción (t) y m_{HC} es la masa de hidrocarbonizado.

La velocidad de reacción depende de la cantidad de masa de celulosa presente en ese momento,

$$r = -\frac{dm_{cel}}{dt} = k_1 \cdot m_{cel} \quad \text{Ec. [4.3-14]}$$

Donde k_1 es la constante de reacción. En el caso de la celulosa y el hidrocarbonizado, las velocidades de reacción son:

$$r_{cel} = \frac{dm_{cel}}{dt} = -r \quad \text{Ec. [4.3-15]}$$

$$r_{HC} = \frac{dm_{HC}}{dt} = r \cdot F_{HC} \quad \text{Ec. [4.3-16]}$$

Donde F_{HC} es la máxima fracción de celulosa que puede convertirse a hidrocarbonizado. De acuerdo con la ecuación Ec. [4.3-16], la fracción $(1 - F_{HC})$ es la máxima fracción de celulosa que se puede convertir en líquido y gas.

La contante de reacción, k_1 , puede definirse a partir de la ecuación de Arrhenius amplificada:

$$k_1 = A_0 \cdot T(t)^n \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT(t)}\right)} \quad \text{Ec. [4.3-17]}$$

Donde A_0 es el factor de frecuencia, $T(t)$ es la temperatura a tiempo t , E_a es la energía de activación y R es la contante universal de los gases ideales ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Como puede observarse, en esta ecuación tanto el término pre-exponencial como el exponencial dependen de la Temperatura.

Como se comentó en secciones previas, durante el proceso existe un periodo inicial de calentamiento y una etapa de mantenimiento o temperatura constante. Así, de forma implícita en este modelo se consideró la temperatura como una función del tiempo $T(t)$. Como consecuencia, el cálculo de m_{cel} y m_{HC} no resulta sencillo. Por ello, para resolver estas ecuaciones se utilizó la simulación asistida por ordenador mediante el software COMSOL Multiphysics, en el que se desarrolló un modelo donde está vinculada la parte química con la parte de transferencia de calor y son resueltas simultáneamente.

El rendimiento sólido para el proceso de hidrocarbonización se define por el ratio:

$$SY = \frac{m_S}{m_{cel_0}} \quad \text{Ec. [4.3-18]}$$

Dónde m_{cel_0} es la masa inicial de celulosa.

En la Tabla 4.3-1 se muestran los distintos experimentos llevados a cabo, para un ratio Biomasa-Agua constante ($R=10\%$), así como los resultados de rendimiento sólido, poder calorífico superior, análisis elemental y ratios atómicos H/C y O/C obtenidos en cada caso. En los códigos de las muestras figura la temperatura utilizada en el horno y el tiempo de reacción.

Tabla 4.3-1. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de celulosa. ^a Valores por diferencia

Muestra	SY (%)	HHV (MJ·kg⁻¹)	N (%)	C (%)	H (%)	O^a (%)	H/C	O/C
170°C-4h	95,0	17,0	0,00	43,2	6,1	50,7	1,68	0,88
170°C-6,8h	61,5	17,8	0,02	44,9	6,1	48,9	1,62	0,82
180°C-5,3h	92,4	17,0	0,00	43,2	6,4	50,5	1,66	0,82
180°C-11,8h	45,3	20,4	0,00	53,4	5,4	41,2	1,21	0,58
210°C-7,6h	43,2	25,0	0,08	66,3	3,8	29,8	0,68	0,34
210°C-11,8h	44,4	27,1	0,03	68,0	4,2	27,9	0,73	0,31
235°C-2h	99,5	17,0	0,00	43,3	6,4	50,4	1,69	0,88
235°C-9,8h	42,7	25,1	0,13	65,7	3,4	30,8	0,61	0,35
245°C-2,6h	92,3	17,1	0,03	43,2	6,2	50,5	1,65	0,81
245°C-3,8h	39,6	21,7	0,09	66,5	4,0	29,4	0,72	0,33
245°C-6,8h	44,1	28,2	0,07	69,6	4,1	26,3	0,69	0,28

En la Figura 4.3-7 se representaron las curvas T(t) en función del tiempo y los tiempos de reacción de cada uno de los ensayos. En este punto, puede llamar la atención las condiciones T-t seleccionadas para cada experimento. El motivo fue que el diseño experimental se realizó siguiendo un modelo central centrado en las caras con dos variables. Dicho diseño se planteó antes de que se hubiera puesto de manifiesto la importancia que tiene el periodo inicial de calentamiento. En este sentido, se puede apreciar que, en todas las condiciones de calentamiento, la rampa inicial de temperatura tiene una duración superior a las dos horas, por tanto, no se puede obviar en ningún caso.

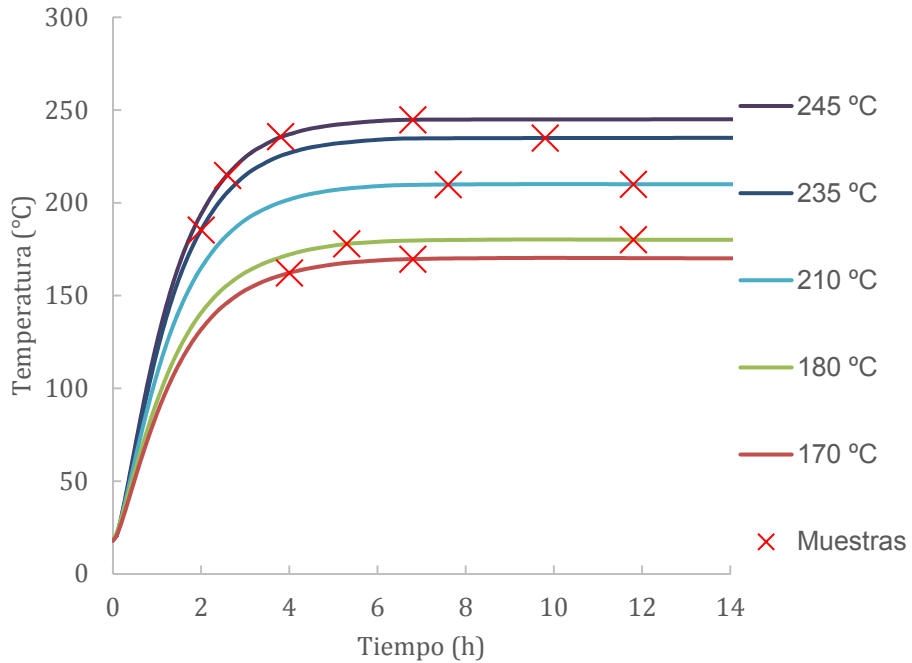


Figura 4.3-7. Curvas teóricas y puntos experimentales de las experiencias de hidrocarbonizado de celulosa.

El modelo propuesto (Ec. [4.3-12] a Ec. [4.3-17]) se aplicó a los datos de SY experimentales expuestos en la Tabla 4.3-1, teniendo en cuenta las correspondientes $T(t)$ y considerando como parámetros de ajuste A , n , E_a y F_{HC} . En la Figura 4.3-8 se representan los valores de SY experimentales y teóricos. El elevado valor del coeficiente de correlación obtenido ($R^2_{xy}=0,9754$) pone de manifiesto que el modelo propuesto describe con bastante precisión el comportamiento cinético de la celulosa, lo que otorga validez a las conclusiones que del mismo se puedan extraer. Los valores encontrados para los parámetros fueron los mostrados en la Tabla 4.3-2. Hay que destacar que tanto n como E_a son relativamente elevados, lo que desvela que existe una clara influencia de la temperatura en la cinética del proceso, ya que afecta de manera importante no sólo al término exponencial ($-E_a/RT$) sino también al pre-exponencial ($A \cdot T(t)^n$). Para analizar de forma más detallada y tener una idea cualitativa del efecto que tienen estos parámetros sobre la cinética de la hidrocarbonización de la celulosa, a continuación, se estudiarán las curvas cinéticas del SY, la celulosa, y el hidrocarbonizado a diferentes temperaturas.

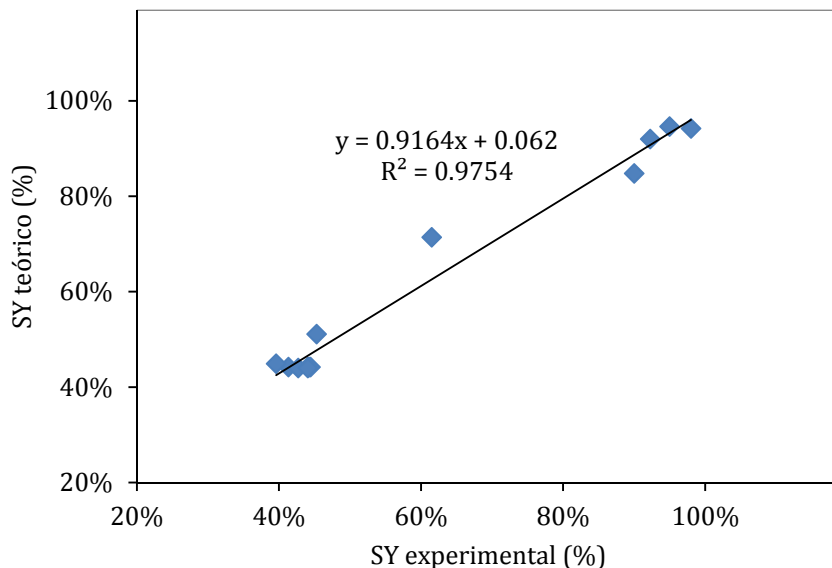


Figura 4.3-8. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de celulosa.

Tabla 4.3-2. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de celulosa.

	A_0 (s^{-1})	n	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)	F_{HC}
Celulosa	2,46	2,20	90,1	0,44

La Figura 4.3-9 (a-e) muestra, para diferentes temperaturas de calentamiento, la evolución temporal de la temperatura en el interior del reactor y de las masas relativas de las diferentes especies (m_i/m_{cel_0}). Se puede apreciar que en todas las condiciones de calentamiento la cinética del proceso sigue un patrón sigmoide (forma de “s”), con tres etapas claramente diferenciadas. Inicialmente aparece un periodo horizontal, que se podría denominar de inducción, en el cual no se produce reacción. Este periodo va seguido de una caída brusca de la masa de celulosa acompañada, lógicamente, de la formación del correspondiente hidrocarbonizado. Finalmente, se alcanza la máxima cantidad de hidrocarbonizado que coincide con la eliminación total de la celulosa en el sólido total. La velocidad de reacción se incrementa drásticamente con la temperatura de reacción, por lo que en el caso de una reacción con temperatura final de 170 °C (Figura 4.3-9 a) la reacción

aún no terminó a las 12 horas, mientras que en el caso de 245 °C, la reacción termina en el entorno de las 4 horas, alcanzándose un tramo horizontal (Figura 4.3-9 e).

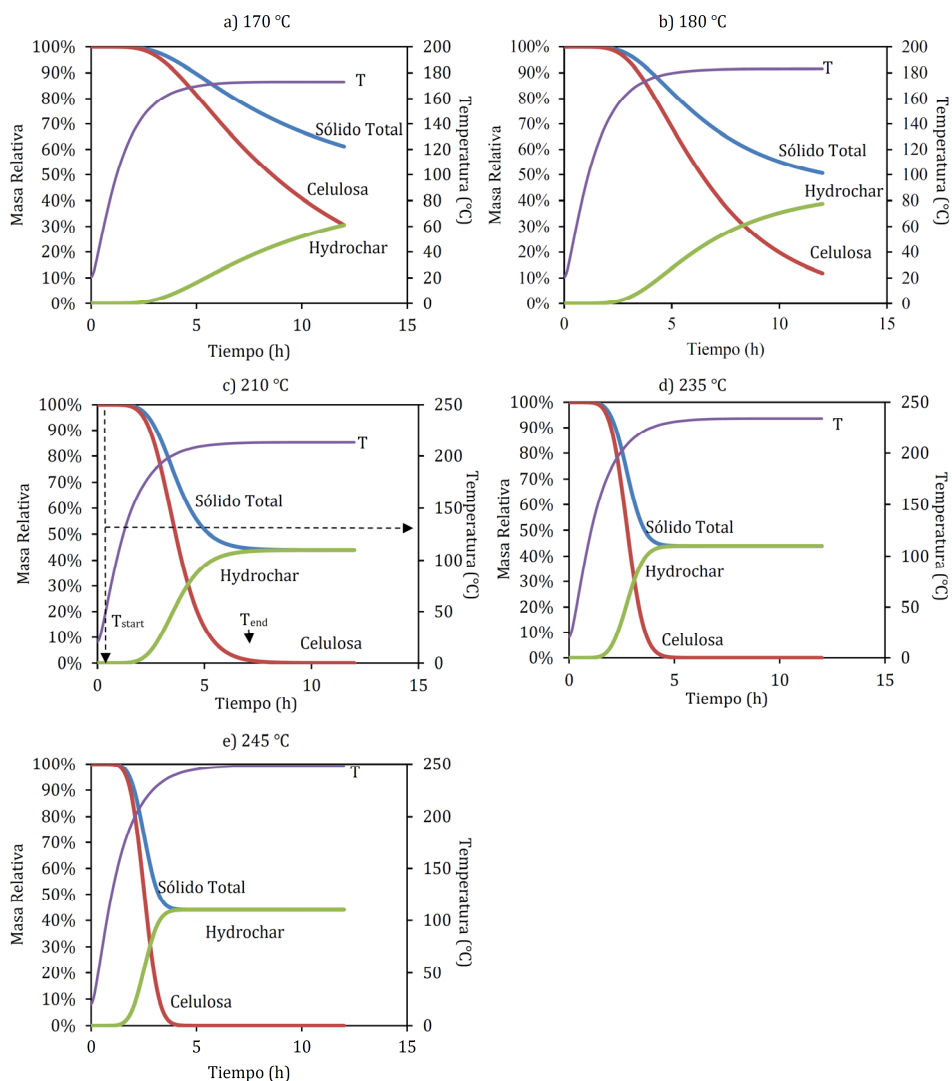


Figura 4.3-9. Curvas de temperatura y masa relativa durante el proceso de hidrocarbonización de celulosa.

Es evidente que existe una clara influencia de la T de reacción, ya que, como se manifestó, afecta tanto al término pre-exponencial como al factor exponencial de k_1 . Esta dependencia de k_1 con la temperatura podría explicar la cinética sigmoide detectada en la

hidrocarbonización de la celulosa llevada cabo en las condiciones experimentales del presente trabajo. El periodo inicial no reactivo, que se ha denominado de inducción, se explicaría por la existencia de la rampa de calentamiento en el interior del reactor. En este periodo la temperatura no es lo suficientemente alta como para alcanzar un nivel energético que permita superar la energía de activación, que resultó ser relativamente alta ($90,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Una vez alcanzado este nivel energético, el proceso de hidrocarbonización ocurre a gran velocidad (tramo 2) debido a la gran dependencia del término pre-exponencial $2,46 \cdot T(t)^{2,2}$ con la temperatura, que implica que la efectividad de las colisiones se incrementan de forma rápida con T, lo que puede esclarecer la abrupta pendiente observada en este tramo. Este comportamiento confirmaría la hipótesis establecida en el apartado 4.2.2, en donde se atribuía el bajo grado de reacción en algunos experimentos de hidrocarbonización de la celulosa al hecho de no alcanzar un nivel energético suficiente bajo las condiciones estudiadas.

Para obtener información numérica acerca de las cinéticas observadas en la Figura 4.3-9 (a-e), se calcularon los siguientes parámetros: (i) la temperatura y el tiempo inicial a la cual comienza la degradación de la celulosa (T_{start} y t_{start} , respectivamente), entendiéndose como tales la temperatura del reactor y el tiempo necesarios para eliminar el 0,5% de la celulosa (ver Figura 4.3-9 c); (ii) el tiempo final (t_{end}), que es el tiempo requerido para eliminar el 99,5% de la celulosa (ver Figura 4.3-9 c); (iii) la velocidad de reacción máxima. Estos parámetros están reflejados en la Tabla 4.3-3. Los valores de T_{start} señalan que el proceso de hidrocarbonización de la celulosa comienzan entorno a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, mostrando, por tanto, que el periodo de inducción está relacionado con la velocidad de calentamiento del medio, puesto que la magnitud de dicho periodo dependerá del tiempo necesario para alcanzar $140 \text{ }^\circ\text{C}$ en el medio de reacción. Este resultado es interesante desde un punto de vista práctico ya que las características de la instalación experimental (geometría, tamaño, materiales, etc.) afectarán a la velocidad de calentamiento y, por tanto, a la cinética del proceso, en concreto a la duración del tiempo de inducción. Falco y col. (2011) estudiaron el SY de la celulosa durante un proceso de hidrocarbonización de 24 h en el rango de temperaturas entre 120 y $280 \text{ }^\circ\text{C}$, y concluyeron que la temperatura mínima que debía darse para que tuviera lugar la reacción de hidrocarbonización era $140 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que coincide con estos resultados. Por último, cabe destacar que, a medida que sube la temperatura del horno se incrementa notablemente la velocidad máxima alcanzada en el proceso y antes se completa el proceso de hidrocarbonización, lo que confirma la

importancia que ejerce la temperatura comentada anteriormente. Este hecho también fue anotado por Lu y col. (2013). Estos autores encontraron que el proceso de hidrocarbonización de celulosa a valores de 225, 250 y 275 °C sucede en menos de 8 h y que a partir de ese momento los cambios que tienen lugar son pequeños aun llegando a las 96 h. Además a partir del modelo se puede predecir que la fracción máxima de celulosa que se puede convertir en hidrochar es del 44%, hecho que también coincide con lo previsto por los citados autores.

Tabla 4.3-3. Temperatura inicial, tiempo inicial, tiempo final y constante de reacción máxima para la relación de hidrocarbonización de celulosa a las diferentes temperaturas de los experimentos.

T_{Horno}	T_{start}	t_{start}	t_{end}	rate_{max}
(°C)	(°C)	(h)	(h)	(% h⁻¹)
170	137	2,1	--	0,10
180	140	1,9	--	0,15
210	144	1,5	7,7	0,38
235	146	1,2	4,6	0,63
245	148	1,2	4,0	0,74

Como se reveló anteriormente, el diseño experimental presenta una cierta asimetría puesto que se basó en un modelo central centrado en las caras de orden dos, diseñado antes de tomar conciencia de la importancia de la rampa de calentamiento. Por este motivo, con el fin de validar el modelo propuesto se realizaron experiencias adicionales para comparar los resultados obtenidos con los previstos por el modelo. Estos valores se muestran en la Tabla 4.3-4. A partir de esta tabla se puede advertir cómo el modelo tiene la capacidad de predecir con alta precisión los valores de ambos parámetros.

Tabla 4.3-4. Datos de SY y HHV para los hidrocarbonizados de celulosa.

Muestra	SY_{exp} (%)	HHV_{exp} (MJ·kg⁻¹)	SY_{teo} (%)	HHV_{teo} (MJ·kg⁻¹)
200°C-0,9h	95,0	17,0	92,0	17,3
170°C-4,5h	95,6	17,0	92,1	17,5
200°C-9,8h	44,2	26,4	44,5	26,4
230°C-4,5h	47,0	26,2	45,0	26,1
230°C-15h	47,8	27,4	44,0	26,7
250°C-9,8h	43,3	27,1	44,0	27,0

Es evidente que el modelo cobraría especial interés práctico si fuese capaz de predecir las características de los hidrocarbonizados obtenidos, como por ejemplo su poder calorífico o los ratios atómicos (H/C y O/C). Para analizar esta posibilidad se estudió la relación que existe entre SY (variable de salida del modelo) con las variables HHV, H/C y O/C.

Los valores del HHV se encuentran recogidos en la Tabla 4.3-1. Se puede comprobar que tanto la temperatura como el tiempo afectan notablemente al poder calorífico, estando los valores dentro del rango 17,0-28,2 MJ·kg⁻¹. Así, estos valores son similares al de la celulosa bruta (17,0 MJ·kg⁻¹) y los carbones bituminosos (26-30 MJ·kg⁻¹). Por lo tanto, se puede concluir que la variación de las condiciones del proceso permiten modular la densificación energética de los materiales dentro de un amplio margen. La relación entre los valores del SY teórico y del HHV experimental se muestran en la Figura 4.3-10. El ajuste entre ambos parámetros resultó ser cuadrático, y la ecuación obtenida permitió tener una idea aproximada del HHV de los hidrocarbonizados obtenidos en función de las diferentes condiciones experimentales utilizadas. La secuencia a seguir sería la siguiente: una vez especificada la instalación industrial y establecidas las condiciones de calentamiento, se podría calcular T(t) y a partir de este dato, teniendo en cuenta los parámetros cinéticos calculados en el presente trabajo el modelo proporcionaría el SY teórico. Con dicha

función, utilizando la regresión mostrada en la Figura 4.3-10, se dispondría de información de la evolución de la densificación energética del producto.

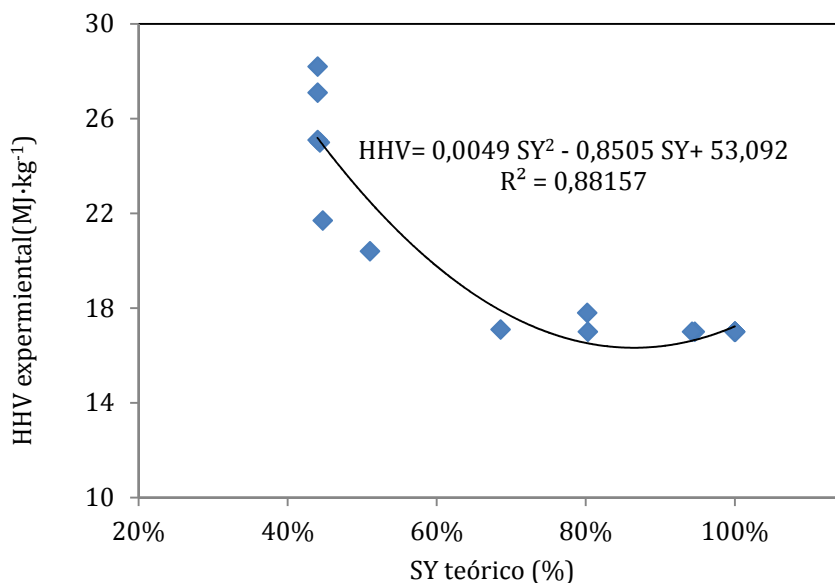


Figura 4.3-10. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de celulosa.

Respecto al análisis elemental expuesto en la Tabla 4.3-1, los ratios atómicos H/C y O/C se calcularon a partir de la composición elemental, y se relacionaron dichos ratios con los valores del modelo presentado. La relación SY frente a H/C y frente a O/C se visualizan en las Figura 4.3-11 y Figura 4.3-12, respectivamente. Como puede percibirse, en ambos casos se tiene una tendencia cuadrática y se logran valores del coeficiente de correlación elevados, demostrándose el buen ajuste. Se puede ver además que, como se mostró anteriormente, las muestras de menor rendimiento sólido son aquellas en las que el carbono elemental se tiene en mayor proporción y por tanto el ratio H/C y O/C obtiene los valores mínimos, tendencia que se asocia a la mayor densificación energética del material.

Cabe destacar la buena distribución de las muestras en los diferentes rangos de rendimiento sólido en el eje de abscisas. Así, se observa cómo el modelo planteado puede ser de utilidad no solamente para diseñar hidrocarbonizados en función de su rendimiento sólido y del poder calorífico, si no teniendo en cuenta también su composición elemental.

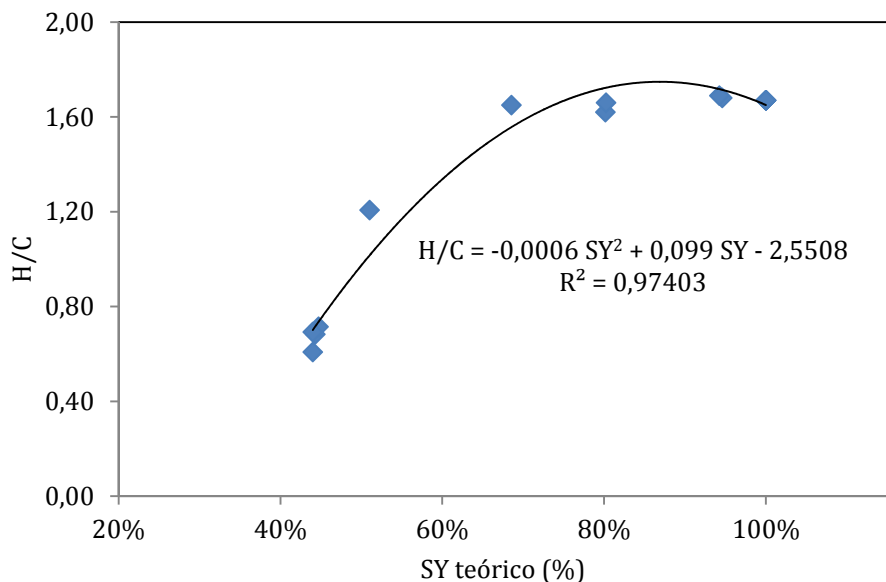


Figura 4.3-11. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico H/C para las muestras de hidrocarbonizados de celulosa.

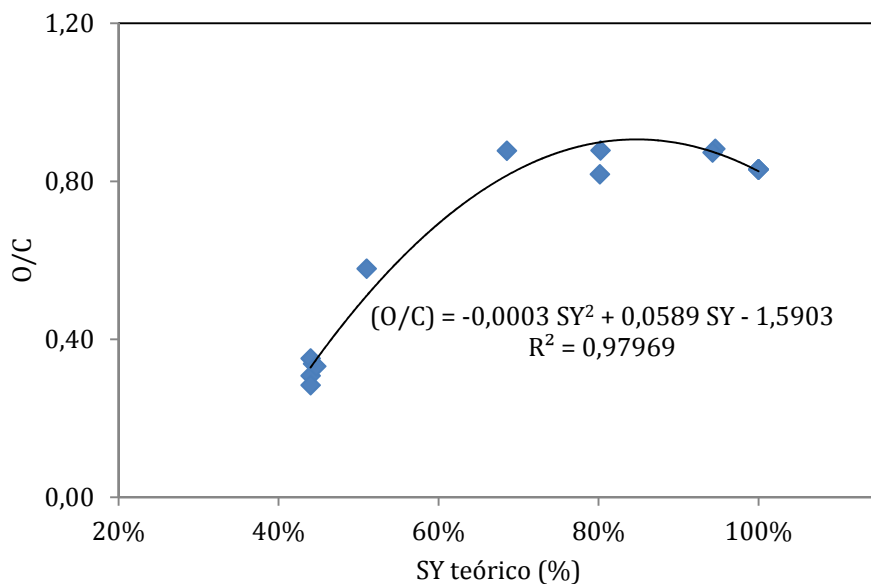


Figura 4.3-12. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico O/C para las muestras de hidrocarbonizados de celulosa.

De forma adicional los ratios H/C y O/C se presentan en el diagrama Van Krevelen (Figura 4.3-13), el cual muestra cómo las reacciones que tienen lugar durante el proceso de hidrocarbonización coinciden con los patrones de deshidratación y descarboxilación. En este caso, hay una relación lineal clara entre los ratios H/C y O/C ($R_{xy}^2 = 0,9846$) con una pendiente de regresión cercana a 2, lo que puede interpretarse como que aproximadamente 2 átomos de hidrógeno se pierden por cada átomo de oxígeno. Esto se relaciona con el hecho de que el camino de la deshidratación juega el papel más importante durante las experiencias llevadas a cabo. Observando la Tabla 4.3-1 y Figura 4.3-13 pueden apreciarse dos grupos diferenciados: (i) Grupo A: muestras con una fórmula molecular empírica similar a la de la celulosa $CH_{1,67}O_{0,83}$ (170°C-4h; 170°C-6,8h; 180°C-5,3h; 235°C-2h and 245°C-2,6h); (ii) Grupo B: Muestras con un alto grado de carbonización (210°C-7,6h; 210°C-11,8h; 235°C-9,8h; 245°C-3,8h y 245°C-6,8h). Y además una muestra, 180°C-11,8h con un comportamiento intermedio entre ambos grupos. Los ratios atómicos del Grupo B son similares a los que encontraron Gao y col. (2012) y Lu y col. (2013) en los hidrocarbonizados de celulosa.

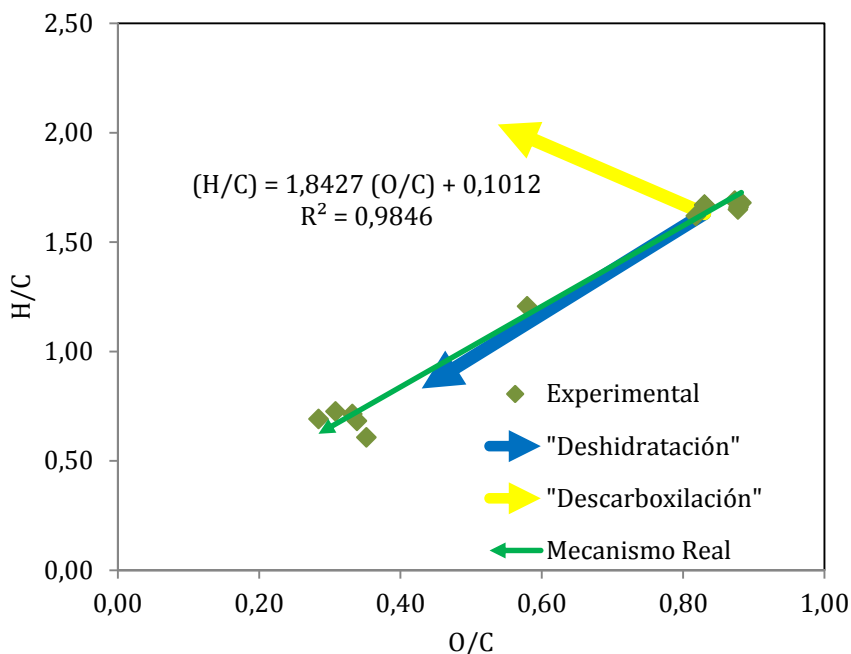


Figura 4.3-13. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizado de celulosa.

Parece evidente que los sólidos resultantes están compuestos por materiales con contenido en celulosa sin reaccionar y que han reaccionado y su proporción determina el valor de los ratios H/C y O/C. El modelo cinético propuesto permite discriminar entre la fracción de celulosa que ha reaccionado y la que no lo ha hecho, y por tanto calcular así los ratios H/C y O/C de forma teórica.

Además, a partir de las curvas reflejadas en la Figura 4.3-10 puede calcularse el HHV de forma teórica, por lo que también puede describirse el proceso cinético de densificación energética. La secuencia a seguir sería la siguiente: una vez especificada la instalación industrial y establecidas las condiciones de calentamiento, se podría calcular $T(t)$ y a partir de este dato, teniendo en cuenta los parámetros cinéticos calculados en el presente trabajo el modelo proporcionaría el SY teórico. Con dicha función, utilizando la regresión mostrada en la Figura 4.3-10, se dispondría de información de la evolución de la densificación energética del producto. En la Figura 4.3-14 se han representado los valores teóricos del HHV de los hidrocarbonizados de celulosa correspondientes al rango de temperaturas entre 150 y 250 °C. A partir de esta figura se puede observar, una vez más, la gran influencia que tiene la temperatura en el proceso de densificación energética de la celulosa.

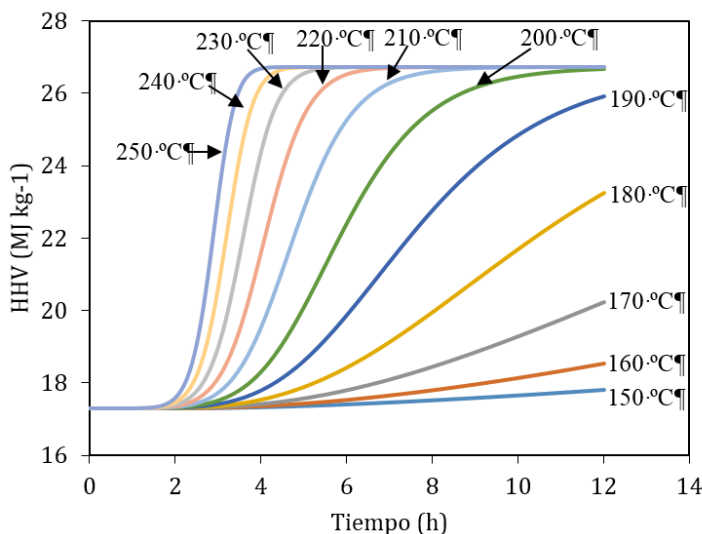


Figura 4.3-14. Valores teóricos calculados para el HHV de cada muestra de hidrocarbonizado de celulosa.

4.3.2.1.2 Simulación de la cinética de hidrocarbonización de xilano

De forma análoga al apartado anterior, se abordó la simulación del proceso de la hidrocarbonización de hemicelulosa, empleando xilano como compuesto modelo, puesto que, como ya se indicó, es el principal componentes de este polímero biomásico.

Las curvas de temperaturas teóricas y puntos experimentales de las reacciones de hidrocarbonización realizadas se han representado en la Figura 4.3-15. Las variaciones y tendencias encontradas en la misma se analizarán más adelante a lo largo de esta sección.

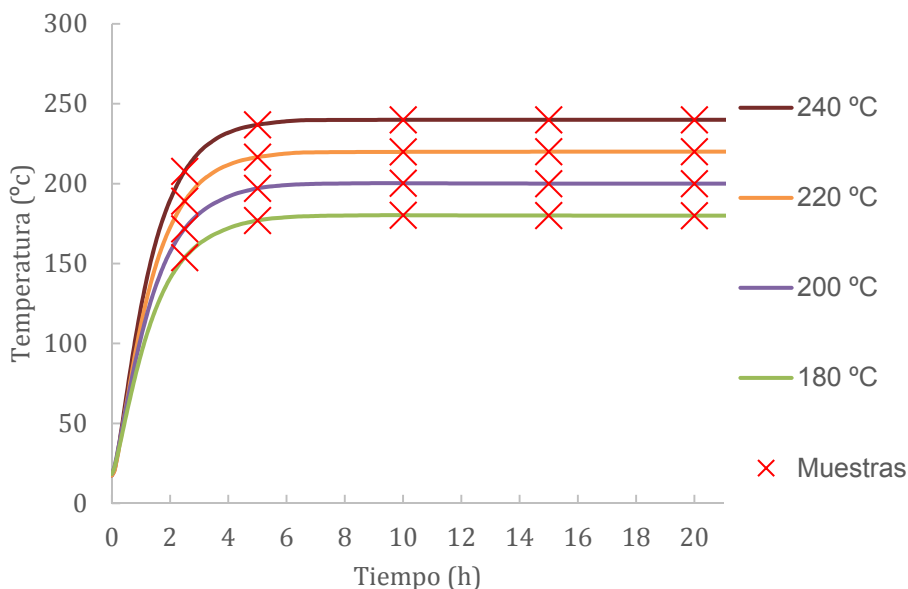


Figura 4.3-15. Curvas teóricas y puntos experimentales de las experiencias de hidrocarbonizado.

En la Tabla 4.3-5 se recogieron las condiciones de temperatura (180 - 240 °C) y tiempo (2,5 - 20 h), para un ratio Biomasa-Agua constante (R=10%), así como los resultados del rendimiento sólido, poder calorífico superior, análisis elemental y los ratios atómicos. Se aprecia que los hidrocarbonizados de xilano presentan rendimientos sólidos con valores comprendidos entre 39,4 y 94,4% lo que denota que este precursor resulta ser altamente reactivo. Además, por lo que respecta al poder calorífico superior, el rango de valores encontrados se sitúa entre 16,8 MJ·kg⁻¹ y 28,3 MJ·kg⁻¹, lo que significa que los materiales densificados tienen un poder calorífico comprendido entre la materia prima y los carbones bituminosos.

Tabla 4.3-5. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de hemicelulosa. ^a Valores por diferencia

Muestra	SY (%)	HHV (MJ·kg⁻¹)	N (%)	C (%)	H (%)	O^a (%)	H/C	O/C
180°C-2,5h	94,4	16,8	0,00	41,8	6,0	52,1	1,73	0,93
180°C-5h	75,2	17,9	0,00	48,1	5,6	46,3	1,39	0,72
180°C-10h	66,9	22,7	0,12	57,9	4,3	37,8	0,89	0,49
180°C-15h	47,6	25,1	0,00	60,0	4,9	35,1	0,98	0,44
180°C-20h	44,5	26,4	0,00	65,3	4,3	30,4	0,80	0,35
200°C-2,5h	91,0	16,8	0,00	42,5	5,7	51,8	1,62	0,92
200°C-5h	63,0	23,8	0,16	64,2	4,3	31,5	0,81	0,37
200°C-10h	57,3	25,0	0,00	68,0	4,0	28,0	0,71	0,31
200°C-15h	46,1	26,1	0,14	69,8	4,7	25,5	0,80	0,27
200°C-20h	43,2	27,6	0,13	69,3	4,5	26,1	0,78	0,28
220°C-2,5h	83,8	17,3	0,02	46,9	5,9	47,2	1,50	0,76
220°C-5h	51,7	23,5	0,00	61,3	4,4	34,3	0,87	0,42
220°C-10h	47,2	26,1	0,00	69,7	4,0	26,3	0,69	0,28
220°C-15h	45,5	27,0	0,00	67,1	4,6	28,3	0,82	0,32
220°C-20h	39,4	28,3	0,11	72,0	4,9	23,0	0,82	0,24
240°C-2,5h	77,2	18,7	0,00	47,6	5,3	47,1	1,34	0,74
240°C-5h	49,8	23,8	0,01	62,2	4,2	33,6	0,80	0,41
240°C-10h	47,9	27,0	0,00	68,7	3,9	27,4	0,68	0,30
240°C-15h	45,2	26,5	0,00	64,7	4,9	30,4	0,92	0,35
240°C-20h	48,1	28,0	0,00	71,3	4,0	24,7	0,67	0,26

Tras el ajuste al modelo cinético planteado, para los valores del SY, se obtuvieron los parámetros mostrados en la Tabla 4.3-6.

Tabla 4.3-6. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de hemicelulosa.

	A_0 (s^{-1})	n	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)	F_{HC}
Hemicelulosa	1,95	1,43	70,14	0,45

A continuación, en la Figura 4.3-16 se presenta la correlación entre los valores experimentales y los teóricos para el SY de los hidrocarbonizados de hemicelulosa. Se obtuvo un ajuste con un coeficiente de $R_{xy}^2=0,9863$, lo que demuestra la bondad del modelo y los coeficientes obtenidos.

Asimismo, en la Figura 4.3-17 se han representado, en función del tiempo, los valores de SY experimentales y teóricos para las distintas series experimentales. Se puede apreciar que la cinética del xilano, al igual que ocurría con la celulosa, sigue una curva sigmoide en las condiciones utilizadas en el presente estudio; es decir hay un periodo inicial o de inducción no reactivo, seguido de una caída importante en la masa de sólido para finalizar en un tramo horizontal que corresponde con la eliminación completa del xilano y la formación de la máxima cantidad de hidrocarbonizado. Como ya se comentó, el tramo inicial se debe a que en el interior del reactor hay una rampa de calentamiento y hasta que no se superan los 140 °C no se inicia la reacción química. La energía de activación (70,14 $kJ \cdot mol^{-1}$) presentó un valor moderado, siendo inferior que en el caso de la celulosa, lo que explicaría la mejor reactividad a valores de temperaturas bajas. Igualmente aparece una clara dependencia con el término pre-exponencial $1,95 \cdot T^{1,43}$ mostrando que la efectividad de las colisiones aumenta de forma exponencial con la temperatura, confirmando así la importancia de este factor.

Como resultado de esta cinética, al igual que en el caso de la celulosa, se pueden apreciar dos grupos diferenciados de muestras: las que han sufrido un bajo grado de hidrocarbonización y las que han experimentado un alto grado de reacción.

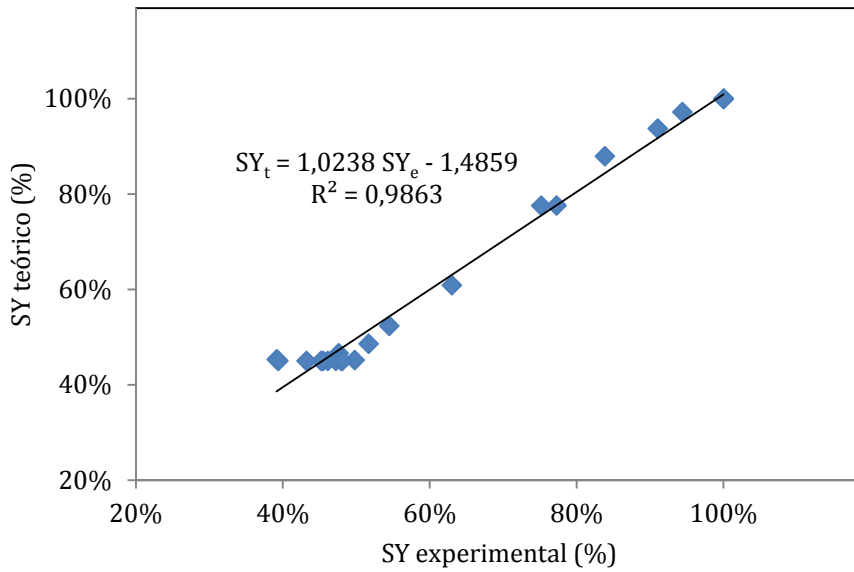


Figura 4.3-16. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de hemicelulosa.

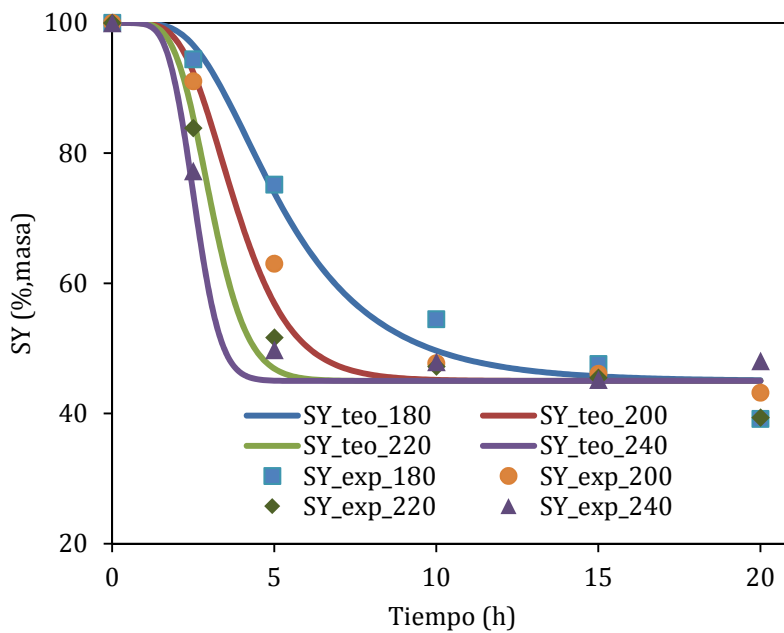


Figura 4.3-17. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de hemicelulosa a diferentes de temperaturas, en función del tiempo

En cuanto a la caracterización de los hidrocarbonizados, en la Figura 4.3-18 se muestra la correlación entre los valores del SY y del HHV, obteniéndose un ajuste cuadrático con un coeficiente de correlación elevado, que demuestra la relación entre ambas variables. En la Figura 4.3-19 y Figura 4.3-20 se muestra la correlación entre el SY y los ratio atómicos H/C y O/C, respectivamente, presentándose en ambos casos esta tendencia como una relación lineal. De nuevo, se pueden apreciar dos grupos diferenciados de muestras, lo que implica que el grado de hidrocarbonización se manifiesta no sólo en el SY sino también en la composición química de los hidrocarbonizados resultantes. Para analizar este efecto con mayor facilidad, se representó el diagrama de Van Krevelen en la Figura 4.3-21. Se puede notar como en el proceso de hidrocarbonización de la hemicelulosa la deshidratación juega un papel fundamental.

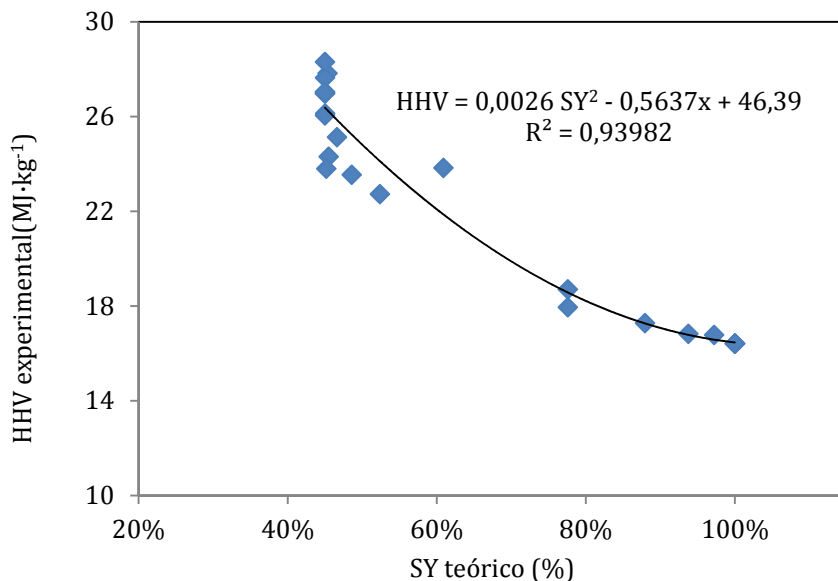


Figura 4.3-18. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de hemicelulosa.

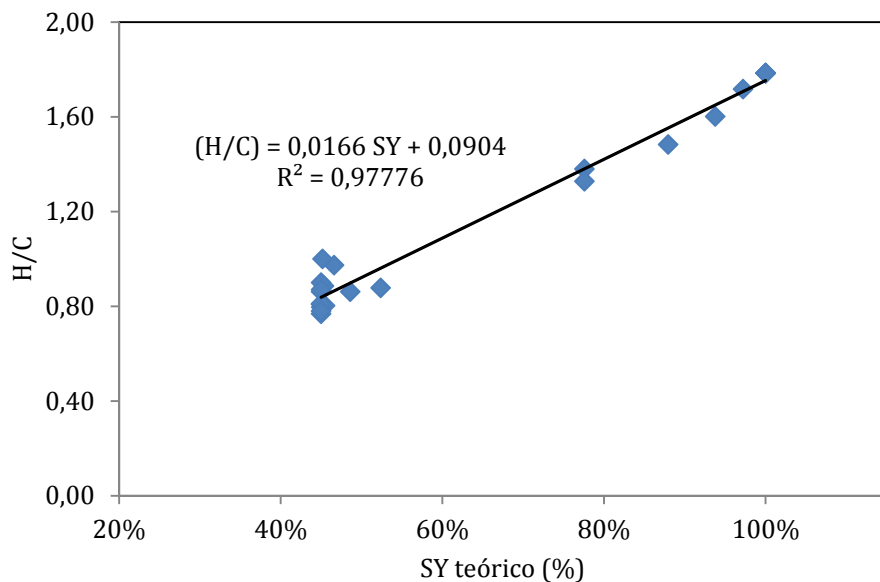


Figura 4.3-19. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico H/C para las muestras de hidrocarbonizados de hemicelulosa.

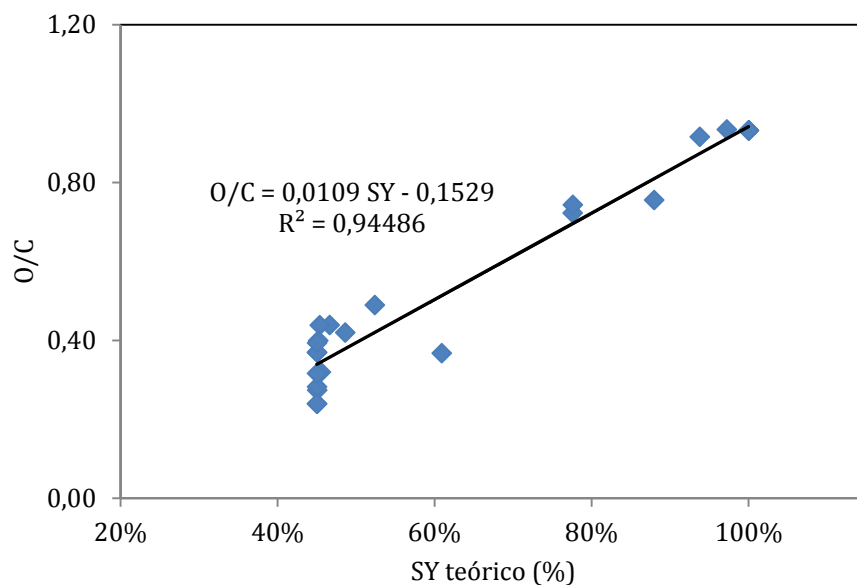


Figura 4.3-20. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico O/C para las muestras de hidrocarbonizados de hemicelulosa.

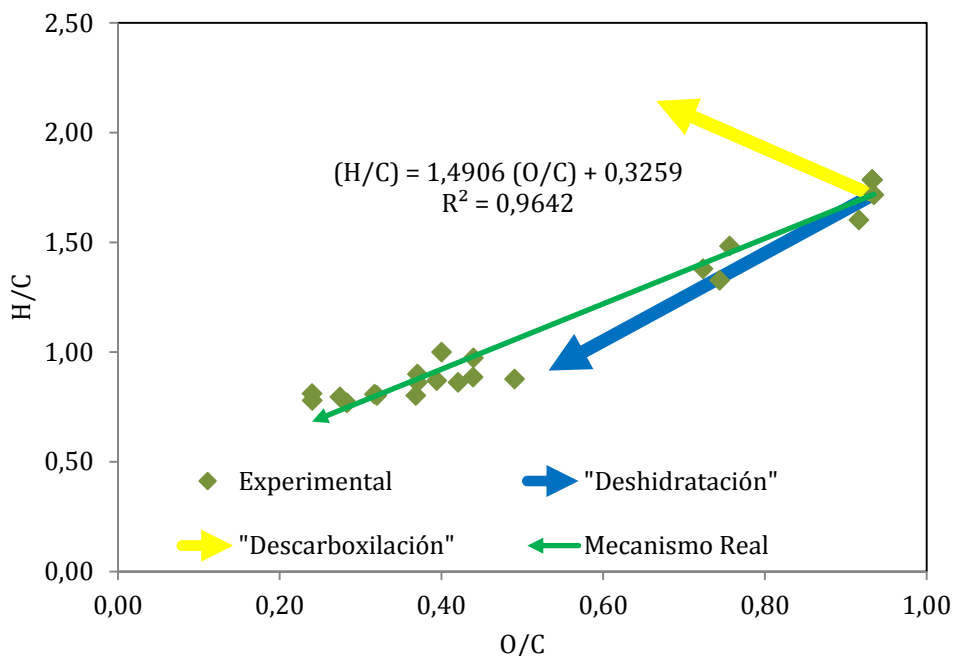


Figura 4.3-21. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizados de hemicelulosa.

4.3.2.1.3 Simulación de la cinética de hidrocarbonización de lignina

Como se ha puesto de manifiesto en numerosas ocasiones, la lignina resultó prácticamente inerte frente a la hidrocarbonización en las condiciones experimentales empleadas en el presente estudio. Este comportamiento contrasta notablemente con el observado en la celulosa y hemicelulosa. Kim y col. (2016) muestran en su estudio cómo el mecanismo de hidrocarbonización de la lignina no empieza a tener lugar hasta valores de temperaturas por encima de los 250 °C. En los valores comprendidos entre 180 y 250 °C, el porcentaje de carbono se mantiene en valores estables tras el proceso de hidrocarbonización. Además, el rendimiento sólido sufre ligeras variaciones, asociadas a la deshidratación y el HHV no sufre las variaciones observadas tanto en la celulosa como en la hemicelulosa.

En el trabajo realizado por Jin (2014), se puede apreciar cómo se confirma esta tendencia en la que la lignina parece ser poco reactiva bajo condiciones de hidrocarbonización moderadas. Por su parte, Kang y col (2012) observaron también como en los márgenes entre 225 y 265 °C la lignina fué menos reactiva que los otros compuestos lignocelulósicos, concluyendo como este fenómeno se puede deber a la estructura fenólica

estable presente en la lignina. Por esto, para lograr los efectos buscados durante la reacción de hidrocarbonización serán necesarios valores de temperatura más altos; Pinkowska y col. (2012) utilizaron valores entre 280 y 390 °C.

Debido a estas particularidades, el rango de condiciones del proceso, llevado a cabo durante este trabajo, estaba fuera de los parámetros donde la reactividad de la lignina fuera tal que permitiera modelar el proceso. Por ello, el modelo de simulación utilizando lignina como precursor no pudo obtenerse. Sin embargo, cabe destacar en este punto que estos ensayos se realizaron con la lignina comercial, y se debe considerar que la lignina para su producción industrial se obtiene mediante un proceso de extracción, por lo que el material y su comportamiento serán sensiblemente diferentes a los de la lignina que se encuentra formando parte de la compleja estructura de los materiales lignocelulósicos. Es importante, por tanto, diferenciar el comportamiento entre materiales en estado puro y el de materiales biomásicos, donde su comportamiento vendrá condicionado por las estructuras formadas en forma de polímeros complejos.

Así, aunque resultó imposible obtener un modelo de ajuste del proceso para el caso de la lignina pura, en los precursores reales el aporte de la lignina será considerado permitiendo al modelo que realice un ajuste atendiendo a criterios matemáticos, y se obtendrán por tanto valores que posibiliten tener en cuenta el aporte de la fracción lignina al proceso.

En las experiencias realizadas (Tabla 4.3-7) con un ratio Biomasa-Agua constante ($R=10\%$) se puede contemplar que la pérdida de peso es muy pequeña ($SY \geq 86,3\%$) y no hay cambios en el HHV ni en la composición química a pesar de utilizar tiempos de reacción muy prolongados (20 h). En las condiciones experimentales similares, la reacción es completa en el caso de celulosa y hemicelulosa. Para obtener una idea visual del diferente comportamiento de la lignina con respecto a la celulosa y hemicelulosa, se ha representado el diagrama de Van Krevelen (Figura 4.3-22). Se puede distinguir el efecto que tiene la hidrocarbonización sobre las muestras de celulosa y hemicelulosa, apreciándose un claro efecto de deshidratación, mientras que en el caso de la lignina, se puede considerar una especie no reactiva bajo estas condiciones.

Tabla 4.3-7. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de lignina. ^a Valores por diferencia

Muestra	SY (%)	HHV (MJ·kg ⁻¹)	N (%)	C (%)	H (%)	O ^a (%)	H/C	O/C
Lignina		22,5	0,06	52,6	4,6	42,7	1,06	0,61
180°C-20h	89,6	21,2	0,08	53,7	4,5	41,7	0,99	0,58
200°C-20h	86,3	22,5	0,01	54,6	4,6	40,8	1,01	0,56

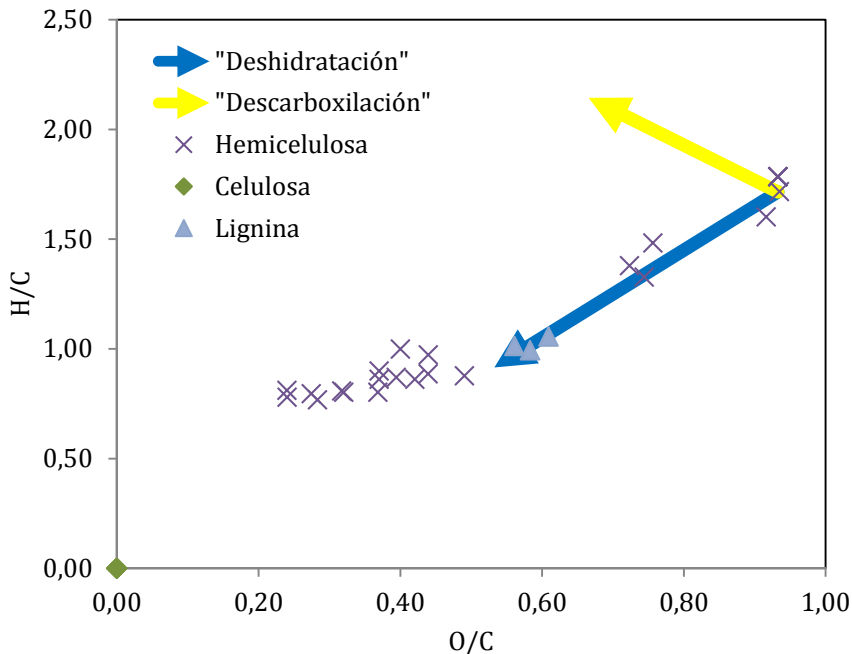


Figura 4.3-22. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizados de celulosa, hemicelulosa y lignina.

4.3.2.1.4 Simulación de la cinética de hidrocarbonización de piel de tomate

Una vez analizados los componentes mayoritarios (celulosa, hemicelulosa y lignina), se ha procedido al estudio de los residuos biomásicos lignocelulósicos: piel de tomate, madera de encina, subproducto de la fabricación de cerveza y hueso de aceituna. Para ello, se consideró que los componentes reaccionan de forma individual según los modelos planteados anteriormente Ec. [4.3-19]:

$$r_{HC_i} = \frac{dm_{HC}}{dt} = A_{0_i} \cdot T(t)^{n_i} \cdot e^{\left(\frac{-E_{a_i}}{R \cdot T(t)}\right)} \cdot m_i \cdot F_{HC_i} \quad \text{Ec. [4.3-19]}$$

Donde cada término tiene el significado indicado en el apartado 4.3.2.1.1 y el subíndice i hace referencia al componente: celulosa, hemicelulosa y lignina. El modelo de transmisión de calor y el modelo químico (compuesto por tres reacciones paralelas) se encuentran acoplados, de forma que las ecuaciones diferenciales se resuelven de forma simultánea, de esta manera la temperatura $T(t)$ calculada en cada instante se aplica al modelo cinético. El programa de elementos finitos utilizado para crear y resolver los modelos ha sido COMSOL Multiphysics. En este apartado se analizará la aplicación del modelo a la hidrocarbonización de la piel de tomate.

En la Tabla 4.3-8 se muestran los ensayos realizados, para un ratio Biomasa-Agua constante ($R=6,67\%$), así como los resultados de SY, HHV, análisis elemental y ratios atómicos obtenidos. Como se puede notar, las condiciones experimentales utilizadas han sido las mismas que las empleadas en el caso del xilano (Figura 4.3-15). Las muestras de hidrocarbonizado a partir de piel de tomate presentan unos valores de HHV comprendidos entre 22,1 y 33,3 MJ·kg⁻¹, y valores de SY comprendidos entre 41,16 y 72,38%. Estos rangos son bastante amplios, lo que revela que las condiciones experimentales empleadas permiten modular los resultados tanto en términos de rendimiento como de densificación energética. Pero para ello, es necesario obtener un modelo que permita predecir los resultados en función de las condiciones de proceso.

Los datos de entrada del modelo desarrollado son la temperatura del proceso, los porcentajes de los componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina), y los parámetros cinéticos de cada componente (A_{0_i} , n_i , E_{a_i} y F_{HC_i}). Los porcentajes de los componentes se calcularon previamente a partir de la termogravimetría (sección 4.1.2). Los 12 términos cinéticos se obtuvieron ajustando los datos teóricos a los experimentales aplicando el algoritmo de Levenberg Marquardt. Para facilitar el ajuste, como datos cinéticos de partida en la iteración, se utilizaron los obtenidos en el estudio de la celulosa pura (sección 4.3.2.1.1) y el xilano (sección 4.3.2.1.2). Como se indicó en el apartado anterior, no fue posible obtener parámetros cinéticos iniciales para la lignina puesto que la lignina comercial no fue reactiva a la hidrocarbonización en las condiciones experimentales utilizadas.

Tabla 4.3-8. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de piel de tomate. ^a Valores por diferencia

Muestra	SY (%)	HHV (MJ·kg⁻¹)	N (%)	C (%)	H (%)	O^a (%)	H/C	O/C
180°C-2,5h	72,4	26,6	0,95	58,3	8,2	32,5	1,68	0,42
180°C-5h	64,6	30,0	0,47	61,8	8,6	29,1	1,68	0,35
180°C-10h	66,4	29,1	0,71	62,9	8,5	27,9	1,63	0,33
180°C-15h	66,9	29,7	0,68	64,2	8,6	26,5	1,60	0,31
180°C-20h	62,6	30,6	0,87	65,3	8,5	25,4	1,55	0,29
200°C-2,5h	67,3	29,6	0,71	61,4	8,5	29,4	1,67	0,36
200°C-5h	63,9	30,9	0,56	63,2	8,7	27,5	1,66	0,33
200°C-10h	60,9	31,3	0,82	67,0	8,5	23,8	1,52	0,27
200°C-15h	48,0	31,9	1,20	69,4	8,5	20,9	1,47	0,23
200°C-20h	52,7	30,4	1,30	70,0	8,3	20,4	1,43	0,22
220°C-2,5h	67,9	28,3	0,68	60,7	8,5	30,1	1,67	0,37
220°C-5h	63,9	30,3	0,76	65,7	8,3	25,2	1,51	0,29
220°C-10h	53,0	33,3	1,14	69,2	8,3	21,4	1,43	0,23

Los resultados conseguidos para los coeficientes del modelo cinético se presentan en la Tabla 4.3-9. Cabe destacar, como algunos de los coeficientes de la celulosa y la hemicelulosa cambian con respecto a la celulosa pura y el xilano. En el caso de la celulosa aumentan tanto el A0 como n, mientras que en el xilano aumenta n. En ambos casos se puede concluir que el término pre-exponencial aumenta, lo que podría indicar que cuando los biopolímeros se encuentran dentro de una matriz lignocelulósica compleja son más reactivos. Es probable que la celulosa y la hemicelulosa en la matriz biomásica no presenten una estructura tan homogénea y estructurada como en estado puro; además, estarán enlazadas en mayor o menor grado con los otros componentes. De igual modo, cabe destacar que el modelo predice que la lignina en la piel de tomate demuestra

considerable reactividad, lo que pondría de manifiesto que la lignina biomásica y la comercial tienen un comportamiento muy diferente.

Tabla 4.3-9. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de piel de tomate.

Piel de Tomate	
R_{xy}^2	0,9766
$A_{0_Hemi} (s^{-1})$	1,95
$A_{0_Cel} (s^{-1})$	2,46
$A_{0_Lig} (s^{-1})$	1,02
n_{Hemi}	2,00
n_{Cel}	2,79
n_{Lig}	1,21
$E_{a_Hemi} (kJ \cdot mol^{-1})$	70,14
$E_{a_Cel} (kJ \cdot mol^{-1})$	90,10
$E_{a_Lig} (kJ \cdot mol^{-1})$	72,62
F_{HC_Hemi}	0,35
F_{HC_Cel}	0,44
F_{HC_Lig}	0,40

El ajuste del modelo presentó un coeficiente elevado ($R_{xy}^2=0,9766$), lo que desvela que describe de forma satisfactoria los datos experimentales, como se puede apreciar en la Figura 4.3-23. Se observa que existe un grupo homogéneo de valores del rendimiento sólido por debajo del 75%, hecho que puede apreciarse también en la Figura 4.3-24, donde se muestran los valores del SY en función del tiempo para diferentes series experimentales. En dicha grafica se puede apreciar que existe una brusca reducción inicial del SY en todas las series, y luego se produce una caída del rendimiento más suave. La reducción del rendimiento sólido en este tramo aumenta con la temperatura. Es probable que la brusca caída inicial ($t \leq 2,5$ h) esté relacionada con la degradación de la fracción de celulosa y hemicelulosa, mientras que la reducción del rendimiento sólido a tiempos de reacción más elevados esté ligada a la hidrocarbonización de la lignina.

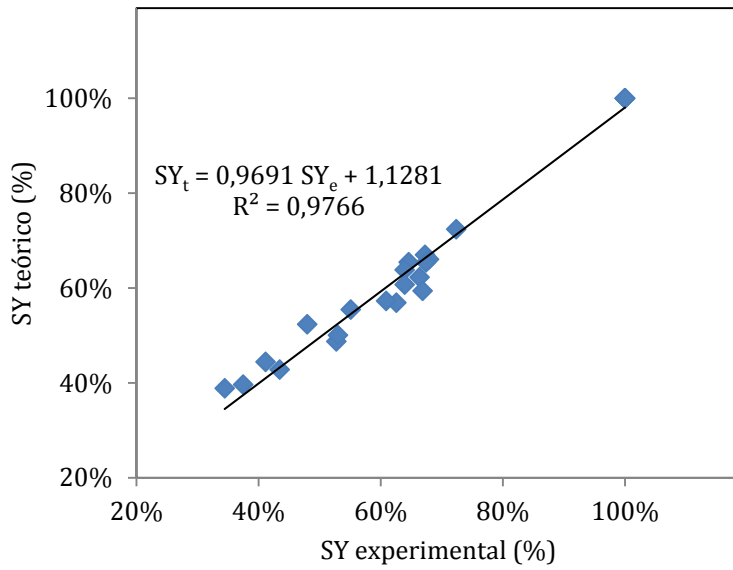


Figura 4.3-23. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de piel de tomate.

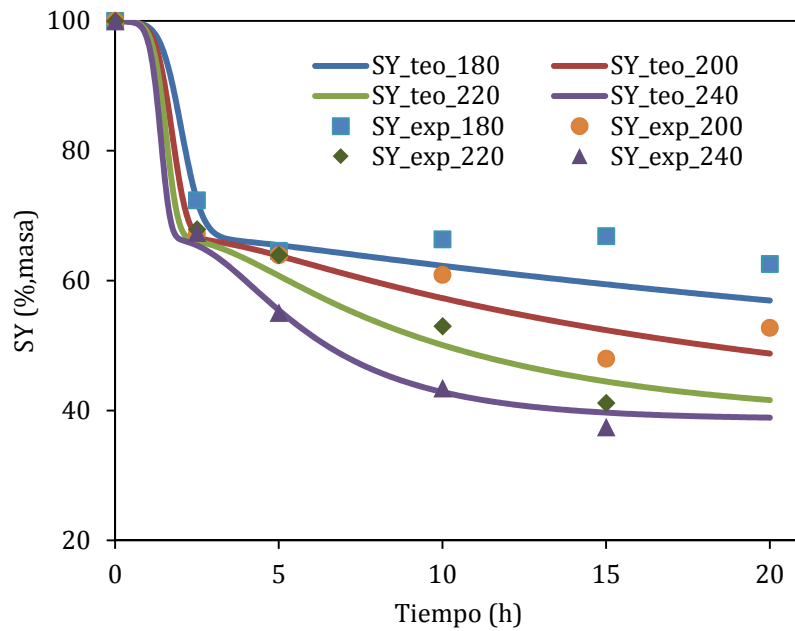


Figura 4.3-24. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de piel de tomate a diferentes temperaturas, en función del tiempo.

Esta relación se puede visualizar de forma más clara en la Figura 4.3-25, en la que se representa, a modo de ejemplo, la evolución de los porcentajes teóricos normalizados de celulosa, hemicelulosa y lignina en un proceso de hidrocarbonización a 200 °C de piel de tomate. En dicha gráfica se aprecia que la hidrocarbonización de la lignina es mucho más lenta, mientras que la celulosa y hemicelulosa tienen un comportamiento muy similar, caracterizado por una rápida velocidad de reacción.

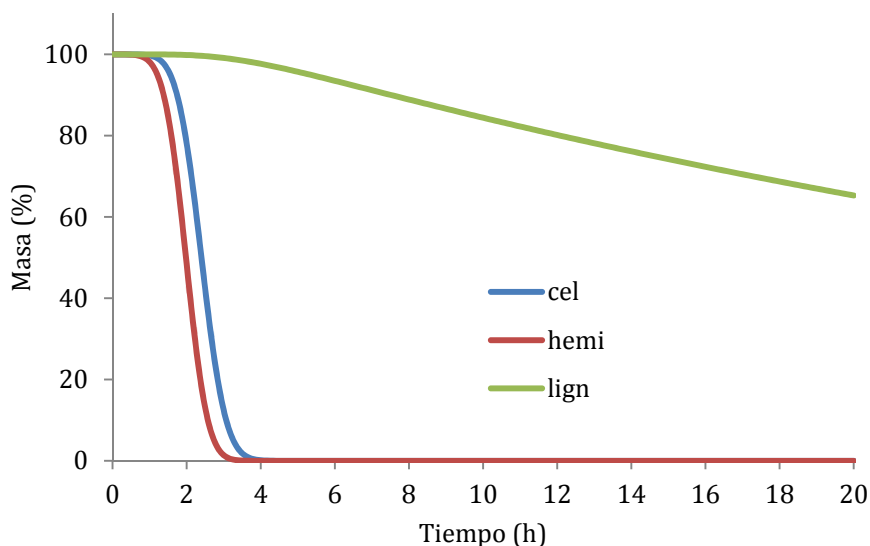


Figura 4.3-25. Predicción de las cinéticas de la hidrocarbonización de las fracciones normalizadas de celulosa, hemicelulosa y lignina en la piel de tomate a 200 °C.

En la Figura 4.3-26 se muestra la variación del HHV en función del SY. Se puede advertir que existe una clara relación lineal entre ambas variables, con un alto coeficiente de regresión ($R_{xy}^2=0,9527$). Este comportamiento es diferente al observado en la celulosa comercial y el xilano, donde la relación era cuadrática. Como ya se ha comentado, desde un punto de vista práctico es muy interesante encontrar una función matemática que permita relacionar el HHV con SY, ya que de esta manera el modelo permitirá predecir el contenido energético de los hidrocarbonizados.

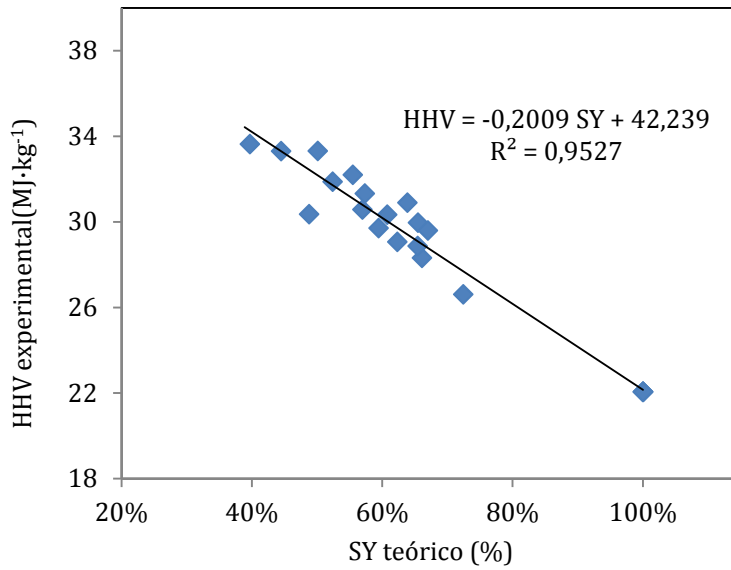


Figura 4.3-26. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de piel de tomate.

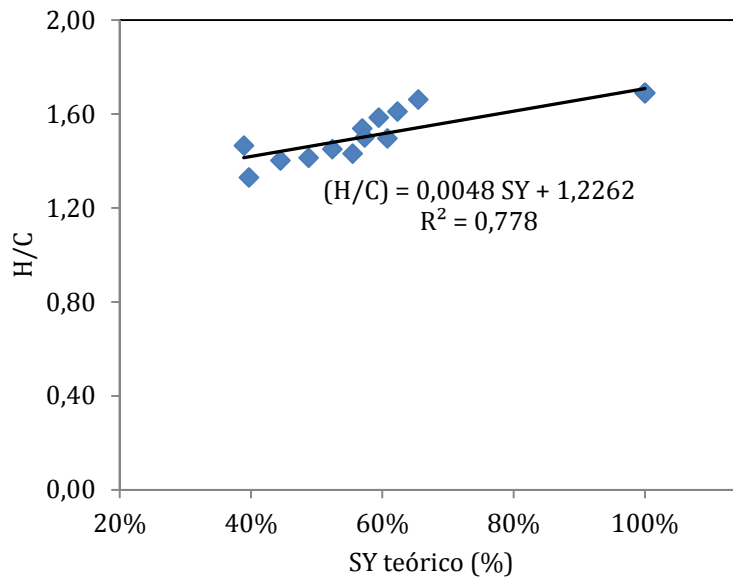


Figura 4.3-27. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico H/C para las muestras de hidrocarbonizados de piel de tomate.

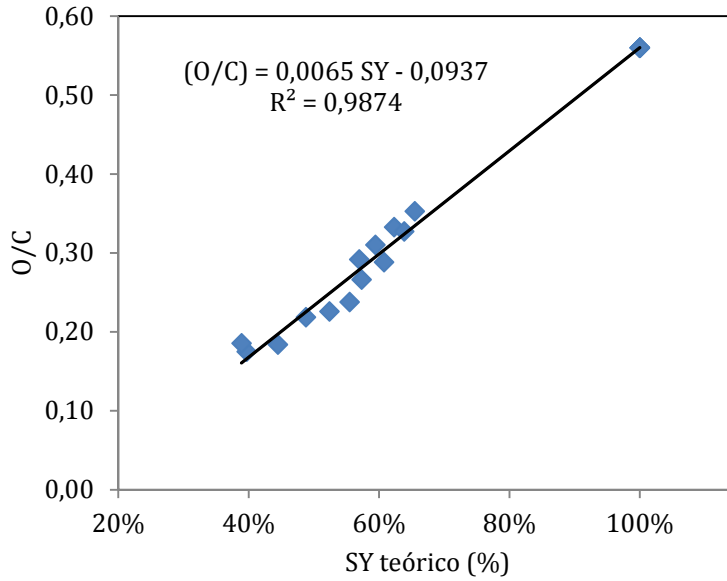


Figura 4.3-28. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico O/C para las muestras de hidrocarbonizados de piel de tomate.

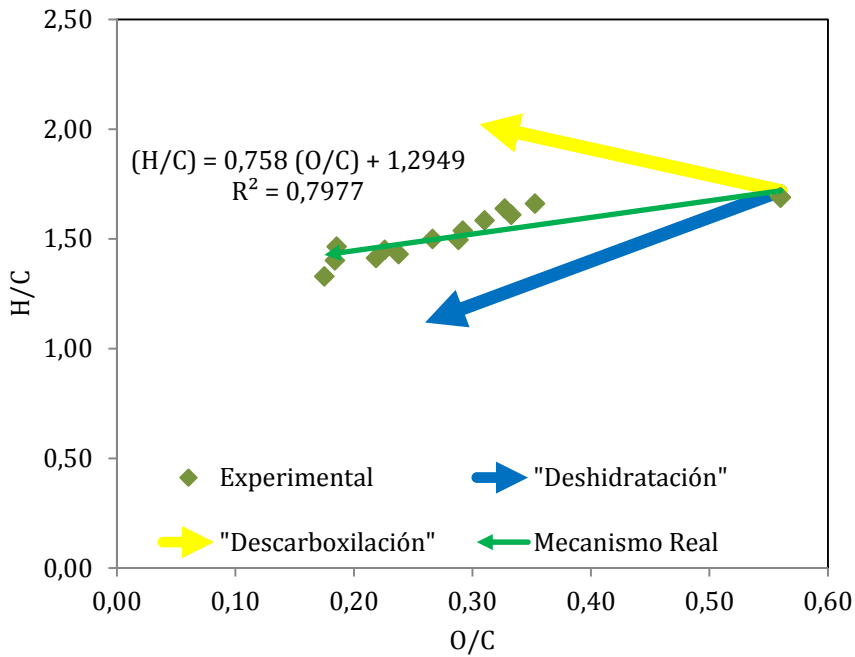


Figura 4.3-29. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizados de piel de tomate.

En las Figura 4.3-27 y Figura 4.3-28 se presentan la variación de los ratios atómicos H/C y O/C con SY, respectivamente. En estas curvas se comprueban relaciones lineales entre el SY y las variables HHV, H/C y O/C. El diagrama de Van Krevelen (Figura 4.3-29) parece confirmar que el proceso de hidrocarbonización de la piel de tomate está ligado fundamentalmente a la degradación de la lignina, ya que muestra la pérdida de monómeros de siringilo, que es el componente fundamental de la lignina, como se indicó en apartado 4.2.1.2.

En todas la figuras anteriores se distingue un punto alejado del resto. Dicho punto corresponde a la muestra de piel de tomate original. Este hecho se debe a que la velocidad inicial es muy rápida, debido a la alta reactividad de las fracciones de celulosa y hemicelulosa presentes en esta biomasa. Sería interesante disponer de datos intermedios entre la materia prima y los hidrocarbonizados. Sin embargo, esto no es fácil de realizar con el dispositivo experimental empleado en la presente Tesis Doctoral, puesto que existe una rampa inicial de calentamiento de aproximadamente dos horas. Por este motivo, como continuación de este estudio, se está llevando a cabo una mejora de la técnica experimental, de forma que se puedan realizar tratamientos con una mínima rampa de calentamiento, utilizando reactores con paredes de espesor reducido, tipo columnas. De esta manera se podrán estudiar en detalle los periodos iniciales de proceso con mayor precisión, al tiempo que se obtendrán valores más fiables de los parámetros cinéticos.

4.3.2.1.5 Simulación de la cinética de hidrocarbonización de madera de encina

Los ensayos de hidrocarbonización a partir de madera de encina se realizaron en las mismas condiciones que las empleadas en las series experimentales del xilano y la piel de tomate (Figura 4.3-15). En la Tabla 4.3-10 se muestran las condiciones para un ratio Biomasa-Agua constante ($R=10\%$), y los resultados obtenidos para el SY, el HHV, el análisis elemental y los ratio atómicos. Los valores de rendimiento sólido oscilan entre el 97,2 y el 42,3%, mientras que el HHV de la fracción sólida está comprendido entre 18,0 y 28,2 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, evidenciando que, al igual que en la piel de tomate, los hidrocarbonizados de madera de encina presentan una alta variabilidad tanto en rendimiento como en contenido energético, si bien se puede apreciar que este residuo biomásico produce hidrocarbonizados con un menor HHV que la piel de tomate.

Tabla 4.3-10. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de madera de encina. ^a Valores por diferencia

Muestra	SY (%)	HHV (MJ·kg⁻¹)	N (%)	C (%)	H (%)	O^a (%)	H/C	O/C
180°C-2,5h	97,2	18,3	0,53	47,0	5,9	46,5	1,51	0,74
180°C-5h	92,5	19,7	0,20	47,9	6,2	45,7	1,55	0,72
180°C-10h	81,8	20,7	0,33	63,4	4,9	31,4	0,93	0,37
180°C-15h	81,6	21,1	0,31	52,7	5,8	41,2	1,33	0,59
180°C-20h	72,2	22,8	0,28	52,6	5,8	41,3	1,33	0,59
200°C-2,5h	93,5	18,1	0,14	48,0	6,2	45,8	1,54	0,72
200°C-5h	62,5	19,7	0,53	61,9	4,7	32,8	0,91	0,40
200°C-10h	54,1	22,9	0,53	43,5	5,2	50,8	1,43	0,87
200°C-15h	46,4	25,3	0,41	63,4	4,9	31,3	0,93	0,37
200°C-20h	46,3	26,1	0,40	64,4	4,9	30,4	0,91	0,35
220°C-2,5h	87,8	18,0	0,18	47,8	6,2	45,9	1,54	0,72
220°C-5h	64,1	21,7	0,30	54,3	5,5	39,9	1,22	0,55
220°C-10h	43,1	26,7	0,40	64,4	4,9	30,4	0,91	0,35
220°C-15h	45,1	28,2	0,54	47,5	4,8	47,3	1,20	0,75
220°C-20h	44,8	27,4	0,47	67,1	4,9	27,5	0,88	0,31
240°C-2,5h	74,3	19,6	0,19	48,2	6,2	45,4	1,53	0,71
240°C-5h	61,6	22,5	0,29	55,5	5,5	38,7	1,19	0,52
240°C-10h	42,3	27,7	0,45	67,5	4,8	27,3	0,85	0,30
240°C-15h	44,1	27,7	0,49	66,9	4,9	27,7	0,87	0,31
240°C-20h	42,5	28,1	0,59	69,2	4,9	25,4	0,84	0,27

En la Tabla 4.3-11 se presentan los parámetros cinéticos hallados para el modelo de hidrocarbonización de madera de encina, sin tener en cuenta la serie experimental de 180 °C ya que ésta muestra valores por encima de la predicha por el modelo. El modelo planteado presenta un buen ajuste con el resto de datos experimentales (series 200 °C, 220 °C y 240 °C), $R_{xy}^2=0,9628$, como se puede observar en las Figura 4.3-30 y Figura 4.3-31. Antes de continuar el análisis de los resultados, hay que tener en cuenta que, como se ha comentado en el apartado anterior, el equipo experimental utilizado presenta alguna deficiencia, por lo cual se está poniendo a punto una nueva técnica que permitirá realizar experimentos con mayor precisión. Por tanto, en futuros estudios se analizará en detalle el motivo de la desviación del comportamiento de la serie experimental a baja temperatura.

Tabla 4.3-11. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de madera de encina.

	Madera de encina
R_{xy}^2	0,9628
$A_{0_Hemi} (s^{-1})$	1,95
$A_{0_Cel} (s^{-1})$	2,46
$A_{0_Lig} (s^{-1})$	1,02
n_{Hemi}	1,43
n_{Cel}	2,20
n_{Lig}	1,15
$E_{a_Hemi} (kJ \cdot mol^{-1})$	70,14
$E_{a_Cel} (kJ \cdot mol^{-1})$	90,10
$E_{a_Lig} (kJ \cdot mol^{-1})$	72,62
F_{HC_Hemi}	0,29
F_{HC_Cel}	0,35
F_{HC_Lig}	0,35

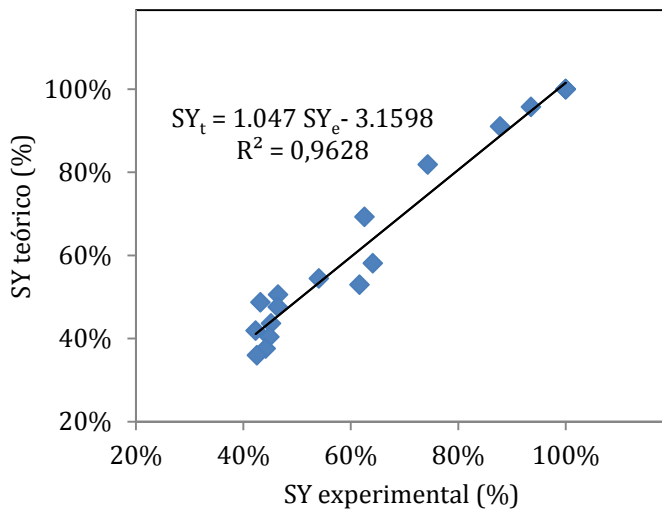


Figura 4.3-30. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de madera de encina.

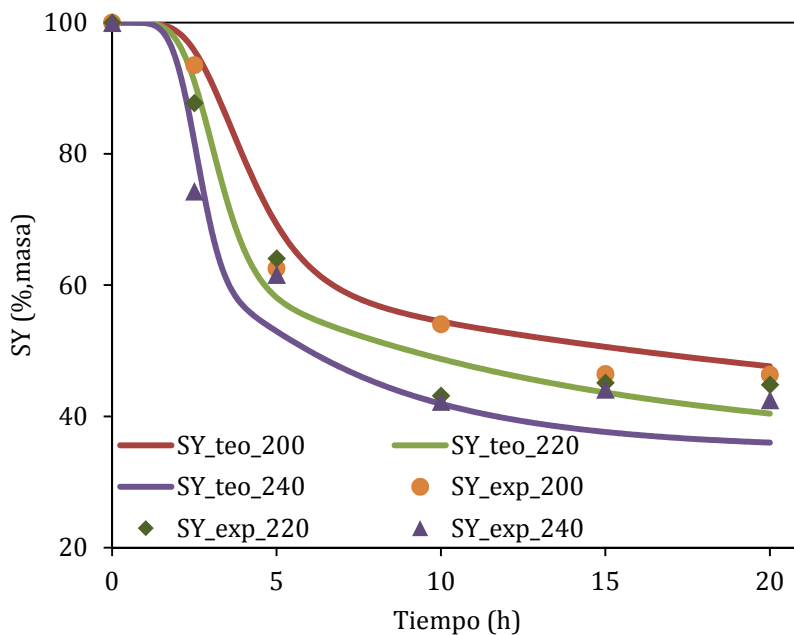


Figura 4.3-31. Valores teóricos y experimentales para el SY de madera de encina a diferentes temperaturas, en función del tiempo

Los parámetros cinéticos obtenidos son similares a los encontrados en la piel de tomate, siendo la única diferencia los valores de los exponentes n_i , que son algo menores, lo que implica que la velocidad de hidrocarbonización será algo inferior al disminuir el factor pre-exponencial. Así, en la Figura 4.3-31 se observa que este residuo biomásico presenta una cinética sigmoide, al igual que la piel de tomate, apreciándose una importante caída en el rendimiento sólido transcurrido durante el periodo inicial de inducción. Si bien, la velocidad de reacción en esta segunda etapa es algo menor que en el caso de la piel de tomate, lo que estaría relacionado con una menor efectividad en los choques moleculares en la reacción (menores factores pre-exponenciales). La reducción del factor pre-exponencial es más marcado en la celulosa y hemicelulosa que en la lignina. Esto se puede visualizar de forma más clara en la Figura 4.3-32, en la que se ha representado la predicción de evolución que experimentan las fracciones normalizadas de celulosa, hemicelulosa y lignina en la hidrocarbonización de madera de encina. Al igual que en el caso de la piel de tomate, la lignina tiene una degradación bastante lineal, mientras que la celulosa y la hemicelulosa, aunque tienen una clara forma sigmoide y una segunda etapa con menor pendiente, implica que la reacción es más lenta que en el caso de la piel de tomate. De hecho, mientras que la celulosa y lignina han reaccionado totalmente a las 3 h en la piel de tomate, estas fracciones se eliminan a tiempos próximos a 10 h en este caso.

La relación entre el HHV y el SY se muestra en la Figura 4.3-33, obteniéndose en esta ocasión un ajuste a un modelo cuadrático, con un coeficiente de ajuste elevado, mostrando la alta relación entre el sólido final y el valor energético de éste. La dependencia de HHV con SY recuerda al patrón de comportamiento encontrado en la celulosa comercial y el xilano. En la Figura 4.3-34 y Figura 4.3-35 se representó la relación entre el rendimiento sólido y los ratio atómicos H/C y O/C, respectivamente, donde la relación entre las citadas variables volvió a ser lineal, de nuevo la pendiente presentó una variación con respecto a las otras muestras de hidrocarbonizados con diferentes precursores. En este sentido, es interesante destacar que el diagrama de Van Krevelen (Figura 4.3-36) muestra que el mecanismo predominante en el proceso de hidrocarbonización de la madera de encina es la deshidratación, que como se comentó en los apartados 4.3.2.1.1 y 4.3.2.1.2 es el mecanismo predominante en la celulosa comercial y en el xilano. Este comportamiento contrasta notablemente con el observado en la piel de tomate.

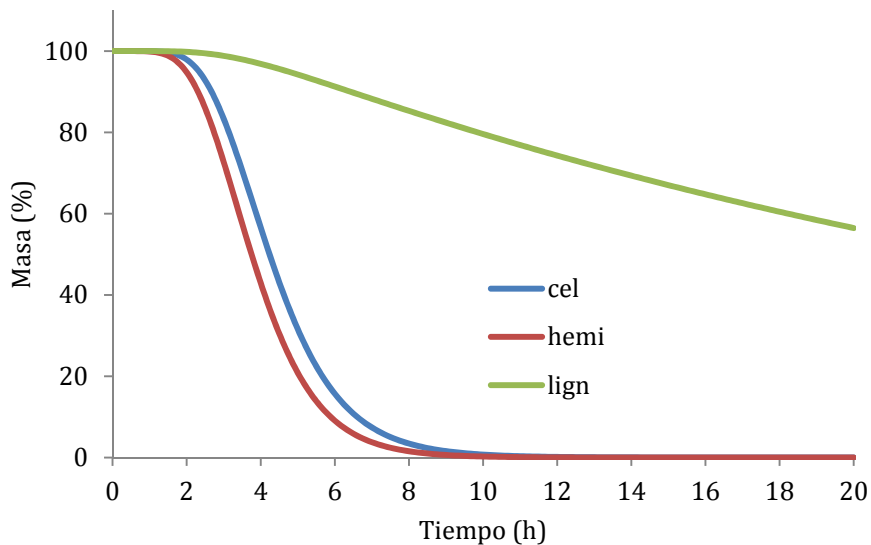


Figura 4.3-32. Predicción de las cinéticas de la hidrocarbonización de las fracciones normalizadas de celulosa, hemicelulosa y lignina en la madera de encina a 200 °C.

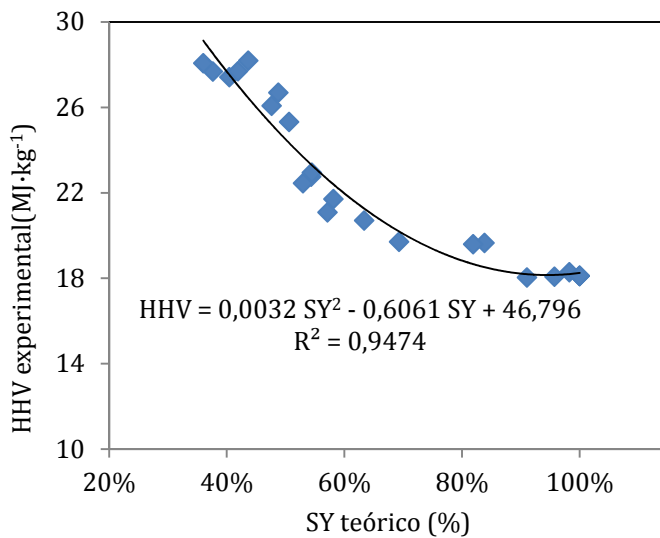


Figura 4.3-33. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de madera de encina.

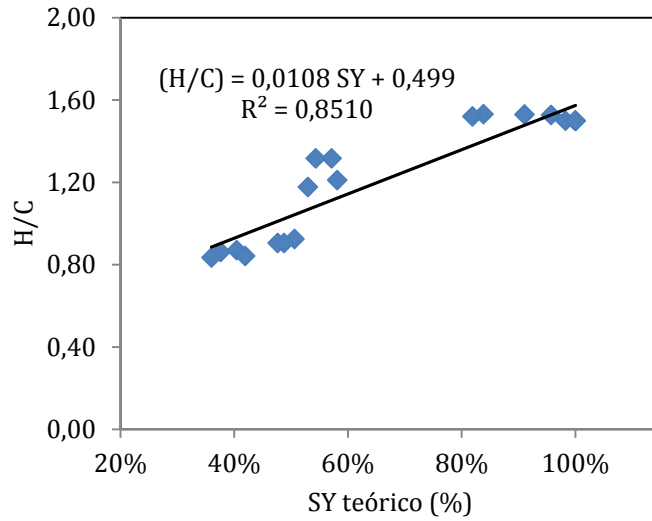


Figura 4.3-34. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico H/C para las muestras de hidrocarbonizados de madera de encina.

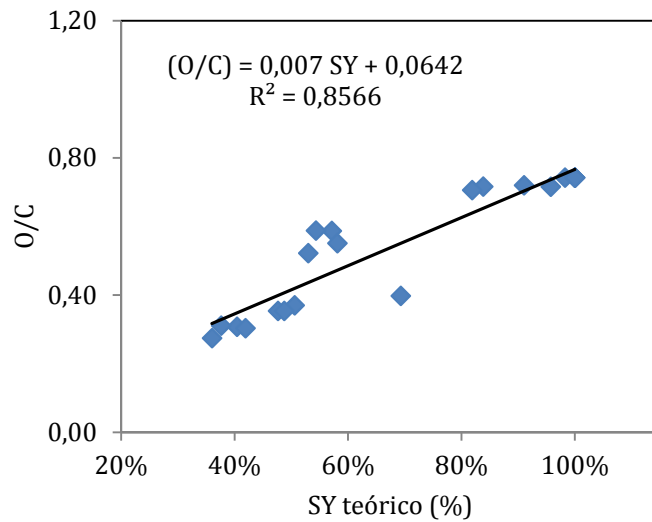


Figura 4.3-35. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico O/C para las muestras de hidrocarbonizados de madera de encina.

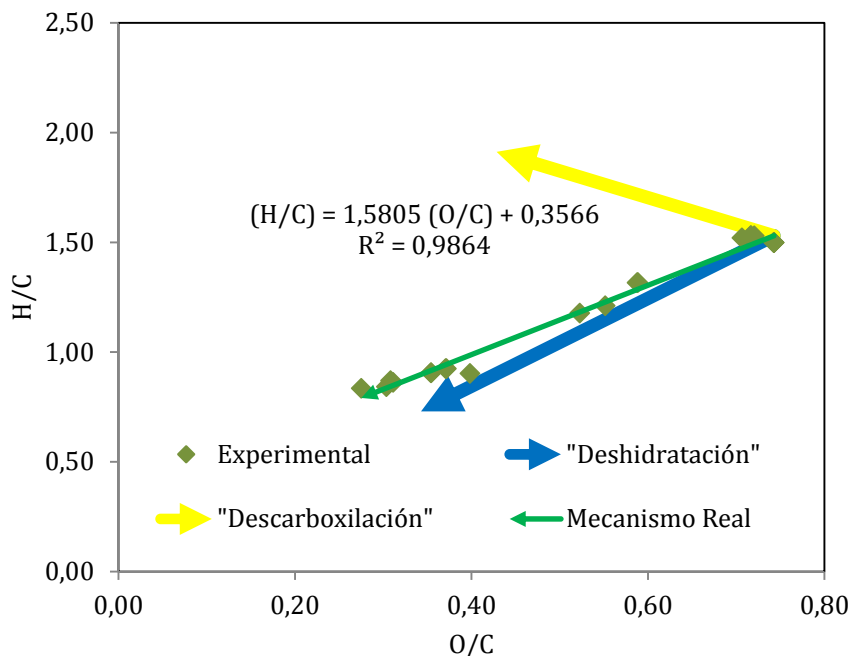


Figura 4.3-36. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizados de madera de encina.

4.3.2.1.6 Simulación de la cinética de hidrocarbonización del subproducto de la industria cervecera

La condiciones experimentales utilizadas en la hidrocarbonización de los residuos biomásicos procedentes de la fabricación de cerveza han sido los mismos que los utilizados en los apartados anteriores (Figura 4.3-15), con un ratio Biomasa-Agua constante ($R=10\%$). Los valores del SY, HHV, análisis elemental y ratios atómicos se presentan en la Tabla 4.3-12. Los rangos de valores del SY oscilan entre el 39,7 y el 53,8%, mientras que los valores de HHV están enmarcados en el intervalo entre 22,4 y 32,6 MJ·kg⁻¹. Destacan los bajos valores de SY obtenidos para este residuo. Asimismo, los valores de HHV son mayores que los encontrados en la encina y similares a los obtenidos con la piel de tomate.

En la Tabla 4.3-13 se recogen los parámetros del modelo obtenidos para el subproducto de la fabricación de cerveza. Se aprecia que los valores de dichos parámetros son prácticamente iguales a los encontrados para la madera de encina,

Tabla 4.3-12. Rendimiento sólido, HHV, análisis elemental y ratios H/C y O/C de los hidrocarbonizados de subproducto de la industria cervecera. ^a Valores por diferencia

Muestra	SY (%)	HHV (MJ·kg⁻¹)	N (%)	C (%)	H (%)	O^a (%)	H/C	O/C
180°C-2,5h	53,5	22,4	3,97	51,1	7,3	37,7	1,71	0,55
180°C-5h	43,4	25,2	3,50	56,4	7,5	32,6	1,59	0,43
180°C-10h	53,8	26,2	3,42	59,4	6,6	30,6	1,34	0,39
180°C-15h	48,4	27,4	3,66	62,3	6,6	27,5	1,27	0,33
180°C-20h	45,6	29,3	3,65	65,2	6,6	24,6	1,21	0,28
200°C-2,5h	44,8	22,9	3,91	51,5	7,3	37,3	1,70	0,54
200°C-5h	47,3	26,4	2,97	59,4	6,7	31,0	1,35	0,39
200°C-10h	44,7	30,3	3,71	66,2	6,5	23,6	1,18	0,27
200°C-15h	42,9	31,0	4,06	68,3	6,6	21,1	1,16	0,23
200°C-20h	42,6	31,0	4,12	69,3	6,5	20,1	1,13	0,22
220°C-2,5h	43,7	23,5	3,49	51,5	7,3	37,8	1,70	0,55
220°C-5h	44,0	29,0	3,99	69,1	6,6	20,4	1,15	0,22
220°C-10h	41,7	30,7	3,45	68,1	7,0	21,5	1,23	0,24
220°C-15h	41,8	32,2	4,15	70,7	6,6	18,6	1,12	0,20
220°C-20h	41,3	31,7	4,15	71,1	6,6	18,2	1,11	0,19
240°C-2,5h	40,5	24,5	3,18	55,5	7,2	34,1	1,56	0,46
240°C-5h	40,7	30,5	4,07	68,6	6,5	20,8	1,14	0,23
240°C-10h	40,3	32,2	4,17	71,3	6,6	18,0	1,11	0,19
240°C-15h	39,7	32,6	4,28	72,1	6,7	17,0	1,11	0,18

Tabla 4.3-13. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de subproducto de industria cervecera.

	Subproducto de industria cervecera
R_{xy}^2	0,9316
$A_{0_Hemi} (s^{-1})$	1,95
$A_{0_Cel} (s^{-1})$	2,46
$A_{0_Lig} (s^{-1})$	1,02
n_{Hemi}	2,00
n_{Cel}	2,20
n_{Lig}	1,21
$E_{a_Hemi} (kJ \cdot mol^{-1})$	70,14
$E_{a_Cel} (kJ \cdot mol^{-1})$	90,10
$E_{a_Lig} (kJ \cdot mol^{-1})$	72,62
F_{HC_Hemi}	0,10
F_{HC_Cel}	0,10
F_{HC_Lig}	0,20

El ajuste del modelo se puede observar en la Figura 4.3-37, donde se muestran los valores experimentales frente a los teóricos, observándose un coeficiente de correlación elevado ($R_{xy}^2=0,9316$). Sin embargo, este dato se debe tomar con cierta precaución debido a que se aprecia que la regresión lineal realmente corresponde al ajuste entre un dato aislado (muestra inicial) y una nube de datos (hidrocarbonizados). Este hecho se debe a la gran reactividad de este residuo, que presenta una brusca caída de la masa de sólido desde los primeros instantes (Figura 4.3-38). Este comportamiento probablemente esté relacionado con la elevada proporción de hemicelulosa de este material biomásico ($m_{hemi_0}=43,2\%$).

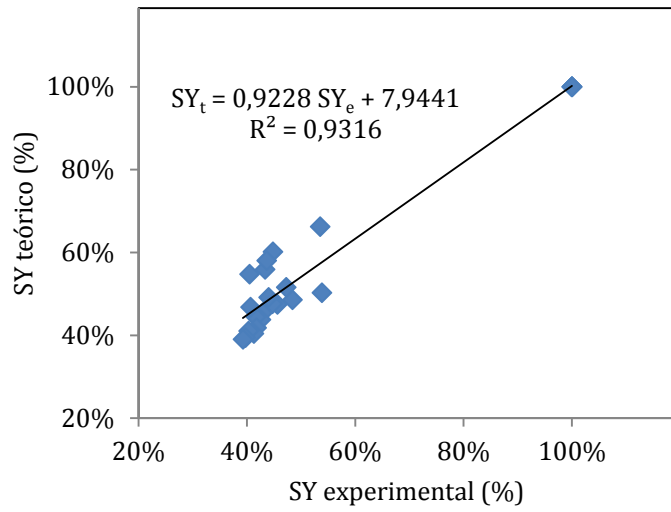


Figura 4.3-37. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera.

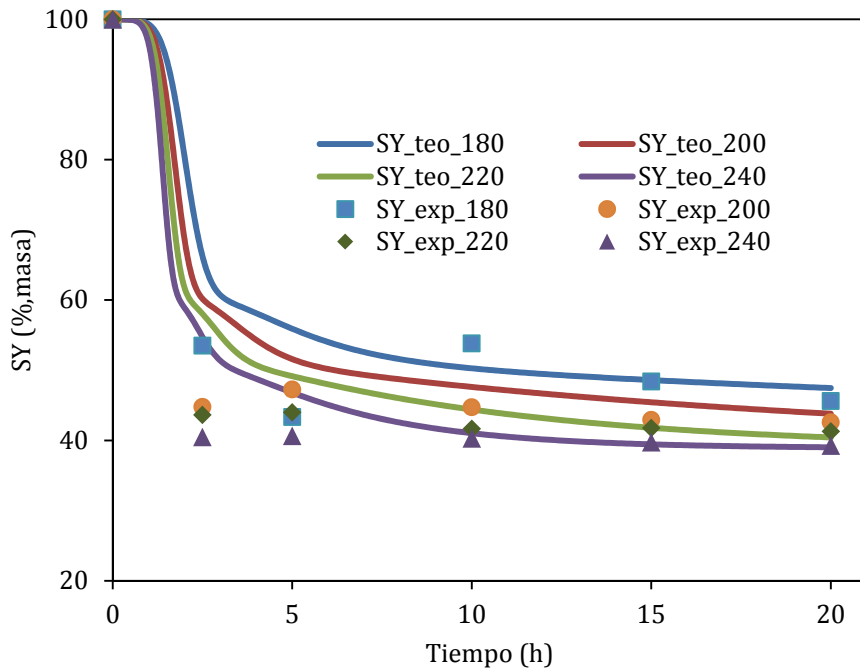


Figura 4.3-38. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera a diferentes de temperaturas, en función del tiempo

En la Figura 4.3-39 se han representado los valores de SY frente al HHV, obteniéndose un ajuste cuadrático, con un elevado coeficiente de correlación ($R_{xy}^2=0,9702$). De todas formas, aunque la dependencia del HHV con SY es evidente, la expresión matemática obtenida podrá mejorarse una vez que se obtengan muestras de hidrocarbonizados con SY en el rango 65%-100%. Por lo que respecta a la evolución de los ratios atómicos (Figura 4.3-40 y Figura 4.3-41), el diagrama de Van Krevelen (Figura 4.3-42) pone de manifiesto que la hidrocarbonización del subproducto de la cerveza transcurre principalmente a través de un proceso de deshidratación, aunque la menor pendiente en el caso de la madera de encina (1,27 frente a 1,58) podría indicar que hay una mayor contribución de la decarboxilación en el caso del subproducto de la cerveza, si bien la contribución será relativamente pequeña.

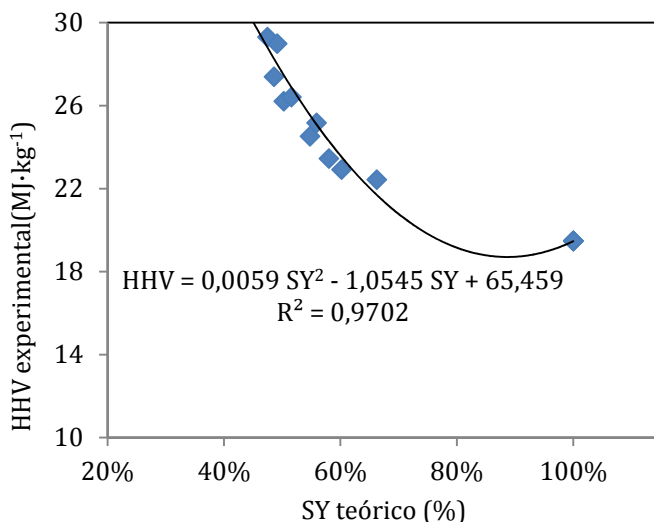


Figura 4.3-39. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera.

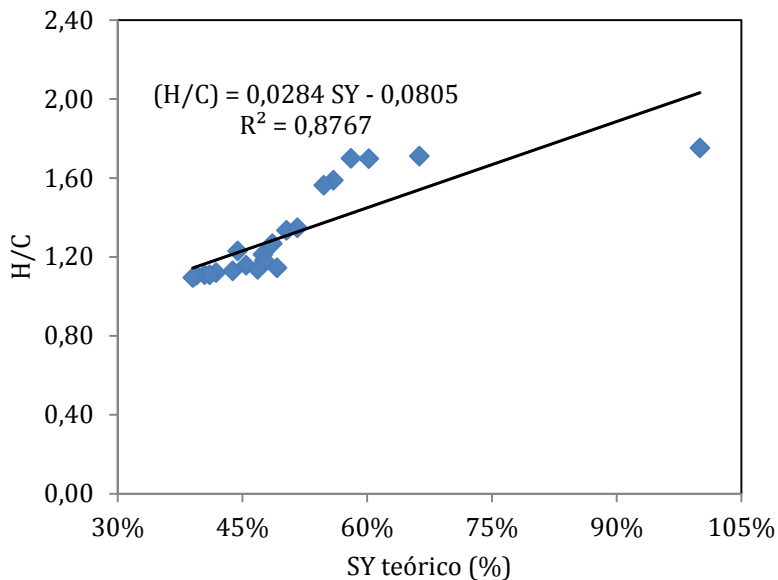


Figura 4.3-40. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico H/C para las muestras de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera.

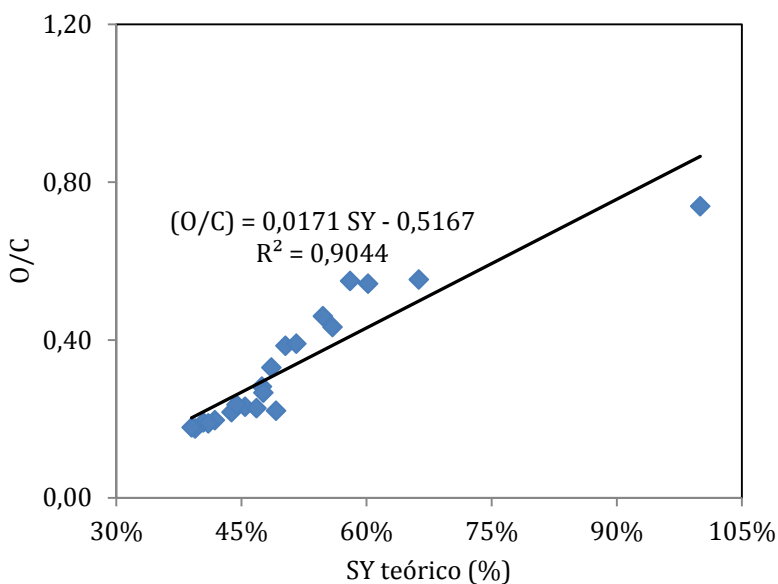


Figura 4.3-41. Relación entre el rendimiento sólido y el ratio atómico O/C para las muestras de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera.

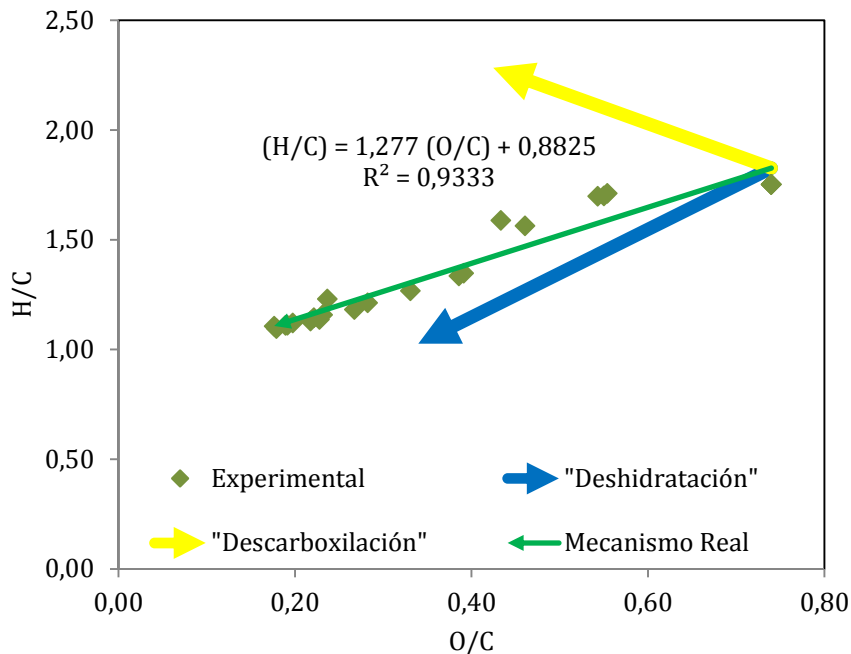


Figura 4.3-42. Diagrama de Van Krevelen para muestras experimentales de hidrocarbonizados de subproducto de industria cervecera.

4.3.2.1.7 Simulación de la cinética de hidrocarbonización de hueso de aceituna

Finalmente, al igual que el resto de los residuos biomásicos analizados, las condiciones experimentales utilizadas para el hueso de aceituna fueron mostradas Figura 4.3-15, fijando un ratio Biomasa-Agua constante ($R=10\%$). En la

Tabla 4.3-14, se presentan los resultados para el SY y el HHV. En este caso no fue posible realizar el análisis elemental de estas muestras, por utilizarse todo el material para el estudio de aplicabilidad de procesos termoquímicos. Al igual que en casos anteriores, el rango superior de valores de SY es bastante bajo (62,9%), por las mismas razones ya expuestas. Por lo que respecta a los valores de HHV, éstos se encuentran entre el intervalo de 22,3 y 27 MJ·kg⁻¹.

Tabla 4.3-14. Rendimiento sólido y HHV, de los hidrocarbonizados de hueso de aceituna.

Muestra	SY (%)	HHV (MJ·kg⁻¹)
180°C-2,5h	62,9	22,3
180°C-5h	59,8	22,6
180°C-10h	54,6	23,2
180°C-15h	50,6	23,8
180°C-20h	47,9	24,4
200°C-2,5h	57,1	23,9
200°C-5h	54,2	24,2
200°C-10h	49,5	24,8
200°C-15h	46,0	25,4
200°C-20h	43,7	26,0
220°C-2,5h	52,2	25,0
220°C-5h	49,6	25,3
220°C-10h	45,3	25,9
220°C-15h	42,2	26,5
220°C-20h	40,5	27,0
240°C-2,5h	48,2	25,5
240°C-5h	45,8	25,8
240°C-10h	42,0	26,4

Los parámetros de ajuste al modelo cinético planteado se presentan en la Tabla 4.3-15. Como se puede apreciar, los valores obtenidos son muy parecidos a los encontrados para la madera de encina y el residuo de cerveza. La relación entre el SY teórico y experimental se puede observar en la Figura 4.3-43, obteniéndose un buen ajuste en el modelo, con un coeficiente de correlación de 0,9171. En general, el modelo predice con bastante rigurosidad los SY experimentales obtenidos a partir de los 5 h de tratamiento (Figura 4.3-44). Como en los casos anteriores, es necesario realizar un análisis más detallado a tiempos inferiores para mejorar los ajustes.

Tabla 4.3-15. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de hueso de aceituna.

	Hueso de aceituna
R_{xy}^2	0,9171
$A_{0_Hemi} (s^{-1})$	2,50
$A_{0_Cel} (s^{-1})$	2,46
$A_{0_Lig} (s^{-1})$	1,02
n_{Hemi}	2,00
n_{Cel}	2,20
n_{Lig}	1,15
$E_{a_Hemi} (kJ \cdot mol^{-1})$	70,14
$E_{a_Cel} (kJ \cdot mol^{-1})$	90,10
$E_{a_Lig} (kJ \cdot mol^{-1})$	72,62
F_{HC_Hemi}	0,10
F_{HC_Cel}	0,22
F_{HC_Lig}	0,45

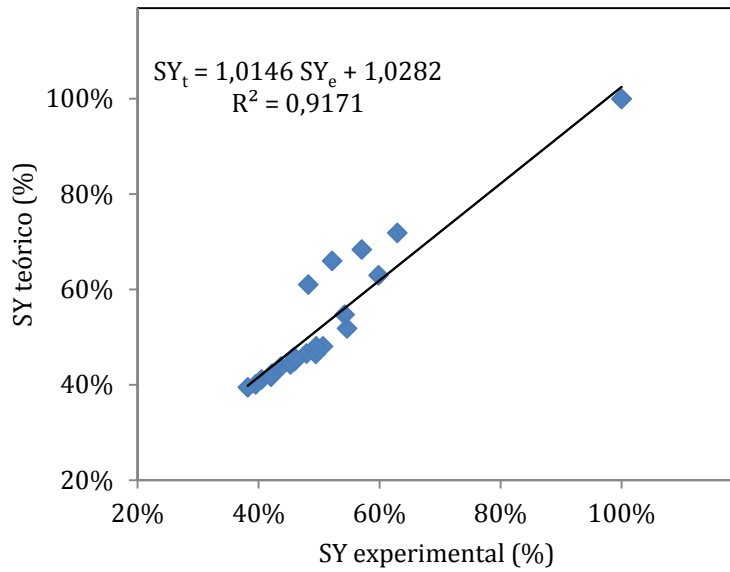


Figura 4.3-43. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de hueso de aceituna.

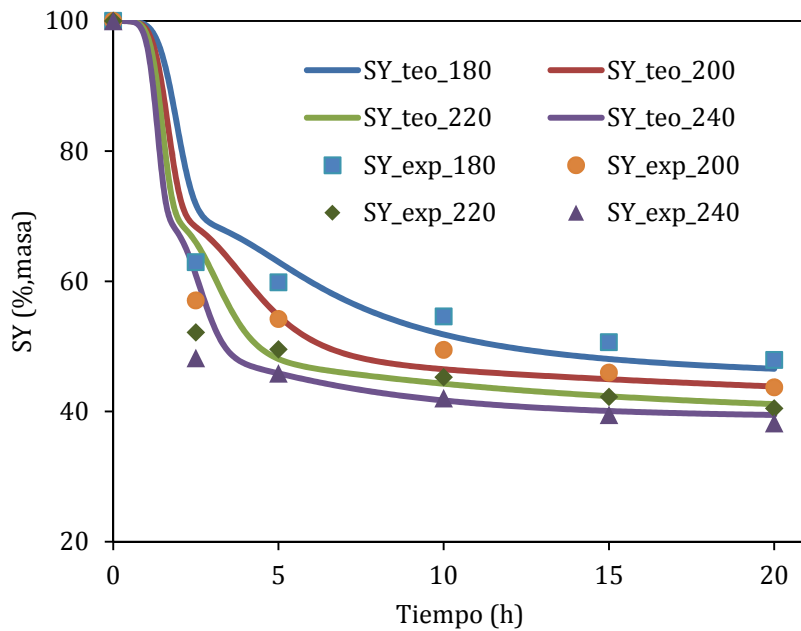


Figura 4.3-44. Valores teóricos y experimentales para el SY de hidrocarbonizados de hueso de aceituna a diferentes de temperaturas, en función del tiempo.

En la Figura 4.3-45 se representaron los valores del SY frente a los de HHV, obteniéndose un modelo de ajuste lineal con un coeficiente de correlación relativamente elevado, pero los resultados obviamente debe tomarse como meramente provisionales.

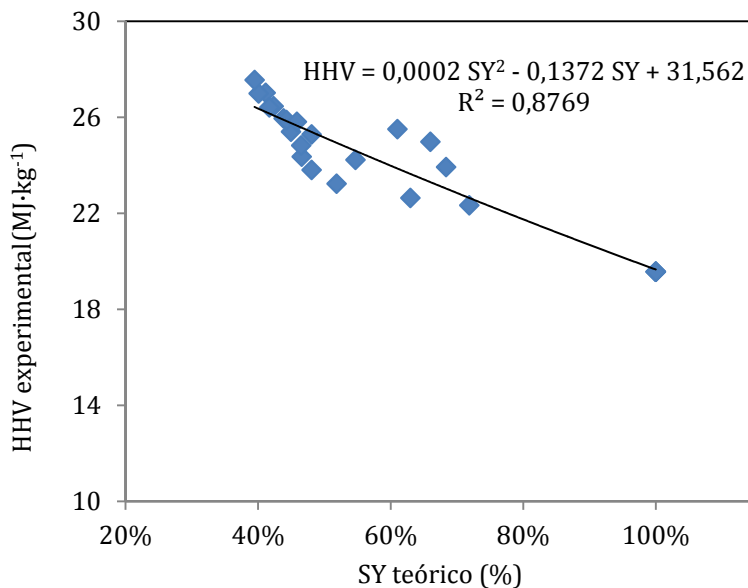


Figura 4.3-45. Relación entre el rendimiento sólido y el poder calorífico para las muestras de hidrocarbonizados de hueso de aceituna.

4.3.3 Comentarios de los parámetros cinéticos obtenidos para los diferentes precursores

En este apartado se presentan los coeficientes calculados para el proceso de hidrocarbonización de cada uno de los materiales estudiados. Éstos están recogidos en la Tabla 4.3-16, de la que se desprende que los parámetros cinéticos son muy parecidos entre sí y a su vez a los obtenidos para el caso de los materiales celulosa comercial y el xilano. Además, es interesante destacar que, en general, el modelo describe con relativa precisión las experiencias de laboratorio. Por eso, aunque se conoce que estos resultados debe ser tomados como provisionales por las limitaciones experimentales comentadas anteriormente, sin duda se pone de manifiesto que la metodología desarrollada puede ser una herramienta de gran utilidad práctica para analizar la hidrocarbonización de materiales biomásicos lignocelulósicos, especialmente en la toma de decisiones en el ajuste de las variables de proceso en las instalaciones industriales.

Tabla 4.3-16. Parámetros cinéticos del proceso de hidrocarbonización de los diferentes precursores biomásicos.

	Piel de Tomate	Madera de encina	Subproducto de la cerveza	Hueso Aceituna
R_{xy}²	0,9766	0,9628	0,9316	0,9171
A_{0_Hemi} (s⁻¹)	1,95	1,95	1,95	2,50
A_{0_Cel} (s⁻¹)	2,46	2,46	2,46	2,46
A_{0_Lig} (s⁻¹)	1,02	1,02	1,02	1,02
n_{Hemi}	2,00	1,43	2,00	2,00
n_{Cel}	2,79	2,20	2,20	2,20
n_{Lig}	1,21	1,15	1,21	1,15
E_{a_Hemi} (kJ·mol⁻¹)	70,14	70,14	70,14	70,14
E_{a_Cel} (kJ·mol⁻¹)	90,10	90,10	90,10	90,10
E_{a_Lig} (kJ·mol⁻¹)	72,62	72,62	72,62	72,62
F_{HC_Hemi}	0,35	0,29	0,10	0,10
F_{HC_Cel}	0,44	0,35	0,10	0,22
F_{HC_Lig}	0,40	0,35	0,20	0,45

Para obtener una idea visual del efecto de los distintos valores de los parámetros cinéticos, se representó la evolución teórica de las fracciones normalizadas de celulosa, hemicelulosa y lignina, y de los cuatro residuos (PT, EN, SC, HA), en las Figura 4.3-46, Figura 4.3-47 y Figura 4.3-48, respectivamente. Como se puede apreciar, la celulosa y hemicelulosa de la piel de tomate presentan una mayor reactividad que el resto de muestras. Asimismo, el modelo señala que la reactividad de la lignina aumenta según la secuencia piel de tomate < madera de encina < residuo de la industria de la cerveza, hueso de aceituna. Estas diferencias pueden estar relacionadas con diferencias en la estructura, distribución y composición en las fracciones, ya que se trata de polímeros de composición compleja, sobretodo la hemicelulosa y la lignina.

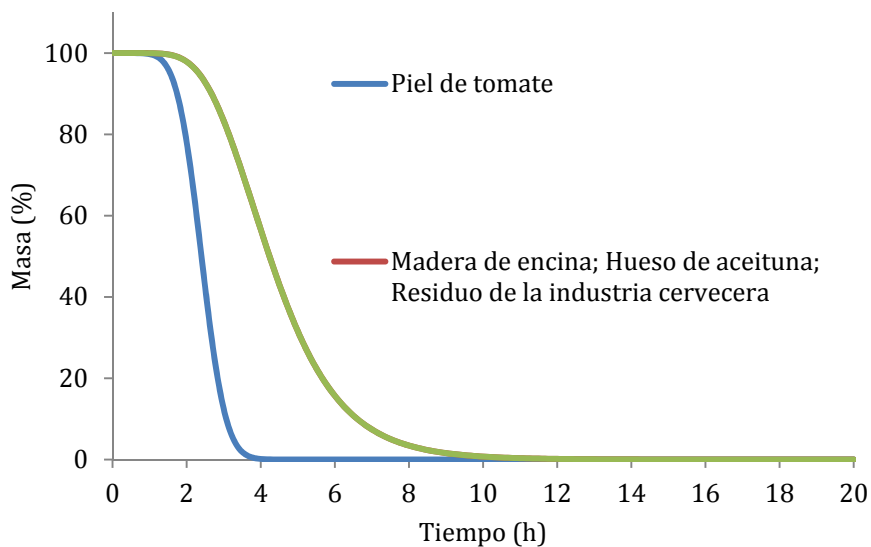


Figura 4.3-46. Predicción de las cinéticas de la hidrocarbonización de la fracción normalizada de celulosa, de la Piel de tomate, Madera de encina, Hueso de aceituna y Residuo de la industria cervecera.

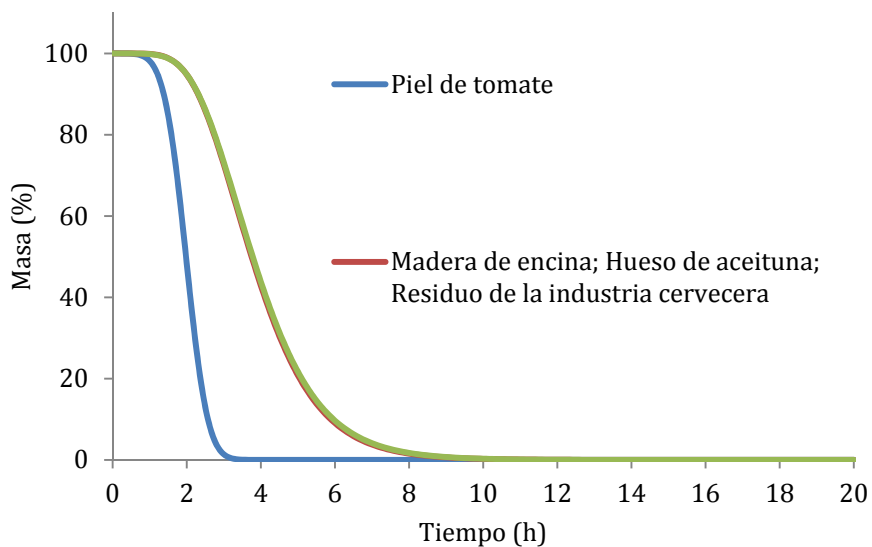


Figura 4.3-47. Predicción de las cinéticas de la hidrocarbonización de la fracción normalizada de hemicelulosa, de la Piel de tomate, Madera de encina, Hueso de aceituna y Residuo de la industria cervecera.

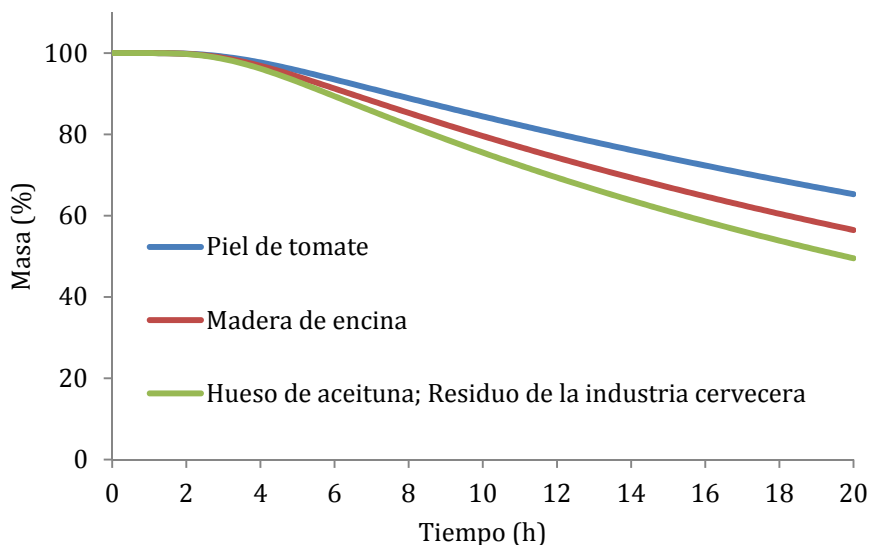


Figura 4.3-48. Predicción de las cinéticas de la hidrocarbonización de la fracción normalizada de lignina, de la Piel de tomate, Madera de encina, Hueso de aceituna y Residuo de la industria cervecera.

Sin duda, los resultados obtenidos suponen un interesante punto de partida para continuar extrapolando esta metodología a otros materiales. Jin y col. (2014), sin embargo obtuvieron valores de energía de 73 y 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la celulosa y hemicelulosa respectivamente, siendo diferentes a los hallados en este trabajo. Diversos factores pueden ser los que expliquen esta variación. En el trabajo presentado por Grénman y col. (2011), se muestran como diferentes autores estudian el mecanismo de reacción de hidrocarbonización de hemicelulosa, obteniéndose también valores dentro del rango de 82 a 135 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, estos fenómenos pueden ser achacables a la naturaleza del material utilizado, extraídos de diferentes materiales primigenios, presentando propiedades y composición químicas diferentes, por lo que los modelos aplicados no pueden ser extrapolados. Incluso la metodología en algunas ocasiones resulta ser diferente, los equipos en los que se llevan a cabo, tipo de reactores, condiciones de proceso, rampas de calentamiento, métodos y velocidades de agitación, tamaño de partícula, técnicas analíticas... Todo ello supone que los valores que se obtienen sean con frecuencia difícilmente contrastables.

Además, las ecuaciones propuestas como modelos, en ocasiones, pueden variar, así como la metodología de resolución. Una estrategia muy común en otros autores, por su

simplicidad de cálculo, es la de linealizar por tramos los modelos, de forma que se obtienen los parámetros con menor precisión que utilizando las ecuaciones diferenciales con dependencia del tiempo y acoplando la temperatura y la transferencia de masa, y resolviendo el sistema de ecuaciones de forma simultánea. Reza y col. (2013) demostraron en su trabajo, como además, los métodos de resolución llevan implícito un error debido a la experimentación, y factores como el tamaño de partícula suponen un aspecto totalmente diferenciador. Por esto, se revela de nuevo cómo la comparación entre resultados obtenidos por diferentes autores resultan difícilmente contrastables en valores absolutos, por lo que la utilidad se debe explotar en términos de metodología y comportamientos en cuanto a tendencias de los parámetros.

En definitiva, urge desarrollar una metodología experimental y de análisis de resultados que permita programar un modelo que sea lo suficientemente potente como para describir la hidrocarbonización de materiales biomásicos en general, aplicable a diferentes instalaciones experimentales. Por este motivo, se considera que el modelo desarrollado puede ser un interesante punto de partida. Las mejoras experimentales y la creación de un banco de datos de distintas biomásas permitirá mejorar el modelo y estudiar con detalle patrones de comportamiento de los distintos materiales, lo que posibilitará mejorar la capacidad predictiva y la utilidad práctica de la metodología utilizada

4.4 Bibliografía

Abidi, N., Cabrales, L., & Haigler, C. H. (2014). Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 100, 9–16. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074>

Álvarez-Murillo, A., Román, S., Ledesma, B., & Sabio, E. (2015). Study of variables in energy densification of olive stone by hydrothermal carbonization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 307–314. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.031>

Álvarez-Murillo, A., Sabio, E., Ledesma, B., Román, S., & González-García, C. M. (2016). Generation of biofuel from hydrothermal carbonization of cellulose. *Kinetics modelling. Energy*, 94, 600–608. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.024>

Basso, D., Weiss-Hortala, E., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., & Fiori, L. (2015). Hydrothermal carbonization of off-specification compost: A byproduct of the organic municipal solid waste treatment. *Bioresource Technology*, 182(182), 217–224. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.118>

Berge, N. D., Ro, K. S., Mao, J., Flora, J. R. V, Chappell, M. a., & Bae, S. (2011). Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental Science and Technology*, 45(13), 5696–5703. <http://doi.org/10.1021/es2004528>

Caballero, J. A., Conesa, J. A., Font, R., & Marcilla, A. (1997). Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42(2), 159–175. [http://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00015-6](http://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00015-6)

Carrasco, F., Roy, C., Carrasco, E., & Roy, C. (1992). Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. *Wood Science and Technology*, 26(3), 189–208. <http://doi.org/10.1007/BF00224292>

Carrasco, J. E., Sáiz, M. C., Navarro, A., Soriano, P., Sáez, F., & Martínez, J. M. (1994). Effects of dilute acid and steam explosion pretreatments on the cellulose structure and kinetics of cellulosic fraction hydrolysis by dilute acids in lignocellulosic materials. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45-46(1), 23–34. <http://doi.org/10.1007/BF02941785>

Cotrim, A. R., Ferraz, A., Gonçalves, A. R., Silva, F. T., & Bruns, R. E. (1999). Identifying the origin of lignins and monitoring their structural changes by means of FTIR-PCA and -

SIMCA. *Bioresource Technology*, 68(1), 29–34. [http://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00082-0](http://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00082-0)

Diebold, J. P., & Bridgwater, A. V. (1997). Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels. In A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2* (pp. 5–23). inbook, Dordrecht: Springer Netherlands. http://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_1

Falco, C., Baccile, N., & Titirici, M.-M. (2011). Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, 13, 3273. <http://doi.org/10.1039/c1gc15742f>

Falco, C. (2012). Sustainable biomass-derived hydrothermal carbons for energy applications. Universität Potsdam.

Falco, C., Marco-Lozar, J. P., Salinas-Torres, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Titirici, M. M., & Lozano-Castelló, D. (2013). Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. *Carbon*, 62, 346–355. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.017>

Fernandez, M. E. E., Ledesma, B., Román, S., Bonelli, P. R. R., & Cukierman, A. L. L. (2015). Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource Technology*, 183, 221–228. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.035>

Font, R., & Rey, M. D. (2013). Kinetics of olive oil pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 181–188. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.010>

Gao, Y., Wang, X.-H. H., Yang, H.-P. P., & Chen, H.-P. P. (2012). Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. *Energy*, 42(1), 457–465. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2012.03.023>

Garrote, G., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (1999). Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, 57(3), 191–202. <http://doi.org/10.1007/s001070050039>

González, J. F. F., Román, S., Encinar, J. M. M., & Martínez, G. (2009). Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of*

Analytical and Applied Pyrolysis, 85(1-2), 134–141.
<http://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.035>

Grénman, H., Er, K., Krogell, J., Willf, S., Salmi, T., & Yu Murzin, D. (2011). Kinetics of Aqueous Extraction of Hemicelluloses from Spruce in an Intensified Reactor System. *Ind. Eng. Chem. Res*, 50, 3818–3828. <http://doi.org/10.1021/ie101946c>

He, B. J., Zhang, Y., Yin, Y., Funk, T. L., & Riskowski, G. L. (2001). Preliminary characterization of raw oil products from the thermochemical conversion of swine manure. *Transactions of the Asae*, 44(6), 1865–1871.

Heilmann, S. M., Davis, H. T., Jader, L. R., Lefebvre, P. A., Sadowsky, M. J., Schendel, F. J., & Valentas, K. J. (2010). Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy*, 34(6), 875–882. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.01.032>

Hu, J., Shen, D., Wu, S., Zhang, H., & Xiao, R. (2014). Effect of temperature on structure evolution in char from hydrothermal degradation of lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, 118–124. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.008>

Jin, F. (2014). *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*. Springer Berlin Heidelberg. <http://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3>

Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2012). Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, D-Xylose, and Wood Meal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (51), 9023–9031. <http://doi.org/10.1021/ie300565d>

Kastanaki, E., Vamvuka, D., Grammelis, P., & Kakaras, E. (2002). Thermogravimetric studies of the behavior of lignite–biomass blends during devolatilization. *Fuel Processing Technology*, 77, 159–166. [http://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00049-8](http://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00049-8)

Kilzer, FJ.; Broido, A. (1965). Speculation on the nature of cellulose pyrolysis. *Pyrolytics*, 2, 151–163.

Kim, D., Lee, K., & Park, K. Y. (2016). Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid biofuel production from biomass by hydrothermal carbonization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (In press) <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.037>

Knežević, D., Van Swaaij, W. P. M., Kersten, S. R. A., Knežević, D., Van Swaaij, W. P. M., Kersten, S. R. A., ... Kersten, S. R. A. (2010). Hydrothermal conversion of biomass:

II, Conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(1), 104–112. <http://doi.org/10.1021/ie900964u>

Liu, Q., Wang, S., Zheng, Y., Luo, Z., & Cen, K. (2008). Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 170–177. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.007>

Lu, X., Pellechia, P. J., Flora, J. R. V. V., & Berge, N. D. (2013). Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*, 138, 180–190. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.163>

Mangut, V., Sabio, E., Gañán, J., González, J. F., Ramiro, A., González, C. M., ... Al-Kassir, A. (2006). Thermogravimetric study of the pyrolysis of biomass residues from tomato processing industry. In *Fuel Processing Technology*. 87, pp. 109–115. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.08.006>

Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakit, M., Rupp, F., Kern, J. J., & Kern, J. J. (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*, 102(19), 9255–9260. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.099>

Pińkowska, H., Wolak, P., & Złocińska, A. (2012). Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub- and supercritical water. *Chemical Engineering Journal*, 187(187), 410–414. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.092>

Reza, M. T., Yan, W., Uddin, M. H., Lynam, J. G., Hoekman, S. K., Coronella, C. J., & Vásquez, V. R. (2013). Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology*, 139, 161–169. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.028>

Román, S., Nabais, J. M. V. M. V., Laginhas, C., Ledesma, B., & González, J. F. F. (2012). Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Processing Technology*, 103, 78–83. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.009>

Román, S., Valente Nabais, J. M. M., Ledesma, B., González, J. F., Laginhas, C., & Titirici, M. M. M. (2013). Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, 127–133. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.006>

Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., & Fuertes, A. B. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 3152–3159. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.032>

Shafizadeh, F., McGinnis, G. D. D. (1971). Chemical composition and thermal analysis of cottonwood. *Carbohydrate Research*, 16(2), 273–277. [doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)81161-1](http://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)81161-1)

Shen, D. K., Gu, S., & Bridgwater, A. V. (2010). Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87(2), 199–206. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.001>

Soltes, E.J., Elder, T. J. (1981). Pyrolysis. In Goldstein, I.S. (Ed.), *Organic Chemicals from Biomass*.

Titirici, M.-M., Antonietti, M., & Baccile, N. (2008). Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chemistry*, 10, 1204–1212. <http://doi.org/10.1039/b807009a>

Vecchio, S., Cerretani, L., Bendini, A., & Chiavaro, E. (2009). Thermal Decomposition Study of Monovarietal Extra Virgin Olive Oil by Simultaneous Thermogravimetry/Differential Scanning Calorimetry: Relation with Chemical Composition. *J. Agric. Food Chem*, 57, 4793–4800. <http://doi.org/10.1021/jf900120v>

Wang, S., Lin, H., Ru, B., Sun, W., Wang, Y., & Luo, Z. (2014). Comparison of the pyrolysis behavior of pyrolytic lignin and milled wood lignin by using TG–FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 78–85. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.014>

Zhao, J., Xiuwen, W., Hu, J., Liu, Q., Shen, D., & Xiao, R. (2014). Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 133–138. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006>

5

CONCLUSIONES

A partir del análisis y discusión de los resultados obtenidos en el presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Se ha desarrollado un modelo cinético de descomposición pirolítica de la biomasa lignocelulósica en función de los constituyentes mayoritarios (celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa). Dicho modelo fue resuelto mediante elementos finitos y describe con gran precisión ($R_{xy}^2 > 0,9$) la pirólisis de los residuos estudiados: piel de tomate (PT), madera de encina (EN), residuos de elaboración industrial de cerveza (SC) y hueso de aceituna (HA). Además, dicho modelo permite conocer la composición de la biomasa en función de los constituyentes mayoritarios. Esta información será de gran utilidad en el estudio de la cinética de la hidrocarbonización de la biomasa lignocelulósica.

2. La aplicación de la metodología DoE/RSM a la hidrocarbonización de la piel de tomate permitió desarrollar modelos cuadráticos que proporcionan los valores de rendimiento sólido (SY) y poder calorífico superior (HHV), en cualquier punto del dominio experimental analizado, en función de las variables de proceso (temperatura del horno, tiempo de reacción y ratio biomasa/agua). La temperatura fue, sin lugar a dudas, la variable que tenía un mayor efecto sobre el SY del proceso de hidrocarbonización, seguida del tiempo de reacción, mientras que el ratio biomasa/agua ejercía un papel secundario. Un aumento de T y t se tradujo en una reducción del SY. La metodología utilizada puso de manifiesto que existen interacciones entre las variables de proceso, es decir, que el efecto de una variable depende del valor que tienen las otras. Estas interacciones son difíciles de detectar mediante los métodos clásicos "paso a paso".

3. El estudio anterior puso de manifiesto que la hidrocarbonización resulta ser una técnica termoquímica efectiva para lograr una densificación energética de la piel de tomate. Esta densificación puede ser modulada seleccionando los valores de las variables de operación. En las condiciones experimentales del presente trabajo el poder calorífico superior de los hidrocarbonizados se situó en el rango 23,6-34,8 MJ·kg⁻¹, siendo el valor superior del orden de magnitud de la antracita. Por otra parte, el diagrama de Van Krevelen obtenido para los hidrocarbonizados podría sugerir que durante la hidrocarbonización se produce la eliminación de unidades de siringil, que es un constituyente mayoritario de la lignina. Esta hipótesis se ve confirmada por los espectros FTIR de las muestras.

4. La aplicación de la metodología DoE/RSM a la celulosa puso de manifiesto que las variables de proceso que ejercían una mayor influencia sobre los valores de rendimiento sólido fueron la temperatura y el tiempo de reacción, al igual que en el caso de la piel de tomate. Sin embargo, se observó un comportamiento anómalo en algunas muestras que mostraban un grado de hidrocarbonización prácticamente nulo, que parece estar relacionado con la existencia de una rampa de calentamiento en el interior del reactor hasta alcanzar la temperatura de proceso (temperatura del horno). La existencia de dicha rampa, que dura alrededor de 2h en las condiciones experimentales del presente trabajo, trae consigo que en determinados experimentos no se alcance un nivel energético suficiente para producir la hidrocarbonización de la muestra.

5. Se ha desarrollado un modelo de transferencia de calor mediante elementos finitos, que permite conocer con precisión la temperatura en el interior del reactor en función de tiempo, $T(t)$, para cualquier temperatura del horno utilizada. El modelo se ha realizado con el programa COMSOL Multiphysics y puede adaptarse fácilmente a cualquier instalación experimental simplemente teniendo en cuenta las características específicas de la misma (geometría, dimensiones, materiales, etc.).

6. Se ha desarrollado un modelo cinético, mediante elementos finitos, para describir la cinética de cualquier material biomásico, en función de su contenido en celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa. Se considera que cada componente reacciona de forma independiente, siguiendo el esquema:

$$r_{HC_i} = \frac{dm_{HC}}{dt} = A_{0i} \cdot T(t)^{n_i} \cdot e^{\left(\frac{-E_{a_i}}{R \cdot T(t)}\right)} \cdot m_i \cdot F_{HC_i}$$

El modelo de transferencia de calor y los cuatro modelos químicos se resuelven simultáneamente, lo que permite conocer $T(t)$ para su aplicación en la ecuación cinética. Los datos de entrada del modelo son la temperatura del horno y los parámetros cinéticos de los cuatro materiales constituyentes de la biomasa: A_{0i} , n_i , E_{a_i} y F_{HC_i} . El modelo proporciona una función continua que describe la evolución del rendimiento sólido en función del tiempo. A partir de este dato se pueden calcular otros parámetros como, por ejemplo, el poder calorífico o los ratios atómicos, teniendo en cuenta las correlaciones que existen entre SY con estos parámetros.

7. El modelo se aplicó en primer lugar a cada una de componentes de forma individual para determinar sus parámetros cinéticos. La celulosa y la hemicelulosa presentaron una

cinética sigmoide, con un tiempo inicial sin reacción química (periodo de inducción), seguido una etapa muy rápida para finalmente ir decreciendo la velocidad de reacción hasta eliminar todo el polímero inicial (celulosa y hemicelulosa), produciendo la máxima cantidad de hidrocarbonizado. Las ecuaciones obtenidas fueron $2,46 \cdot T(t)^{2,20} \cdot e^{\left(\frac{-90,1}{R \cdot T(t)}\right)} \cdot 0,44 \cdot m_{cel}$, y $1,95 \cdot T(t)^{1,43} \cdot e^{\left(\frac{-70,14}{R \cdot T(t)}\right)} \cdot 0,45 \cdot m_{hem}$, respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto la gran influencia que ejerce la temperatura en la hidrocarbonización de la hemicelulosa y, en especial, de la celulosa. La lignina comercial analizada no mostró reactividad frente a los tratamientos de hidrocarbonización a los que fue sometida.

8. El modelo ha sido aplicado con éxito en la descripción de la cinética de materiales lignocelulósicos complejos como son la piel de tomate, la madera de encina, el subproducto de la fabricación de cerveza y el hueso de aceituna. Los parámetros cinéticos obtenidos han sido similares en los cuatros residuos biomásicos estudiados, lo que indica que los modelos desarrollados pueden ser un interesante punto de partida para la obtención de una metodología integral que permita conocer la velocidad de reacción y la evolución de las propiedades de los hidrocarbonizados durante la hidrocarbonización de biomásas lignocelulósicas en cualquier instalación experimental.

A la vista de las conclusiones obtenidas de los trabajos realizados en la presente tesis doctoral es evidente que este estudio puede ser de gran utilidad para lograr en un futuro un funcionamiento de las instalaciones industriales de hidrocarbonización basado en conocimientos científicos y no en el simple ensayo y error. En este sentido, como continuación de esta tesis doctoral, se están desarrollando nuevas técnicas experimentales que permitan minimizar la rapa de calentamiento inicial, para poder estudiar de forma más precisa la cinética en los periodos iniciales (0-2h) del proceso. Al mismo tiempo se va a ampliar el número de biomásas estudiadas. De esta forma se establecerá una base de datos lo suficientemente amplia como para poder ajustar con precisión los modelos y obtener parámetros cinéticos contrastados. Finalmente, se aplicarán los modelos refinados a instalaciones experimentales de otros investigadores con vista a establecer una metodología contrastada de aplicación general.

CONCLUSIONS

The analysis and discussion of the results obtained from the present piece of research allowed obtaining the following conclusions:

1. A kinetic model on the pyrolytic decomposition of lignocellulosic biomass, based on its main components (cellulose, hemicellulose, lignin and lipids) was developed. This model was solved by the finite element model and can describe with great accuracy ($R_{xy}^2 > 0.9$) the pyrolysis of the materials studied: tomato peel (PT), oak wood (EN), waste from beer processing industry (SC) and olive stone (HA). Moreover, this model allows determining the biomass composition as a function of its main components. This information will be very useful in the study of the kinetics involved during the hydrocarbonization of lignocellulosic biomass.

2. The application of DoE/RSM methodology to tomato peel hydrocarbonization process allowed obtaining quadratic models that provide values of solid yield (SY) and high heating value (HHV), in any point of the experimental domain studied, as a function of the process variables (furnace temperature, dwell time and biomass/water ratio). Temperature was, undoubtedly, the variable with the greatest influence on the SY, followed by dwell time, while the biomass/water ratio had a secondary role. An increase in T and t involved a drop in the SY. The used methodology brought to light that there exist interactions between the process variables, that is, the effect one variable has, depends on the value of the other ones. These interactions would have been difficult to identify by classical “one variable at a time” methods.

3. The former study confirmed that hydrocarbonization is an effective thermochemical process to achieve the energetic densification of tomato peel. This densification can be modulated by choosing suitable operation variables. Under the experimental conditions used in this work, the HHV of the hydrochars was in the range 23,6-34,8 MJ·kg⁻¹, which is in the order of magnitude of antracite. Besides, the corresponding Van Krevelen diagrams suggested that during hydrocarbonization syringil units (a lignin main constituent) are removed. This hypothesis was strengthened by FTIR analyses.

4. The application of DoE/RSM methodology to cellulose made evident that the variables with major influence on the SY were hydrocarbonization temperature and time, as it was also found in the case of tomato peel. However, an anomalous behavior was found in some samples which showed an almost negligible reactivity. This effect seemed to be

associated to the existence of a heating ramp inside the reactor, until the target temperature was reached (furnace temperature). The existence of this ramp, which had a duration of 2h for the experimental conditions studied in this work, involved the non-attainment, in some experiments, of the energetic level enough to guarantee hydrocarbonization.

5. A heat transfer model was developed using the finite element method; the approach allows to know with accuracy the temperature inside the reactor as a function of time, $T(t)$, for any furnace temperature used. The model was developed with the programme COMSOL Multiphysics and can be adapted easily for any experimental installation simply by taking into account its specific characteristics (geometry, size, materials, etc.).

6. A model describing the kinetics of any biomass material, as a function of its content of cellulose, hemicellulose, lignin and lipids, was developed, by means of finite element method. It was assumed that each component reacts independently, following the next scheme:

$$r_{HC_i} = \frac{dm_{HC}}{dt} = A_{0_i} \cdot T(t)^{n_i} \cdot e^{\left(\frac{-E_{a_i}}{R \cdot T(t)}\right)} \cdot m_i \cdot F_{HC_i}$$

The heat transfer model and the four chemical models were simultaneously solved, which allowed to determine $T(t)$ for further application in the kinetic equation. The inlet data were the furnace temperature and the kinetic parameters of the four materials: A_{0_i} , n_i , E_{a_i} y F_{HC_i} . The model provides a continuous function which properly describes the evolution of the SY as a function of time. From it, other parameters such as the HHV or the atomic ratios can be calculated, considering the correlations between the SY and these parameters.

7. The model was firstly applied to each of the pure materials, in order to determine their kinetic parameters. Cellulose and hemicellulose presented a sigmoidal kinetics, with an initial with no chemical reactions (induction period), followed by a very fast stage, and then a decrease of the reaction velocity until the whole elimination of the initial precursor. These two materials produced the highest quantity of hydrochar. The equations obtained were $2,46 \cdot T(t)^{2,20} \cdot e^{\left(\frac{-90,1}{R \cdot T(t)}\right)} \cdot 0,44 \cdot m_{cel}$, y $1,95 \cdot T(t)^{1,43} \cdot e^{\left(\frac{-70,14}{R \cdot T(t)}\right)} \cdot 0,45 \cdot m_{hem}$, respectively. These results gave evidence about the great influence exerted by temperature during the hydrocarbonization of hemicellulose, and especially, of cellulose.

Commercial lignin did not show any reactivity during the hydrocarbonization under the variables studied.

8. The model was then successfully applied, and described properly the kinetics involved during the hydrothermal carbonization of complex lignocellulosic materials such as tomato peel, oak wood, beer processing subproduct and olive stone. The obtained kinetic parameters were similar for the four studied biomasses, which indicates that the models developed can be an interesting starting point towards obtaining of an integral methodology allowing the determination of the reaction velocity and the evolution of the properties of hydrochars from lignocellulosic biomasses from any experimental installation.

The conclusions drawn out from the present Dissertation evince that this study can have a great utility to enhance the future real implantation of industrial hydrocarbonization installations. These conclusions were assessed based on scientific backgrounds instead that on trial-and-error approach. As continuation of this doctoral thesis, new experimental methodologies are being developed at the moment by the research group; these techniques are targeted to minimize the initial heating period, in order to analyze more accurately the kinetics at the initial stages (0-2h) of the process. Also, the spectrum of biomasses under study will be broaden; in this way, a database wide enough to allow a proper and precise fitting of the models will be obtained, which will provide corroborated kinetic parameters. Finally, the refined models will be applied to experimental installations from other researchers, with the aim of establishing a verified methodology of general application.

6

ANEXO: PUBLICACIONES CIENTÍFICAS



Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables



E. Sabio, A. Álvarez-Murillo, S. Román, B. Ledesma*

Department of Applied Physics, Industrial Engineering School, University of Extremadura, Avda. Elvas s/n, 06006 Badajoz, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 January 2015

Accepted 12 April 2015

Available online 15 May 2015

Keywords:

Hydrothermal carbonization

Tomato waste

Surface response methods

ABSTRACT

In this work, the influence of the variables temperature, residence time, and biomass/water ratio on the hydrothermal carbonization (HTC) of tomato peel was investigated. The implementation of a Design of Experiments – Response Surface Methodology approach allowed to identify the importance of each variable, as well as their interactions, in both the reactivity (solid yield) and energy densification (increase in higher heating value). The HTC residence time and specially temperature had a major effect on the process, increasing the solid yield and promoting energy densification. Ratio had a minor effect although under certain temperature and time conditions, it was a decisive parameter. Solid yields in the range 27.6% and 87.7% with corresponding high heating values 23.6–34.6 MJ kg⁻¹ were obtained. From the statistical processing of the experimental data obtained pseudo-second order models were developed. It was proven that these approaches envisaged the hydrochar final characteristics successfully. From the elemental analysis and the FTIR spectra, it was possible to investigate the HTC pathway, which was defined as a combination of several processes; considering dehydration and decarboxylation reactions and especially lignin depolymerization reactions, which lead to the formation of monomeric radicals.

Moreover, the surface morphology of selected hydrochars by Scanning Electron Microscopy (SEM) showed the original structure scaffold, with minor changes between hydrochars prepared under different conditions.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the frame of a new energy scenery in which the participation of renewable energy sources is mandatory, biomass stands out due to wide availability and environmental reasons. Various forms of pre-treatment can be considered in order to improve the physico-chemical characteristics of biomass for its subsequent combustion. These include drying (Song et al., 2012), pelleting (Miranda et al., 2011), ultrasonication (García et al., 2012), washing with chemicals (Tan and Wang, 2009), torrefaction (van der Stelt et al., 2011), etc. An example that has become a particularly interesting topic for research during the last few years is energy densification by hydrothermal carbonization (HTC) of raw materials (Román et al., 2012). By this technique, biomass is heated in water under

autogenous conditions, in some cases in the presence of chemicals, to yield a carbonaceous fraction called hydrochar (HC), which is more stable and has enhanced C content. Due to their simplicity and low cost, HTC processes have gained great prominence over other biomass pre-treatments (Song et al., 2012).

Moreover, the energy balance of the process is very interesting. The fact that biomass does not need to be dried allows saving a quite large amount of energy (the vaporization enthalpy of water equals 2258 kJ kg⁻¹ at 10⁵ Pa), which would be necessarily supplied in a pyrolysis process. Berge et al. (2011) performed an analysis on the HTC process energetics for several substrates, based on the high heating value (HHV) of solid, liquid and gaseous phases, and combustion reactions. They found that HTC processes are exothermic and moreover, the heating process is energetically very favorable, because the required energy to heat the reacting water (in a closed system to saturation conditions) is very small in comparison with traditional thermochemical processes (2.4 times lower, according to their estimations). Kruse et al. (2013) have made scaling-up studies on HTC and found that the process is very energy-efficient.

Abbreviations: R, biomass/water ratio; CCD, Central Composite Design; DoE/RSM, Design of Experiments/Response Surface Methodology; HHV, higher heating value; HTC, hydrothermal carbonization; t, Residence time; SEM, Scanning Electron Microscopy; SY, solid yield; T, temperature; FTIR, Fourier transform infrared.

* Corresponding author. Tel.: +34 924289600; fax: +34 924289601.

E-mail address: beatrizlc@unex.es (B. Ledesma).

In recent years, many works on HTC of lignocellulosic biomass have been done (Román et al., 2012, 2013). In general, for a given feedstock, the main variables influencing the process, the product distribution and the properties of the hydrochar obtained are temperature, pressure, residence time and ratio biomass/water, as well as the addition of chemicals to the reaction media. Of these variables, temperature has the strongest influence on the process according to most pieces of research (Román et al., 2012; Basso et al., 2015); enhanced temperature promotes gasification reactions, as well as the dissolution of carbonaceous products into the aqueous phase. This involves the obtention of lower solid yields, greater carbon densification, and, in consequence, higher HHV of the hydrochars.

On the other hand, the influence of residence time on HTC process is less important especially if long residence times are considered, suggesting that the main equilibria governing the process are especially prominent during the first hours of reaction. However, it is worth mentioning that residence time effect on HTC is very variable, depending on the raw material and also, for a given raw material, on the fixation of the other variables (such as temperature). In this way, different authors report an upward or downward evolution of HTC solid yield, or even an absence of effect, depending on the experimental conditions. Besides, the correspondence of a greater reactivity (measured as lower solid yield) with HHV is not as straightforward. For example, Román et al. (2012) reported that using longer residence times promoted HTC only for low time intervals; also, their findings suggested that a prolonged reaction entails a greater energy densification. Dissimilarly, Basso et al. (2015) found that at 250 °C, increasing the residence time at certain conditions involved an increase on the solid yield and a slight energy densification.

The possibility of using resources with high water content presents a very interesting challenge for HTC processes given that the water content in the raw material can itself be used during the process. This would represent an attractive option for these materials which otherwise are difficult to use in other thermochemical applications (such as combustion). Previous works in this line have examined the use of such high moisture content materials, such as grass cuttings (Hao et al., 2013), algae (Heilmann et al., 2010), maize (Mumme et al., 2011), invasive aquatic plants (Catallo et al., 2008), municipal solid waste (Basso et al., 2015) and sewage sludge (He et al., 2013).

The annual global production of fresh tomatoes is approximately 100 million tonnes. More than a third is grown for the food-processing industry, making this crop the world's leading culinary vegetable for processing (Tomato news, 2014). Spain is a major producer, with an annual production of more than 4 million tonnes (of which the Extremadura and Andalusia Regions contribute more than 75%). In addition, tomato processing is mainly concentrated in 2–3 months. The daily production of waste is thus very high, with the consequent problems associated to its handling. This has motivated a search for ways to use tomato processing waste, in particular the peel and seeds. Until now, such studies have focused on drying, combustion, and pyrolysis (Mangut et al., 2006). To the best of the authors' knowledge, no study has yet considered HTC.

With these premises, the main objectives of the present work were:

- (a) To investigate the potential of HTC treatment to upgrade tomato peel, by increasing its carbon content and thus its heating value.
- (b) To study the effect of main variables (HTC temperature, residence time and ratio biomass water) on the yield and characteristics of the hydrochar obtained. This study was performed following the DoE/RSM (Design of

Experiments/Response Surface Methodology) approach. This is a particularly useful strategy for investigating interactions between variables, which would be hard to verify by a classical 'one variable at a time' approach.

- (c) To complete HTC process investigation by additional characterization of selected samples by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Infrared Spectroscopy (FT-IR).

2. Experiments

2.1. Materials

The biomass was provided by a tomato-processing industry (TOMALIA S.C.U.G.) located in Extremadura Region (Southwest Spain). At the industry, peel and seeds waste residues are produced in the pulper-finisher machines in which the tomato juice is extracted for further processing. The sample (peel and seed) was collected and transported in closed containers at 10 °C. The humidity of the sample (as received in the lab) was analyzed, according to the norm BS-EN-14774-1 (CEN/TS 335 Biomass standards, 2004), and a value of 50.2% was obtained. The two components of this residue, peel and seeds, were separated manually by density, placing it in a 25 L tank with water. After 24 h, peels remained in the surface, and were collected; subsequently both residues were dried overnight at 80 °C and ground to a powder of approximately 0.5 mm diameter. Only the peel was used in this study; after drying, it was stored in a closed flasks placed in a desiccators for further analysis.

2.2. HTC processes and hydrochar characterization

The HTC processes were performed in a stainless steel autoclave (Berghof, Germany). In a 0.2 L teflon vessel (unstirred), an appropriate amount of dried tomato peel (1.6–18.4 g) and 150 mL of deionised water at room temperature were added, in order to obtain the targeted biomass/water ratio, *R* (1.6–15% by weight). Then, the teflon vessel was sealed and placed into the autoclave and the system remained overnight at room temperature. This period of time was enough to guarantee that all biomass had bound together and descended by gravity to the bottom of the teflon vessel; under these conditions, the reactor empty volume was in all cases lower than 20%.

After this, the system was heated up in an electric furnace at selected temperatures (150–250 °C), during a chosen processing time (1.6–18.4 h). Previous experimentation made in the same installation were devoted to investigate how long the autoclave takes to reach the set temperature; these tests showed that this time period is in the range 20–25 min. The time period here defined considers the heating stage in the whole residence time, that is to say, zero time was considered at the moment in which the heating process started.

When the reaction time was reached, the autoclave was removed from the oven and subsequently placed in a cold-water bath. The cooling stage, which took about 15–20 min, was not counted as reaction time. After cooling, the solid phase was separated from liquid by vacuum filtration and subsequently dried at 80 °C to remove residual moisture. The dried hydrochars were stored in closed flasks placed into a desiccator until further analysis.

The hydrochars were characterized in terms of their solid yield (% mass weight), HHV (MJ kg⁻¹ dry basis), elemental analysis, FTIR and SEM. In Table 1 the experimental conditions defined for each run have been collected.

Table 1
Solid yield (SY, %) and higher heating value (HHV, MJ kg⁻¹) for hydrochars.

Sample	R (%)	Temperature (°C)	Time (h)	SY (%)	HHV (MJ kg ⁻¹)
1	6.7	150	10.0	65.0	27.2
2	3.3	170	5.0	64.6	26.4
3	10.0	170	5.0	68.0	26.7
4	3.3	170	15.0	60.8	27.4
5	10.0	170	15.0	61.3	29.0
6	6.7	200	1.6	87.7	23.6
7	12.3	200	10.0	61.5	31.1
8	6.7	200	10.0	62.0	29.2
9	6.7	200	10.0	61.1	29.1
10	6.7	200	10.0	62.0	29.2
11	6.7	200	10.0	61.9	28.9
12	1.1	200	10.0	49.8	29.1
13	6.7	200	18.4	47.9	32.2
14	3.3	230	5.0	49.6	31.2
15	10.0	230	5.0	62.2	28.3
16	3.3	230	15.0	27.6	32.9
17	10.0	230	15.0	35.4	34.8
18	6.7	250	10.0	29.4	34.6

2.3. DoE/RSM procedures

The DoE/RSM approach has proven to be a very useful tool to investigate the influence of several variables on a given magnitude (the output function) (Montgomery, 2011; Sabio et al., 2006). This technique allows the optimal processing conditions to be identified by taking into account the interactions between the different variables involved, unlike the case of classical step-by-step analyses. Moreover, fewer independent runs are required for this optimization.

A Central Composite Design (CCD) is useful in RSM to implement the DoE approach because it provides an even distribution of the experimental points. It involves the use of a two-level factorial design with 2^k points combined with $2k$ axial points and n center runs (test which were made at central location; 0,0,0), with k being the number of factors. With k factors, the total number of experiments, N , is:

$$N = 2^k + 2k + n \quad (1)$$

As noted above, the present work involved the analysis of the influence of three variables: temperature (T), residence time (t), and biomass/water ratio (R). Thus the number of factors was $k = 3$, and, according to Eq. (1) and taking $n = 4$, the total number of experiments to conduct was 18. The runs were made randomly in order to avoid hidden effects. A second-order model was used as the equation defining the target function (the output, Y). In this work, the model was applied considering two different output functions: SY and HHV.

$$Y = A_0 + A_1R + A_2T + A_3t + A_4RT + A_5Rt + A_6tT + A_7R^2 + A_8T^2 + A_9t^2 \quad (2)$$

Eq. (2) was fitted to the experimental results using IBM SPSS statistical software package, and the resulting equations were plotted using Wolfram Mathematica 8 software. In this way a collection of coefficients (A_0 – A_9) was obtained for each case (i.e., SY and HHV).

2.4. Analysis of hydrochars

The HHV of samples was determined using a bomb calorimeter (Parr) according to the manufacturer's technical specification (European Committee for Standardization, 2005). Elemental analyses for carbon, hydrogen, nitrogen, and oxygen were carried out with an elementary analyzer (Eurovector EA 3000), according to

the norm CEN/TS 15104 (for determining the content of C, H and N) and CEN/TS 15289 (for S) (CEN/TS 335 Biomass standards, 2004). The surface chemistry was studied by FTIR spectroscopy. FTIR spectra were recorded with a Perkin Elmer model Paragon 1000PC spectrophotometer, using the KBr disc method, with a resolution of 4 cm^{-1} and 100 scans. Finally the surface features of the hydrochars were examined by SEM imaging with a Hitachi S-3600N Microscope; SEM samples were prepared by depositing 50 mg of sample individually on Al studs, covered with conductive adhesive carbon tapes and then coating with Rd–Pd for 1 min to prevent charging during observations. Imaging was done in the high vacuum mode at an accelerating voltage of 20 kV, using secondary electrons.

3. Results and discussion

As it was detailed in Section 2.3, prior to experimentation, a DoE procedure was used in order to define the experimental conditions to test (operating temperature, residence time, and biomass/water ratio). Margins of 150 °C to 250 °C, 1.6 h to 18.4 h, and 1.6% (m/m) to 15% (m/m) were used for these three parameters, respectively, based on the results of previous experiments (Román et al., 2012). The values of SY and the corresponding HHVs obtained for each run are listed in Table 1. These results will be discussed in Sections 3.1 and 3.2, respectively.

The Levenberg–Marquardt algorithm was applied to fit the model to the experimental data, using the SPSS software package. The model fits well both SY and HHV data as the high values of R^2 indicate (0.9745 and 0.9433, respectively), thus endowing the further analysis in providing a true picture of the HTC process.

Moreover, in order to validate the model (both that of SY and HHV), additional random experimental tests were made and the results obtained were compared with those predicted by the model. The results have been collected in Table 2. From this table, it can be observed that the model predicts with high certainty the values of both parameters.

3.1. Effect of the variables on the hydrochar yield

Table 1 describes the experimental conditions of each run and collects the values of SY and HHV obtained in each case. From a simple observation of the results, one can infer that the experimental conditions had a major effect on SY, which ranged between 27.6% (5%–230 °C–150 h) and 87.7% (10%–200 °C–1.6 h). Previous works on the HTC of other lignocellulosic materials under similar experimental conditions are within these margins (Sevilla et al., 2011; Román et al., 2012; Álvarez-Murillo et al., 2015). The fit of the quadratic model of Eq. (2) to the experimental SY results yielded values for the coefficients (A_0 , ..., A_9), and thus allowed determining the influence of each variable, as well as their interactions. These coefficients and their normalized values are listed in Table 3.

A preliminary conclusion that can be drawn from the normalized coefficients listed in Table 3 is that increases in both the temperature and the residence time markedly reduce the SY. This seems to indicate that these two variables enhance the HTC reaction. The effect of the biomass/water ratio is less evident since, while the first-order coefficient (A_1) is positive, the second-order one (A_7) is negative. Likewise, the quadratic coefficients involving two different variables (A_4 – A_6) are in all cases different to zero, indicating that the change of one variable on the target function influences the effect of the others (otherwise, values close to zero are indicative of very scant interactions). From Table 3 it can be observed that there are important (negative) time-temperature and (positive) ratio-temperature interactions. In order to gain

Table 2
Experimental and theoretical values of SY and HHV for additional runs.

Sample	R (%)	Temperature (°C)	Time (h)	SY _{exp} (%)	HHV _{exp} (MJ kg ⁻¹)	SY _{theo} (%)	HHV _{theo} (MJ kg ⁻¹)
19	6.7	160	10	62.96	29.07	62.88	28.63
20	6.7	180	10	61.87	29.07	65.22	29.83
21	6.7	200	20	49.16	30.36	48.06	33.68
22	6.7	220	15	38.37	33.31	42.40	33.90

further insight into the processing variables' effect on SY, level curves were plotted (Fig. 1a–i) by fixing in turn each one of the variables to the following values:

- R: 3.3%, 6.7%, and 10%.
- T: 170 °C, 200 °C, and 230 °C.
- t: 5 h, 10 h, and 15 h.

Some extra graphic elements (arrows, points, lines, etc.) have been added to certain plots in order to facilitate their interpretation.

Fig. 1(a–c) shows the *t*–*T* level curves corresponding to fixed biomass/water ratios (*R* = 3.3%, 6.7%, and 10%, respectively). One

observes that the three plots present similar trends, and that, for a given *t*–*T* value, an increase in *R* only results in a slight increase in SY (this tendency is negligible for the most severe conditions). These two facts indicate that *R* plays only a secondary role in the SY, under these conditions. On the contrary, it is clear that both temperature and time have a significant influence on SY, whose values range widely (10–80%) for the experimental *t*–*T* conditions used. In general, the plot shows that, the higher the *T* and *t*, the lower the SY (see the fall gradient arrows in Fig. 1a–c). Also, there is a clear interaction between *T* and *t*, because the effect of one of these variables depends on the value of the other. For example, if short periods of time are considered (*t* < 5 h), one can see that *T*

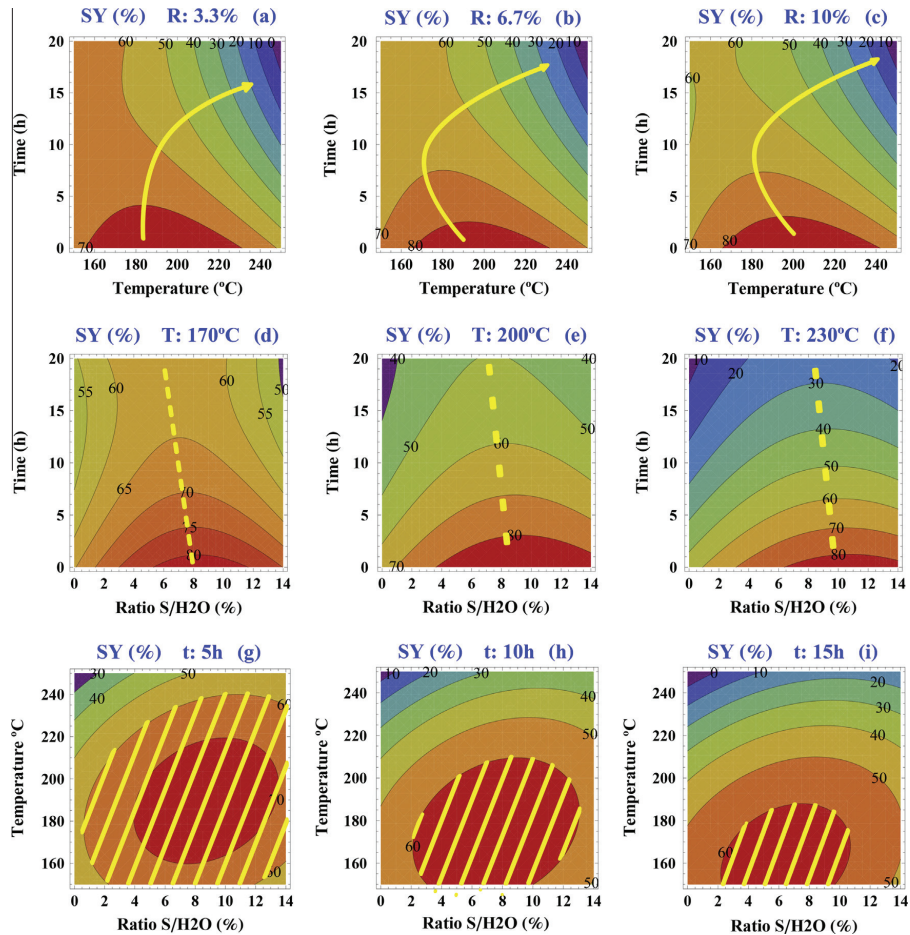


Fig. 1. SY level curves.

has a slight influence. Dissimilarly, the enhanced slope of the level curves for longer periods of time suggests the more predominant influence of T for longer treatments. The same effect can be found if we consider the influence of time at low and great temperatures.

Fig. 1d–f shows the t – R level curves corresponding to fixed temperatures ($T = 170$ °C, 200 °C, and 230 °C, respectively). Several interesting observations can be made concerning these plots. Firstly, they show a similar pattern, regardless of the temperature, confirming that: (i) in general, t plays a more important role than R in determining SY; (ii) for a given R value, an increase in t results in a lower SY; and (iii) there is certain symmetry depending on the value of R . With this symmetry, the effect of t on the HTC reaction depends on the value of R . Thus, if a low range of R is considered, for a given period of time, increasing R corresponds to a greater SY, but in the case of high values of R , for a given t , increasing R yields lower SY values. It is also interesting to notice that for certain intervals of SY values, R has a very scant influence on the SY; for example, for the experiments performed at 170 °C (Fig. 1d), the hydrochars made during a period of time of 15 h, show similar SY values in the range of R between 2% and 12%; that is to say, this variable does not affect significantly the process if it is changed in this range. Comparing the three plots of Fig. 1d–f, one observes that, as the temperature increases, SY decreases for any given t – R condition (confirming the predominant role of temperature in the HTC process), also, the symmetry axis shifts towards higher R values, and the dominance of t over R becomes more evident.

Finally, Fig. 1g–i shows the T – R level curves corresponding to fixed processing times ($t = 5$ h, 10 h, and 15 h, respectively). Their main features are the following. In all three plots, there is a central region of maximum SY. As t increases, the maximum falls and shifts towards lower T – R values, meaning in particular that t affects how T and R influence the HTC reaction. Thus, for example, at $t = 5$ h most of the experimental T – R conditions yield SY values greater than 60%, while at $t = 15$ h this value of SY is only attained for temperatures lower than 185 °C and R in the range 2–11%. Also, as t increases the effect of T predominates over that of R , and, for a given T – R value, SY is lower, confirming the importance of the effect of t .

In accordance with the above discussion, it is clear that the main processing variables affecting the SY of the HTC reactions are T and t , and that there exists an interaction between them. Nevertheless, although R plays a secondary role, it interacts with T and t .

Designing a scheme about HTC process is a very complex task in which a series of simultaneous reactions takes place. However, an approximate scheme can be drawn out, based on the findings made in the state of art concerning HTC of biomass up to date (a framework draft of the stages of HTC process drawn out from previous reports has been provided as Supplementary material, Fig. S1): Under mild temperature conditions (above 150 °C), the heterocyclic bonds of hemicelluloses start undergoing hydrolysis reactions in the presence of hydronium ions generated from water autoionization. Previous works report that under selected conditions, hemicelluloses can be almost quantitatively removed from biomass (Carrasco et al., 1994). This process leads to the generation of oligosaccharides as well as the splitting up of acetyl groups, which also ionize, so that more hydronium ions are produced. If HTC conditions are suitable, several depolymerization reactions will take place; for example, polysaccharides will lead to oligomers and monomers and their sugars (pentoses and hexoses) will be dehydrated to furfural and hydroxymethylfurfural, respectively.

Other biomass constituents (cellulose and lignin) can undergo similar reactions, although they are harder to degrade and require more severe conditions, in comparison to hemicellulose. Lignin decomposition will be further described in Section 3.3. These reactions are often simultaneous, adding more complexity to the whole

process (Carrasco and Roy, 1994). Further stages consider additional condensation reactions and recombination of secondary products in the bulk. It has been probed that the HTC pathway of lignocellulosic materials is affected by the presence of some components in the substrate such as tannins or ashes; moreover, the structure of the cell walls of the biomass can also limit the access of hydronium ions to ether bonds and thus impede the splitting up of acetyl groups, in the first stages of the process (Carrasco and Roy, 1994). The strong influence of T on the final SY of the HTC reaction is consistent with previous findings in the literature (Román et al., 2013; Heilmann et al., 2010; Mumme et al., 2011; Parshetti et al., 2013; Basso et al., 2015). This has usually been attributed to greater primary decomposition of biomass at high temperatures, or to secondary decomposition of the solid residue (Knežević et al., 2010).

On the other hand, the effect of residence time is not very clear. From our results it is inferred that the importance of this variable depends significantly on the temperature at which the test is made; for lower temperatures, the time period does not affect the solid yield, while at higher thermal levels, prolonged times exert a marked influence on it. In the literature there is no common consensus about the effect of residence time on HTC. It has been reported to be positive, negative, or null, depending on the precursor. For example, He et al. (2000) reported that longer treatment times increase the SY values due to solid residue formation by re-polymerization of heavy oils, which would be consistent with a greater prominence of the secondary contribution, as described by Knežević et al. (2010). In contrast, our previous work with different precursors found the influence of residence time to be negative or not significant (Román et al., 2012). Basso et al. (2015) found variable trends when hydrocarbonizing organic wastes; for example, at 220 °C, increasing HTC time from 1 to 3 h implied an augmentation of SY, while further treatment up to 8 h gave rise to a reduction on this parameter. As deduced from the variety of results, it is obvious that the prominence of these contributions depends on the experimental conditions and that is why the pieces of research found in the bibliography, all step by step analyses made under dissimilar conditions, offer so different results. Using DoE/RSM approach allows acquiring a wider view and to detect these features.

3.2. Effect of the variables on the HHV

An analysis of the results (Table 1) shows HHV to depend strongly on the processing variables, with the experimental values for HHV ranging from 23.6 (10%–200 °C–100 h) MJ kg^{−1} to 34.8 (15%–230 °C–15.0 h) MJ kg^{−1}. These two limiting values are similar to those of tomato peel (22 MJ kg^{−1}) and anthracite (34.7 MJ kg^{−1}). It is evident, therefore, that varying the experimental conditions allows one to modulate the energy density of the hydrochar over a broad range. The normalized linear coefficients (A1, ..., A3 in Table 3) show the strong influence of T and t on HHV. Also, the

Table 3

Values of the normalized coefficients of the quadratic model for solid yield and higher heating value.

Coefficients	Solid yield	Higher heating value	
A0	61.92	29.11	
R	A1	3.22	0.16
T	A2	−10.24	2.06
t	A3	−9.25	2.05
RT	A4	2.05	−0.62
Rt	A5	−0.94	1.00
Tt	A6	−4.79	0.86
R ²	A7	−2.79	0.28
T ²	A8	−5.78	0.57
t ²	A9	1.50	−0.49
R ²		0.9745	0.9433

existence of interactions between the processing conditions can be inferred from the values of the quadratic coefficients; in this case, unexpected results were found, reflecting the complexity of the process. For example, both T and R had a positive influence on the HHV; however, if we analyze the joint influence of both variables, we find a negative effect (see Table 3).

Fig. 2a–i are plots of the HHV level curves. While there are certain similarities with the SY curves, there are also some differences.

Fig. 2a–c shows that, unlike the SY case, there is a change in the pattern of the t – T level curves as R increases. Thus, for $R = 3.3\%$, the energy densification is low ($\text{HHV} < 28 \text{ MJ kg}^{-1}$) at temperatures below 180°C , while at higher temperatures both t and T strongly affect the HHV values, with T playing the main role. For $R = 10\%$, for residence times shorter than $\sim 10 \text{ h}$, HHV depends mainly on t . As t increases above that value, the effect of T becomes stronger.

Fig. 2d–f shows that, as T increases for a given t – R value, the HHV also increases, confirming the main role that temperature plays in the process. As T changes, the pattern of the curves also changes. Considering the directions of the gradients, one observes that, at low t values, the effect of this parameter predominates over

that of R , and then, as t increases, both parameters have a strong effect on HHV. As T increases from 170°C to 230°C , the predominance of the residence time (t) over the biomass/water ratio (R) also increases. An interesting conclusion that can be drawn from these plots is that the highest HHV values require high values not only of t , but also of R . This confirms the positive effect that the biomass/water ratio has on energy densification, despite SY results did not suggest an enhanced reactivity for higher R ratios.

In Fig. 2g–i, one observes that the pattern of the T – R level curves depends strongly on the residence time (t). Again, there is a clear interdependence of the effects of the processing variables. At $t = 5 \text{ h}$, the highest HHV values are reached at low R and high T , and, as the residence time increases, the positive effect of R on energy densification becomes clearer. For a given T value, as R increases so does HHV, with the effect being more evident at the lowest temperatures. For example, as one observes in Fig. 2i, for reaction conditions of 15 h and 180°C , the HHV values are 28, 30, and 32 MJ kg^{-1} for R values of 4%, 8%, and 12%, respectively. Comparing these results to those presented by other authors is not an easy task, since there are differences on the substrate

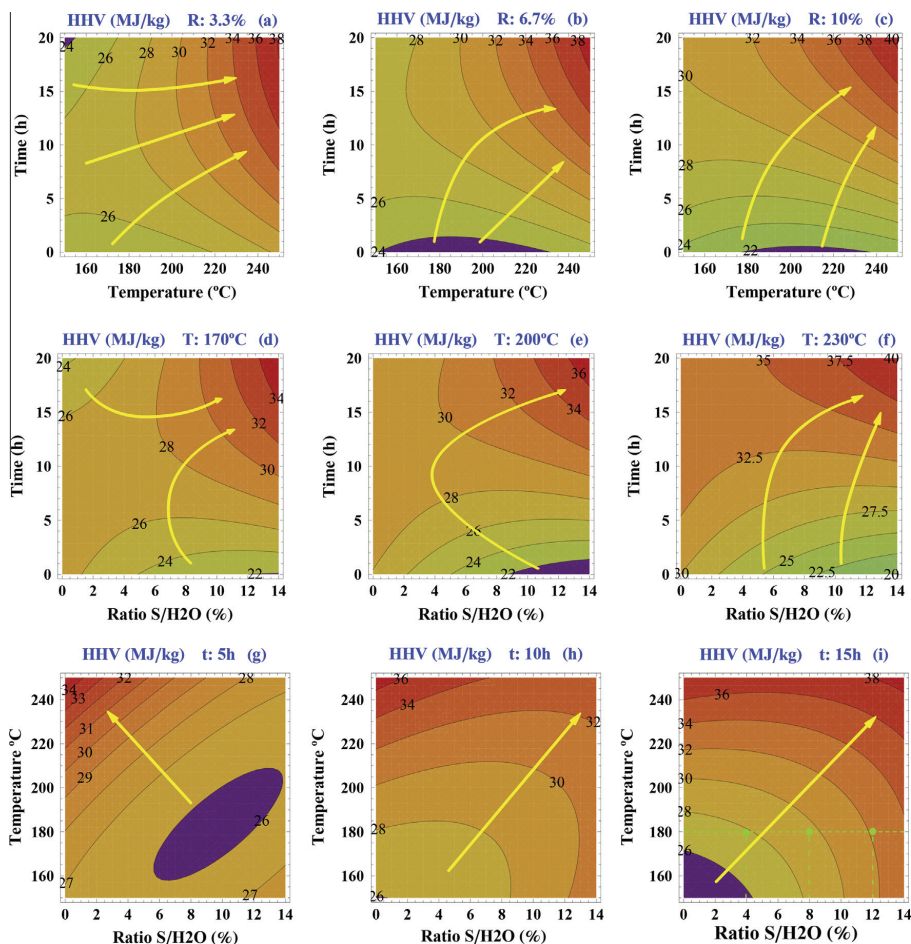


Fig. 2. HHV level curves.

composition and on the experimental conditions. However, some comments can be considered; for example, Basso et al. (2015) produced hydrochars from municipal solid waste and achieved lower carbon densifications, even for harsher conditions; for these authors, the highest values of HHV were in all cases lower than 20 MJ kg^{-1} . He et al. (2000) studied the HTC of swine manure and obtained solid products with a HHV in the range of the values obtained in the present work, although they worked at higher temperature conditions.

Finally, the dependence of HHV on SY has been analyzed. The experimental data given in Table 1 fit the following linear correlation:

$$\text{HHV} = -0.31846 \cdot \text{SY} + 39.815 \quad R^2 = 0.8197 \quad (3)$$

This is very interesting because it means that, in general, a greater energy densification corresponds to lower final SY, as was to be expected due to the release of volatile matter during the HTC process (Román et al., 2012). The relationship between the two magnitudes was studied deeply using the information provided by Figs. 1 and 2. In particular, a linear regression between HHV and SY was performed for each of the nine plots a–i to determine if the dependence of HHV on SY is affected by the processing variables (T , t and R). In order to carry out these regressions, 24 pairs of SY and HHV values were calculated in each of the nine a–i plots, taken from an evenly spaced X – Y grid (X – Y are: t – T for a–c plots, R – t for d–f plots, and R – T for g–i plots). Thus, for example, for analyzing the dependence of HHV on SY when $R = 3.3\%$, 24 values of SY and HHV were extracted from Figs. 1a and 2a, respectively, and then the linear regression among these data was carried out. The same procedure was used for analyzing the linear regression in other plots (b–i). These calculations allowed concluding that R was the only processing variable affecting the relationship between HHV and SY.

The correlation between SY and HHV for each run made at the different R values has been plotted in Fig. 3. From this Figure it is evident that there are good linear correlations between HHV and SY (the R^2 values show that these linear correlations explain most of the variance in HHV: specifically, 0.921%, 0.982%, and 0.937% for R equal to 3.3%, 6.7%, and 10%, respectively). Moreover, this relation depends on R , finding a steeper slope as R is increased, that is to say, as the biomass/water ratio increases (higher R values), the energy densification is more effective. This unexpected result

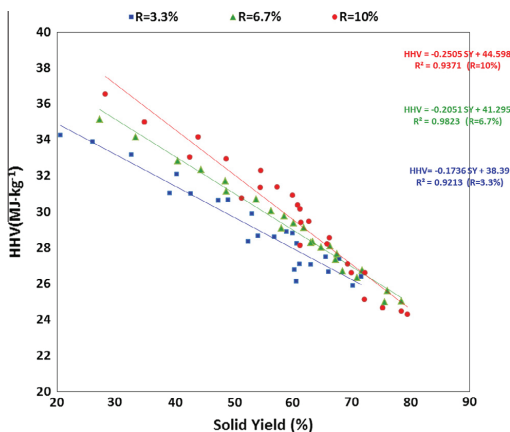


Fig. 3. Linear relationship between HHV and SY for the three values of the biomass/water ratio.

might be explained as being due to a catalytic effect of organic matter from the tomato peel presents in the subcritical water, such as organic acids. The higher the biomass/water ratio, the greater the concentration of this organic matter. An interesting practical implication of this positive effect of R is that the reactors should be operated with high loads of tomato peel, maximizing the hydrochar production.

The above analysis has shown that a DoE/RSM approach provides useful information about the effect of the processing variables on the HTC reaction, and thus can help comprehend this complex process. It can also be a useful tool in selecting the optimal processing conditions to produce hydrochars with certain desired characteristics. To illustrate this possibility, we shall consider in this subsection how the processing conditions can be selected to produce, for example, an hydrochar with an HHV of 30 MJ kg^{-1} from tomato peel while maintaining $t \leq 10 \text{ h}$. Given the positive effect of R , it is more interesting to work with high biomass loads, so that we shall present the results for a biomass/water ratio equal to 10%.

Fig. 4 shows the temperature–time SY level curves for $R = 10\%$ (from Fig. 1c). The experimental constraints (the $\text{HHV} = 30 \text{ MJ kg}^{-1}$ curve and the $t = 10 \text{ h}$ line) have been drawn onto the graph, so that the shadowed area represent all the pairs T – t that should satisfy this particular demand. In terms of cost and practicality, the optimal conditions will probably be those of the point of intersection (at 10 h and 209°C) where the allowed yield is highest (SY = 59.4%) at the lowest temperature.

3.3. Chemical characteristics of the hydrochar

The elemental composition of tomato peel and the resulting hydrochars are shown in Table 4. From these data, the molecular formula and the corresponding atomic H/C and O/C ratios were calculated. Since there is no simple relation between these atomic ratios and the processing variables, a second order Eq. (2) does not fit these parameters. In order to obtain information of the chemical processes taking place during hydrothermal carbonization of tomato peel, the Van Krevelen diagram was plotted (Fig. 5); this diagram allows for delineation of reaction pathways. From this Figure, it is evident that HTC promotes the decrease of both ratios, moving in some cases the biomass composition towards a more densified material, such as peat. However, it has to be pointed out that a number of tests conducted to materials could remain classified as biomass, because these ratios did not

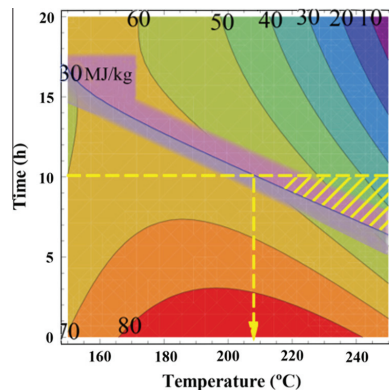


Fig. 4. Experimental conditions to produce a hydrochar of $\text{HHV} = 30 \text{ MJ kg}^{-1}$ from tomato peel ($R = 10\%$; $t \leq 10 \text{ h}$).

Table 4
Elemental analysis and H/C and O/C atomic ratios for tomato peel and hydrochars.

Sample	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O ^a (%)	Molecular ^b formula	H/C	O/C
Peel	1.41	52.03	7.35	0.09	39.12		1.69	0.56
1	0.77	57.75	8.20	0.14	33.14	N _{0.1} C _{4.8} H _{8.2} O _{2.1}	1.70	0.43
2	0.88	61.50	8.13	0.08	29.41	N _{0.1} C _{5.1} H _{8.1} O _{1.8}	1.59	0.36
3	0.68	54.45	7.57	0.09	37.21	C _{4.5} H _{7.6} O _{2.3}	1.67	0.51
4	0.72	58.05	7.52	0.09	33.63	N _{0.1} C _{4.8} H _{7.6} O _{2.1}	1.55	0.43
5	0.66	57.75	8.10	0.15	33.35	C _{4.8} H _{8.1} O _{2.1}	1.68	0.43
6	0.79	61.90	8.22	0.08	29.02	N _{0.1} C _{5.2} H _{8.2} O _{1.8}	1.59	0.35
7	0.78	61.87	7.88	0.58	28.90	N _{0.1} C _{5.2} H _{7.9} O _{1.8}	1.53	0.35
8	1.43	66.40	7.77	0.65	23.75	N _{0.1} C _{5.5} H _{7.8} O _{1.5}	1.40	0.27
9	2.00	62.15	7.63	0.58	27.64	N _{0.1} C _{5.2} H _{7.6} O _{1.7}	1.47	0.33
10	0.79	61.15	7.80	0.07	30.19	N _{0.1} C _{5.1} H _{7.8} O _{1.9}	1.53	0.37
11	1.08	61.30	7.81	0.56	29.26	N _{0.1} C _{5.1} H _{7.8} O _{1.8}	1.53	0.36
12	1.30	69.65	8.05	0.09	20.91	N _{0.1} C _{5.8} H _{8.1} O _{1.3}	1.39	0.23
13	0.76	58.85	7.55	0.55	32.29	N _{0.1} C _{4.9} H _{7.6} O _{2.0}	1.54	0.41
14	1.26	51.85	7.36	0.13	39.40	N _{0.1} C _{4.3} H _{7.4} O _{2.5}	1.70	0.57
15	0.70	57.90	7.90	0.05	33.45	N _{0.1} C _{4.8} H _{7.9} O _{2.1}	1.64	0.43
16	1.34	67.95	7.69	0.10	22.92	N _{0.1} C _{5.7} H _{7.0} O _{1.4}	1.36	0.25
17	0.58	59.40	8.08	0.10	31.84	C _{5.0} H _{8.1} O _{2.0}	1.63	0.40
18	0.72	66.20	7.20	0.05	25.83	N _{0.1} C _{5.5} H _{7.2} O _{1.6}	1.31	0.29

^a Balanced.

^b N and S are discarded due to their low value.

feature significant reductions. The decrease in carbon is consistent with the loss of this element in the form of volatile compounds as gasification reactions proceed.

On the other hand, a glance to the carbon proportion of the hydrochars prepared can help envisage the degree of carbonization attained during HTC. The carbon proportions (%) of the hydrochars obtained are in the range of other biomass based hydrochars found in the literature (Sevilla et al., 2011). Considering the solid yield, the percentage of carbon originally present in the raw material which is retained in the final solid product was calculated. This quantity was very variable ranging 27.6–87.7, which indicated that, especially under particular conditions, HTC might be regarded as a carbon sequestration technique.

With respect to the influence of experimental conditions on the carbon proportion of the solid product, clear trends are not easily deduced because different effects are overlapped. For example, Falcó et al. (2011) investigated by NMR (Nuclear Magnetic Resonance) the surface chemistry of biomass-made hydrochars and reported that if temperature is high enough, the use of long residence times allow the polyfuranic chains to react via intramolecular condensation, dehydration and decarboxylation

and a more condensed aromatic species is developed. In our case, although not very marked, this effect can be drawn out in the case of higher temperatures (see for instance samples 15 and 17, in Table 4). Regarding the effect of temperature, Heilmann et al. (2010) found a decreasing trend on the carbon fraction of microalgae based hydrochars as temperature increased. This can be associated with the loss of carbon bound onto the material surface, which is released as CO and CO₂ during the splitting up of some biomass constituents, such as uronic acid (Garrote et al., 1999).

Moreover, from Fig. 5 it can be observed the H/C and O/C values follow an almost linear pattern, which does not fit simple decarboxylation or dehydration processes. This effect could be explained considering the composition of the material, tomato peel, which is mainly composed of lignin (Mangut et al., 2006).

Lignin is primarily a three-dimensional polymer of 4-propenyl phenol, 4-propenyl-2-methoxy phenol, and 4-propenyl-2,5-dimethoxy phenol (Diebold and Bridgwater, 1997). Owing to its aromatic content, lignin has a higher thermal resistance than cellulose and hemicellulose. For instance, lignin degrades slowly during pyrolysis, making a major contribution to the char yield, as well as a greater release of aromatics, in comparison to cellulose (Soltes and Elder, 1981). Recently, Hu et al. (2014) have studied the effect of temperature on the structure evolution of a char from hydrothermal degradation of lignin, proposing a possible mechanism. According to this mechanism, at temperature lower than 280 °C, lignin is insufficiently reacted due to the relative higher bond dissociation energy of the bonds. This incompletely reacted lignin is the main component of the chars at this temperature which have abundant OH, CH₃ and CH₂ groups as well as carbonyl groups. The cleavage of some weak linkage bonds, such as β-O-4, will produce some monomeric radicals. From Van Krevelen diagram, the trend of H/C and O/C relations is consistent with the lost of lignin monomers. Specifically, the removal of 4-propenyl-2,5-dimethoxy phenol (syringyl) could explain the H/C and O/C relations observed during the hydrothermal carbonization of tomato peel (Fig. 5).

By FTIR is possible to follow the structural and chemical changes during hydrothermal carbonization. In this study, all the hydrochars showed very similar FTIR spectra no matter the SY reached. For the sake of brevity, only the FTIR spectra of selected samples (6, 11, and 13, with SY equal to 87.7%, 61.9%, and 47.9%, respectively) have been included in this work, and are plotted in Fig. 6. From this Figure, it can be observed that the three samples have almost the same spectrum, despite the difference in SY, which is very similar to that of different lignin samples presented in the

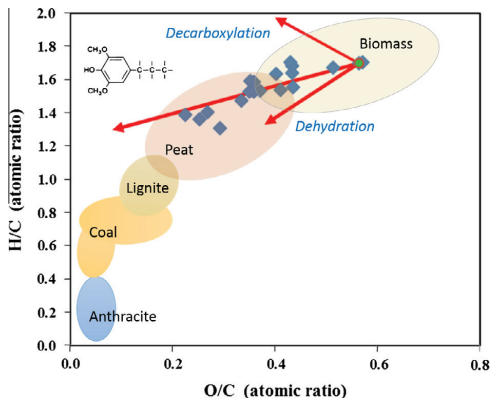


Fig. 5. Van Krevelen diagram for tomato peel and hydrochar samples.

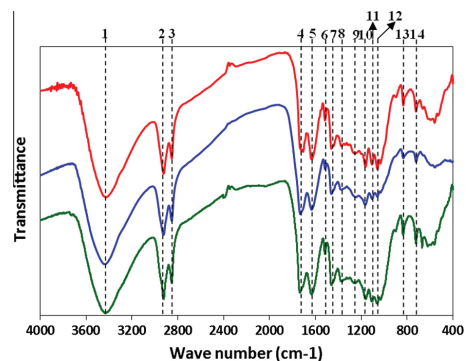


Fig. 6. FTIR spectra of the hydrochar products.

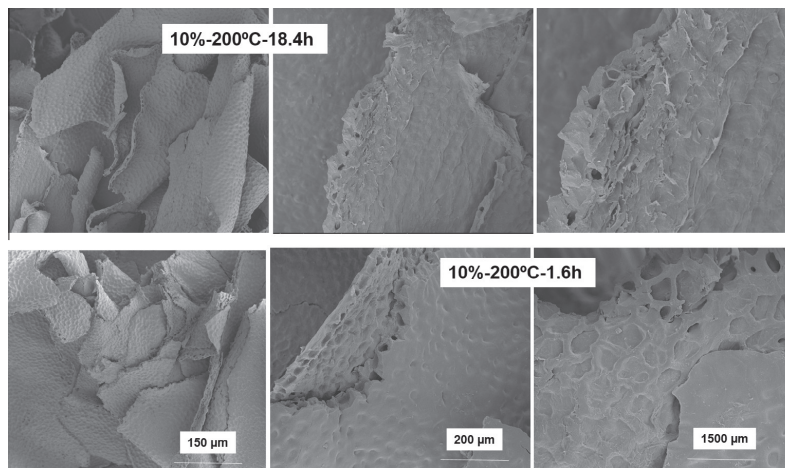


Fig. 7. SEM micrographs of the hydrochar products.

literature (Cotrim et al., 1999; Liu et al., 2008; Hu et al., 2014; Wang et al., 2014; Zhao et al., 2014). The corresponding peak assignments were made according to these previous works. The absorbance peak at 3438 cm^{-1} is due to the O–H stretching vibration and can be related to the water present in the sample. The peak at 2920 cm^{-1} indicates the C–H asymmetrical stretching vibration in methyl, methylene and methyne groups, while absorption at 2853 cm^{-1} could be assigned to the symmetrical stretching vibration of these groups. The bands at 1730 cm^{-1} and 1633 cm^{-1} are due to C=O stretching vibration of carbonyl groups unconjugated and conjugated with aromatic rings, respectively. The band at 1515 cm^{-1} corresponds to the C=C stretching of the aromatic rings, while C–H bending vibration in methyl groups can be assigned to the band of 1461 cm^{-1} . The appearance of the C–O stretching bands at 1372 cm^{-1} and 1247 cm^{-1} shows the existence of syringyl and guaiacyl groups in the three samples. The absorption at 1164 cm^{-1} and 1106 cm^{-1} originates from the C–H deformations in plane of guaiacyl and syringyl units. Finally, the bands at 833 cm^{-1} and 722 cm^{-1} can be assigned to the C–H out of plane bends in HC=CH groups. Thus, FTIR analysis indicates that the tomato peel chars obtained in our study mainly consisted of barely degraded lignin, which seems to confirm hypothesis of the monomer removal described in the H/C and O/C analysis.

Finally, the hydrochars were analyzed by SEM imaging, in order to follow the changes in their surface morphology during the process. It has to be highlighted that almost all samples exhibited a very similar surface appearance, in which the original structure scaffold is maintained, in agreement with previous works with other biomass materials such as rye straw fibers (Falcó et al., 2011) and orange peel (Fernandez et al., 2015). Only when the experimental conditions were significantly changed, some features on the HCs morphology were observed. As an example, SEM micrographs of selected samples at various magnifications ($10\%–200\text{ °C}–1.6\text{ h}$ and $10\%–200\text{ °C}–18.4\text{ h}$) have been included in Fig. 7. From this figure it is noticeable that the HCs keep the original cellular structure of the parent material; hexagonal cell walls can be found in the layers of tomato peel. Moreover, despite both samples show these features, a detailed inspection allows inferring that using a longer treatment causes a perceptible wearing of the material.

Up to this point several aspects concerning the differences between traditional pyrolysis and hydrocarbonization can be

made. On the one hand, regarding the final qualities of the chars, it can be concluded that under particular experimental conditions (especially if high HTC temperatures are used), both products have similar carbon content (González et al., 2009). In general, the porosity development is scant for both materials, although pyrolysis can remove in a greater extent the carbon disorganized matter due to high temperatures, and this in some cases can provide microporous adsorbents (which is not usual for hydrochars). Another interesting issue is related to their surface chemistry; while hydrochars have abundant oxygen functionalities, these groups have been removed in the case of chars from pyrolysis (Román et al., 2013). Concerning the procedure, stabilising comparisons is a difficult task, due to the great differences between both processes. In general, pyrolysis requires more sophisticated equipment and in addition inert pure gases have to be used; moreover, undesirable tars are formed during the process leading to corrosion and degradation of the reactor compounds. HTC only needs water and separation of the phases is easy. Also, solid yields are greater for HTC processes.

Finally, as it has been previously stated, energy, environmental and economic costs are favorable for HTC, although a proper comparative study between both techniques should be made in future works.

4. Conclusions

We have described a study of the hydrothermal carbonization of tomato peel residue from industrial tomato processing, examining the influence of temperature, residence time, and biomass/water ratio. A Central Composite Design method was implemented to define the number and the conditions of the experiments to perform. The resulting experimental data were fitted by a 2nd-order model, allowing the behavior of the process to be simulated with accuracy.

The following conclusions can be drawn from the results of the study:

1. The application of the DoE/RSM approach to HTC processing of tomato peel allowed the construction of models describing SY and HHV as functions of the processing variables (temperature, residence time, and biomass/water ratio). The good fit to the

- experimental data endows these models with validity to forecast the behavior of the process for given experimental conditions. The application of this methodological approach allowed the identification of many interactions among the variables, and thus showed how complex the HTC process is. This interpretation would not have been possible using the classical 'one variable at a time' methods. This approach could be a very useful tool for selecting the optimal processing conditions to produce hydrochars with certain desired characteristics.
- Temperature, T , was undoubtedly the main processing variable affecting the SY of the HTC reaction, followed by the residence time, t , both causing decreases in SY as they themselves increased. There was an interaction between T and t , which means that the effects of these two variables cannot be analyzed separately. Moreover, although the biomass/water ratio, R , was observed to play a secondary role, it showed interactions with T and t that influenced the effect of the latter two variables.
 - Regarding energy densification, there was a strong dependence of HHV on the processing variables, with its experimental values ranging from 23.6 MJ kg⁻¹ to 34.8 MJ kg⁻¹. Although residence time and, above all, temperature were the most influential processing variables in this regard, there were important interactions found among all three variables. In general, greater values of temperature or time enhanced the final HHV, and the biomass/water ratio affected how intense that influence was.
 - There was a linear relationship between HHV and SY which clearly depended on the value of R . As R increased, the elimination of solids resulted in more effective energy densification. An interesting practical implication of this is that the reactors should be operated with high tomato peel loads, thus also maximizing hydrochar production.
 - The chemical characteristics of the hydrochars were studied in terms of their elemental composition. From Krevlen diagram, which was built from H/C and O/C ratios, it was possible to relate the HTC process to the decomposition products of lignin, in the form of monomeric radicals. Further analysis of the surface functionalities of the hydrochars by FTIR confirmed this effect.
 - The surface morphology of the HCs maintains the original scaffold and did not show remarkable differences as a consequence of the change of the experimental conditions used. A slight erosion of the tomato peel layers for increased HTC times can be mentioned.

In future studies, we shall examine specifically the influence of the HTC process kinetics, which should contribute to getting further knowledge on the reaction mechanisms.

Acknowledgements

The authors are grateful to "Supporting action plans for Groups registered in the Catalogue of Research Groups of Government of Extremadura", GR10159, and also to the "Ministerio de Economía y Competitividad", from Spain, for financial help through Project CTM2014-55998-R.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.016>.

References

Álvarez-Murillo, A., Román, S., Ledesma, B., Sabio, E., 2015. Study of variables in energy densification of olive stone by hydrothermal carbonization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. (in press).

- Basso, D., Weiss-Hortala, E., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., Fiori, L., 2015. Hydrothermal carbonization of off-specification compost: a byproduct of the organic municipal solid waste treatment. *Bioresour. Technol.* 182, 217–224.
- Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R.V., Chappell, M.A., Bae, S., 2011. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5696–5703.
- Carrasco, F., Roy, C., 1994. Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. *Wood Sci. Technol.* 26, 189–208.
- Carrasco, J.E., Sáiz, M.C., Navarro, A., Soriano, P., Sáez, F., Martínez, J.M., 1994. Effects of dilute acid and steam explosion pretreatments on the cellulose structure and kinetics of cellulose fraction hydrolysis by dilute acids in lignocellulosic materials. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 45–46, 23–34.
- Catallo, J.W., Shupe, T.F., Eberhardt, T.L., 2008. Hydrothermal processing of biomass from invasive aquatic plants. *Biomass Bioenergy* 32, 140–145.
- CEN/TS 335 Biomass standards, 2004. Technical Specifications CEN/TS-Solid Biofuels.
- Cotrim, A.R., Ferraz, A., Goncalves, A.R., Silva, F.T., Bruns, R.E., 1999. Identifying the origin of lignins and monitoring their structural changes by means of FTIR-PCA and -SIMCA. *Bioresour. Technol.* 68, 29–34.
- Diebold, J.P., Bridgwater, A.V., 1997. Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels. In: Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B. (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackie Academic & Professional, pp. 5–27.
- European Committee for Standardization, 2005. Technical Specification CEN/TS 14918: 2005. Solid biofuels—method for the determination of calorific value.
- Falcó, C., Baccile, N., Titirici, M.M., 2011. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chem.* 13, 3273–3281.
- Fernandez, M.E., Ledesma, B., Román, S., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., 2015. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresour. Technol.* 183 (221–228), 13.
- García, A., González Alriols, M., Labidi, J., 2012. Evaluation of the effect of ultrasound on organosolv black liquor from olive tree pruning residues. *Bioresour. Technol.* 108, 151–160.
- Garrote, G., Domínguez, H., Parajó, J.C., 1999. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz als Roh-und Werkstoff* 57 (3), 191–202.
- González, J.F., Román, S., Encinar, J.M., Martínez, G., 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *J. Anal. Appl. Pyroly.* 85, 134–141.
- Hao, W., Björjman, E., Lilliestrale, M., Hedin, N., 2013. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂. *Appl. Energy* 112, 526–532.
- He, B.J., Zhang, Y., Funk, T.L., Riskowski, G.L., Yin, Y., 2000. Trans. Preliminary characterization of rawoil products from the thermochemical conversion of swine manure. *ASABE* 43, 1827–1833.
- He, C., Apostolos, G., Jing-Yuan, W., 2013. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Appl. Energy* 111, 257–266.
- Heilmann, S.M., Davis, H.T., Jader, L.R., Lefebvre, P.A., Sadowsky, M.J., Schendel, F.J., von Keitz, M.G., Valentas, K.J., 2010. Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass Bioenergy* 34, 875–882.
- Hu, J., Shen, D., Wu, S., Zhang, H., Xiao, R., 2014. Effect of temperature on structure evolution in char from hydrothermal degradation of lignin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 106, 118–124.
- Knežević, D., van Swaaij, W., Kersten, S., 2010. Hydrothermal conversion of biomass. II. Conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 104–112.
- Kruse, A., Baris, D., Troger, N., Wiecek, P., 2013. Scale-up in hydrothermal carbonization. In: Titirici, M.M. (Ed.), *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*. John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom, pp. 53–363.
- Liu, Q., Wang, S., Zheng, Y., Luo, Z., Cen, K., 2008. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 170–177.
- Mangut, V., Sabio, E., González, J.F., Ramiro, A., González-García, C.M., Román, S., Al-Kassir, A., 2006. Thermogravimetric study of the pyrolysis of biomass residues from tomato processing industry. *Fuel Process. Technol.* 87, 109–115.
- Miranda, M.T., Arranz, J.I., Román, S., Rojas, S., Montero, I., López, M., Cruz, J.A., 2011. Characterization of grape pomace and pyrenean oak pellets. *Fuel Process. Technol.* 92, 278–283.
- Montgomery, D.C., 2011. *Design and Analysis of Experiments*, 5th ed. John Wiley and Sons, New York.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., Kern, J., 2011. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresour. Technol.* 102, 9255–9260.
- Parshetti, G.K., Liu, Z., Jain, A., Srinivasan, M.P., Balasubramanian, R., 2013. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. *Fuel* 111, 201–210.
- Román, S., Nabais, J.M.V., Laginhas, C., Ledesma, B., González, J.F., 2012. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Process. Technol.* 103, 78–83.
- Román, S., Valente Nabais, J.M., Ledesma, B., González, J.F., Laginhas, C., Titirici, M.M., 2013. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous Mesoporous Mater.* 165, 127–133.
- Sabio, E., Zamora, F., Gañán, J., González-García, C.M., González, J.F., 2006. Adsorption of p-nitrophenol on activated carbon fixed-bed. *Water Res.* 40, 3053–3060.

- Sevilla, M., Maciá-Agulló, J.A., Fuertes, A.B., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass Bioenergy* 35 (7), 3152–3159.
- Soltes, E.J., Elder, T.J., 1981. Pyrolysis. In: Goldstein, I.S. (Ed.), *Organic Chemicals from Biomass*. CRC Press.
- Song, H., Starfelt, F., Daianova, L., Yan, J., 2012. Influence of drying process on the biomass-based polygeneration system of bioethanol, power and heat. *Appl. Energy* 90, 32–37.
- Tan, H., Wang, S., 2009. Experimental study of the effect of acid-washing pretreatment on biomass pyrolysis. *J. Fuel Chem. Technol.* 37, 668–672.
- Tomato news. Tomato processing industry, 2014. <<http://www.tomatonews.com/resources.html>>.
- Van der Stelt, M.J.C., Gerhauser, H., Kiel, V., Ptasiński, K.J., 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. *Biomass Bioenergy* 35, 3748–3762.
- Wang, S., Lin, H., Ru, B., Sun, W., Wang, Y., Luo, Z., 2014. Comparison of the pyrolysis behavior of pyrolytic lignin and milledwood lignin by using TG–FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 108, 78–85.
- Zhao, J., Xiuwen, W., Hu, J., Liu, Q., Shen, D., Xiao, R., 2014. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Polym. Degrad. Stab.* 108, 133–138.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaap

Study of variables in energy densification of olive stone by hydrothermal carbonization[☆]

A. Álvarez-Murillo*, S. Román, B. Ledesma, E. Sabio

Departamento de Física Aplicada, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Extremadura. Avda. Elvas s/n, Badajoz 06006, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 July 2014

Received in revised form 12 January 2015

Accepted 31 January 2015

Available online 4 February 2015

Keywords:

Biofuel

Hydrothermal carbonization

Olive stone

Surface response methods

ABSTRACT

The influence of the variables biomass/water ratio (1.1–12.3%), temperature (150–250 °C) and residence time (3.2–36.8 h) on the hydrothermal carbonization of olive stone has been studied. The implementation of a design of experiments – response surface methodology approach allowed the process to be optimized in terms of reactivity (solid yield) and energy densification (increase in higher heating value), and the importance of each variable in the process to be identified. Solid yield ranged between 30.95% and 55.75% and HHV from 22.2 to 29.59 MJ kg⁻¹. Interactions between the different variables involved were investigated to provide more precise control of the overall process so as to satisfy any given energy densification requirement of the final hydrochar.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

There is an increasing awareness on the unsuitability of current energy consumption scheme, based mainly on the use of fossil fuels. Emissions coming from fossil fuels combustion lead to problems such as global warming, climate change and environmental pollution. Also, fossil fuel reserves are rapidly depleting, while energy consumption is dramatically increasing. As a result, the necessity of renewable and clean energy resources to replace fossil fuels is widely recognized.

Within this frame, there is a growing interest in the development of alternative sources for clean renewable energy production sources such as biomass. Besides, in general terms, biomass does not contribute to global warming since it recycles carbon dioxide from the atmosphere.

The olive oil sector has a significant role in the economy of the European Union (EU). In particular, the EU is the largest world olive oil producer, contributing with 80% of world production, and con-

sumer, 70% of it. EU average production of olive oil in recent seasons was 2.2 million tonnes, of which about 62% corresponded to Spain, making it by far the first community producer [1]. Olive industry presents a high potential for solid biofuel production because of the residues generated from olive groves and those by olive oil industries. Olive stone is one of the most important residues generated in this sector and could be an interesting renewable energy source. According to González et al. [2] this residue is constituted by cellulose (30.8%), hemicellulose (17.1%) and lignine (32.6%). This lignocellulosic material is mainly used as solid biofuel to thermal power generation [3].

Several forms of pre-treatment can be considered in order to improve the physicochemical characteristics of lignocellulosic biomass for its subsequent combustion. These include drying [4], pelleting [5], ultrasonication [6], washing with chemicals [7], torrefaction [8], etc. In this context, it is interesting to remark that hydrothermal carbonization (HTC) of biomass has gained great relevance during the last few years due to its simplicity and low cost [4,9]. HTC involves heating biomass in water under autogenous conditions, in some cases in the presence of chemicals, to enhance energy densification by yielding a carbonaceous fraction called hydrochar (HC), which is more stable and has higher C content than the raw matter. Previous works in this line have examined the use of biomass materials such as grass cuttings [10], algae [11], maize [12], invasive aquatic plants [13], and sewage sludge [14]. To the best of the authors' knowledge, no study has considered HTC of the olive stones yet.

Given this context, the objective of the present work was to provide added value to olive stone, a sub-product of the olive

Abbreviations: R, biomass/water ratio; R-t, biomass/water ratio–residence time; R-T, biomass/water ratio–temperature; CCD, central composite design; DoE/RSM, design of experiments/response surface methodology; HHV, higher heating value; HTC, hydrothermal carbonization; t, residence time; t-R, residence time–biomass/water ratio; SY, solid yield; SPSS, statistical software package; T, temperature; T-R, temperature–biomass/water ratio; T-t, temperature–residence time.

[☆] Selected Paper from Pyrolysis 2014, Birmingham, U.K. 19–23 May 2014.

* Corresponding author. Tel.: +34 924289600; fax: +34 924289601.

E-mail address: andalvarez@unex.es (A. Álvarez-Murillo).

oil industry, potentially suitable as a hydrochar precursor. In particular, an HTC process was tested, studying the influence of three processing variables: temperature, residence time, and biomass/water ratio. To gain deeper insight into the HTC process and a more realistic interpretation of the results, a DoE/RSM (design of experiments/response surface methodology) approach was used. This is a particularly useful strategy for investigating interactions between variables, which would be hard to verify by a classical 'one variable at a time' approach.

2. Experiments

2.1. Materials

The raw material was olive stone, produced in a company located in Valdeporres (Extremadura, Spain), producing mainly olive oil. After the olive oil extraction, and like a by-product, the olive stone mixed with the olive pulp appears. The olive stone used, was separated from the pulp, and it was grounded and sieved to a particle size of 0.4–2.0 mm. Then, the sample was dried overnight at 100 °C and stored in a closed flask placed in a desiccator until further analysis.

2.2. HTC processes and hydrochar characterization

The HTC processes were performed in a stainless steel autoclave (Berghof, Germany). In a 0.2 L teflon vessel (unstirred), an appropriate amount of sample (5–18.4 g) and 150 mL of deionised water at room temperature were added, in order to obtain the targeted biomass/water ratio, R (1.1–12.3%). Then, the teflon vessel was sealed and placed into the autoclave and the system remained overnight at room temperature. Thereafter, the system was heated up in an electric furnace at selected temperatures (150–250 °C), during a chosen processing time (3.2–36.8 h). When the reaction time was reached, the autoclave was removed from the oven and subsequently placed in a cold-water bath and allowed to cool down up to room temperature. After cooling, solid was separated from liquid by vacuum filtration and subsequently dried at 80 °C to remove residual moisture. The dried hydrochar was stored in closed flasks placed into a desiccator until further analysis. The experiments were carried out under autogeneous pressure in an autoclave without possibility of measuring interior conditions, but according to our studies the pressure inside the vessel corresponds with that of the water at saturated conditions.

The hydrochars were characterized in terms of their solid yield, higher heating value (HHV, MJ kg⁻¹ dry basis), which was determined experimentally by a bomb calorimeter (Parr) [15]. Elemental analysis for carbon, hydrogen, nitrogen, and oxygen were carried out with an elementary analyzer (Eurovector EA 3000), according to the norm CEN/TS 15104 (for determining the content of C, H and N) and CEN/TS 15289 (for S) (CEN/TS 335 Biomass standards, 2004). The surface chemistry was studied by FTIR spectroscopy. FTIR spectra were recorded with a PerkinElmer model Paragon 1000PC spectrophotometer, using the KBr disc method, with a resolution of 4 cm⁻¹ and 100 scans.

2.3. DoE/RSM procedures

The DoE/RSM approach has proven to be a very useful tool to investigate the influence of several variables on a given magnitude (the output function) [16,17]. This technique allows the optimal processing conditions to be identified by taking into account the interactions between the different variables involved, unlike the case of classical step-by-step analyses. Moreover, fewer independent runs are required for this optimization.

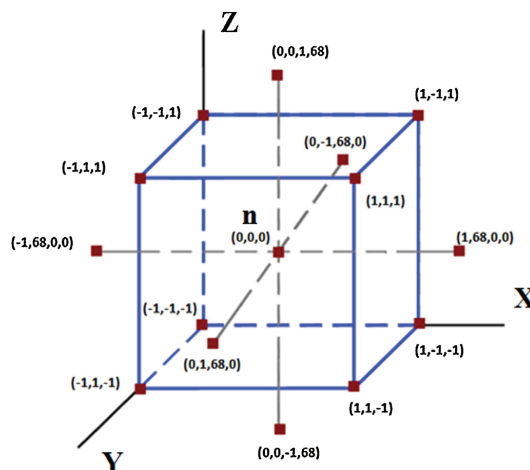


Fig. 1. Representation of the CCD points for 3 factors.

A central composite design (CCD) is useful in RSM to implement the DoE approach because it provides an even distribution of the experimental points. It involves the use of a two-level factorial design with 2^k points combined with $2k$ axial points and n centre runs, with k being the number of factors. With k factors, the total number of experiments, N , is:

$$N = 2^k + 2k + n \quad (1)$$

The plot of the CCD for 3 factors is presented in Fig. 1. It can be observed that this experimental design gives a spherical distribution. This homogeneous distribution facilitates the further statistical analysis.

As noted above, the present work involved the analysis of the influence of three variables: temperature (T), residence time (t), and biomass/water ratio (R). Thus the number of factors was $k=3$, and, according to Eq. (1) and taking $n=4$, the total number of experiments to conduct was 18. The runs were made randomly in order to avoid hidden effects. A second-order model was used as the equation defining the target function (the response, Y):

$$Y = A_0 + A_1R + A_2T + A_3t + A_4RT + A_5Rt + A_6Tt + A_7R^2 + A_8T^2 + A_9t^2 \quad (2)$$

Eq. (2) was fitted to the experimental results using IBM SPSS statistical software package, and the resulting equations were plotted using Wolfram Mathematica 8 software.

3. Results and discussion

As was detailed in Section 2.3, prior to experimentation, a CCD was used in order to define the experimental conditions to test (operating temperature, residence time, and biomass/water ratio). Based on the results of previous experiments [18], the ranges used for these three parameters were 150–250 °C, 3.2–36.8 h, and 1.1–12.3%, respectively. The values of SY and the corresponding HHVs obtained for each run are listed in Table 1. These results will be discussed in Sections 3.1 and 3.2, respectively.

The Levenberg–Marquardt algorithm was applied to fit the model to the experimental data, using the SPSS software package. The model fits well both SY and HHV data as the high values of R^2 indicate (0.8468 and 0.9031, respectively), thus endorsing the further analysis carried out with validity in providing a true picture of the HTC process.

Table 1
SY and HHV obtained values for the different samples of the HC, with different ratio, temperature and residence time.

Sample	R (%)	Temperature (°C)	Time (h)	SY (%)	HHV (MJ kg ⁻¹)
1	3.33	170	10	49.47	22.20
2	10.00	170	10	55.49	22.88
3	3.33	230	10	33.21	28.43
4	3.33	170	30	50.62	23.34
5	10.00	230	10	43.22	28.21
6	10.00	170	30	44.30	23.35
7	3.33	230	30	30.98	28.71
8	10.00	230	30	46.82	29.59
9	1.06	200	20	34.68	23.75
10	6.67	150	20	57.75	22.18
11	6.67	200	3.2	63.35	21.44
12	12.27	200	20	47.43	25.65
13	6.67	250	20	39.75	30.83
14	6.67	200	36.8	42.19	28.37
15	6.67	200	20	42.28	26.11
16	6.67	200	20	45.52	24.90
17	6.67	200	20	42.57	27.15
18	6.67	200	20	43.46	26.83

The values of the normalized coefficients (A0–A9) fitting the target function (Y, Eq. (2)), in accordance with the defined model are presented in Table 2.

From this Table the relevance of each variable, as well as their synergies, can be drawn out, as it is described subsequently.

3.1. Effect of the variables on the hydrochar yield

From a simple observation of the results presented in Table 1, one can infer that the experimental conditions had a major effect on SY, which ranged between 30.98% and 55.75%.

On the other hand, a preliminary conclusion that can be drawn from the linear normalized coefficients listed in Table 2 (A1–A3) is that increasing both the temperature and the residence time reduce the SY, while a greater R results in higher SY. However, the existence of interactions terms (A4–A6) and quadratic terms (A7–A9) of different sign make difficult to extract a simple conclusion on the effect of each variable. A similar influence of temperature on solids recovery has also been reported in the literature when carbonizing feedstocks such as cellulose, glucose and wood. Lu et al. [19] studied the hydrothermal carbonation of cellulose and suggested that the observed initial decrease in solids recovered results from a combination of initial feedstock solubilization and component partitioning to the gas and liquid-phases, increasing the solid loss with temperature and time. Falco et al. [20] presented two important conclusions from looking at the effect of temperature on the yield in the case of hydrothermally treated glucose: (1) the minimum temperature for the hydrothermal carbon formation from glucose is 160 °C, below which no measurable quantity of char can be recovered; (2) the maximum yield is achieved at 200 °C (T range: 120 °C–280 °C), after which it starts to gradually decline. According

Table 2
Normalized coefficients A0–A9, R² and standard error (SE) values obtained in the function solid yield and high heating value.

Coefficients		Solid yield	Standard error solid yield	Higher heating value	Standard error higher heating value
	A0	43.634	2.359	26.223	0.664
R	A1	3.442	1.279	0.333	0.360
T	A2	-5.562	1.279	2.790	0.360
t	A3	-3.241	1.279	1.093	0.360
RT	A4	3.269	1.671	-0.003	0.471
Rt	A5	-0.814	1.671	0.055	0.471
Tt	A6	1.426	1.671	0.005	0.471
R ²	A7	-1.616	1.331	-0.442	0.375
T ²	A8	1.110	1.331	0.235	0.375
t ²	A9	2.535	1.331	-0.371	0.375
R ²		0.8468		0.9031	

to the authors, an explanation for this downward trend is that the increase in temperature favors gasification reactions.

In order to gain further insight into the processing variables effect on SY, level curves were plotted (Fig. 2a–i) by fixing in turn each one of the variables to the following values:

R: 3.33%, 6.67%, and 10%

T: 170 °C, 200 °C, and 230 °C

t: 10 h, 20 h, and 30 h.

The nine plots in Fig. 2a–i are the corresponding cutting planes of the spherical domain described by Eq. (2) in the R–T–t space. Thus, an analysis of these nine 2D figures will help to understand the behavior of SY in the 3D domain. Some extra graphic elements (arrows, points, lines, etc.) have been added to certain plots in order to facilitate their interpretation.

Fig. 2a–c shows the T–t level curves corresponding to fixed biomass/water ratios (R = 3.33%, 6.67%, and 10%, respectively). One observes that, in general, for a given T–t condition, an increase in R results in a slight increase in SY. Moreover, in general, the plots show that, the higher the T and t, the lower the SY. However, a more detailed inspection of the level curves reveals that the three plots present different trends. Thus, while at R = 3.33% there is a clear prevalence of the T effect, as R increases the influence of t rises, being t and T effects similar at R = 15%. These facts indicate that although T and t play the main role in the SY, R effect could not be neglected because it affects not only the SY value but also the prominence of T and t as major influencing factor.

Fig. 2d–f shows the R–t level curves corresponding to fixed temperatures (T = 170 °C, 200 °C, and 230 °C, respectively). Several interesting observations can be made concerning these plots. Firstly, for a given t–R condition, an increase in T results in an important decrease in SY. For example, at T = 170 °C most of the R–t conditions give rise to SY values higher than 50% while at T = 230 °C, SY ≥ 50% values are only obtained at short times (<10 h) and high R (>6). On the other hand, as the temperature rises there is a change in the R–t level curve pattern. The importance of t as a controlling factor is only slightly conditioned by T, in the domain studied; at T = 170 °C the effect of t predominates while at 230 °C R also plays a main role. The R–t level curve shows an intermediate pattern at T = 200 °C.

Finally, Fig. 2g–i shows the R–T level curves corresponding to fixed processing times (t = 10 h, 20 h, and 30 h, respectively). Their main features are the following. For a given R–T condition, an increase in t results in a decrease in SY. At short time (t = 10 h) a large number of R–T conditions result in SY ≥ 50% while at 20 h and 30 h SY higher than 50% are obtained only at T lower than 170 °C and 160 °C, respectively. Once again, the interactive effects of variables are evidenced; the extent of controlling role of temperature is conditioned by the residence time.

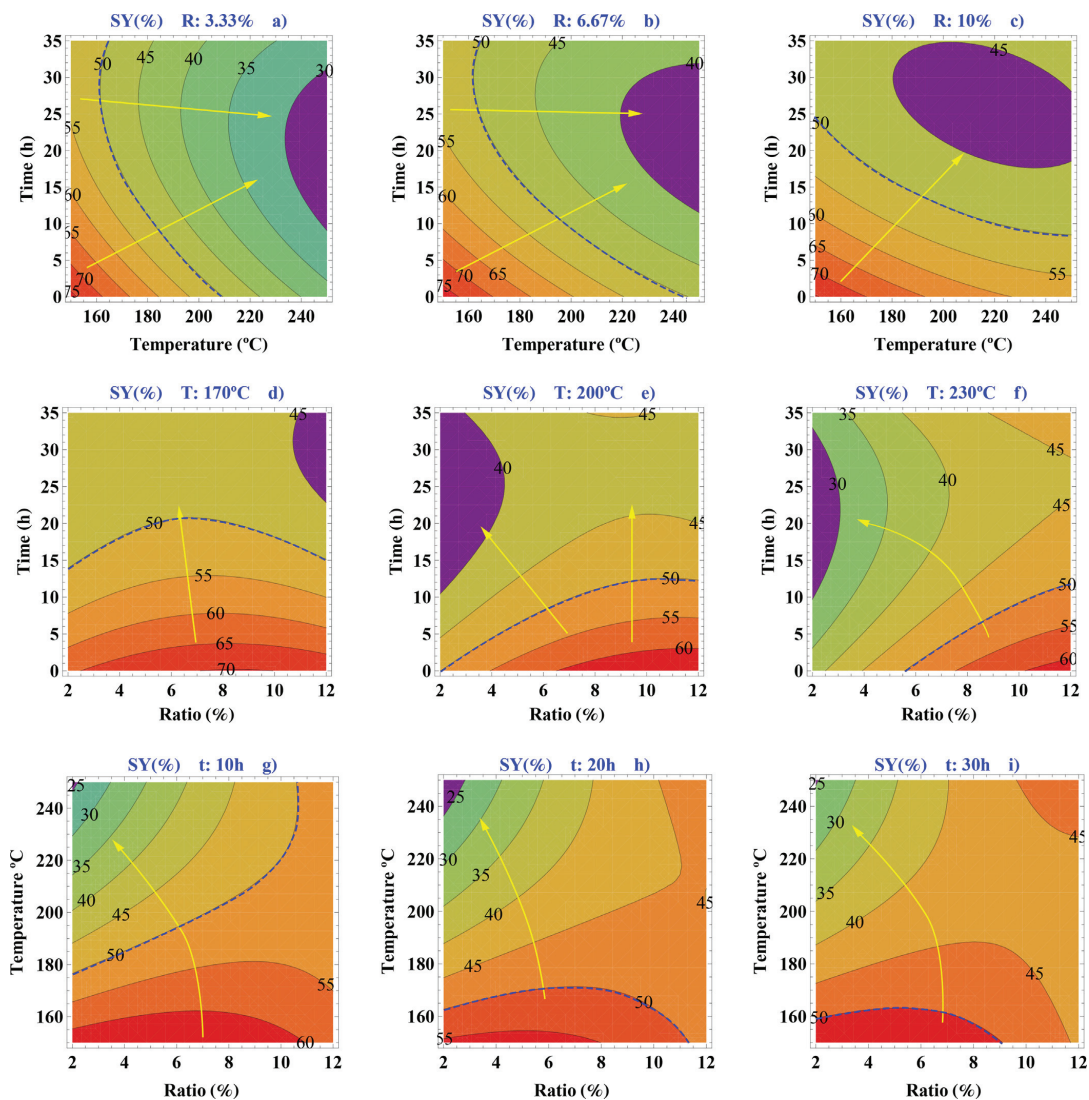


Fig. 2. Solid yield of the HC. (a–c): $R = 3.33 - 6.67 - 10\%$. (d–f): $T = 170 - 200 - 230^\circ\text{C}$. (g–i): $t = 10 - 20 - 30\text{h}$.

The results show that, in a general view, higher T and t reduces SY while higher R results in slightly higher SY values. However, the detailed effect of the processing variables are rather complex because there is a clear interaction between the three variables and, consequently, the effect of one of these variables depends on the value of the others.

The strong influence of T on the final SY of the HTC reaction is consistent with previous findings in the literature [9,11,12,21]. This has usually been attributed to greater primary decomposition of biomass at high temperatures, or to secondary decomposition of the solid residue. However, there is no such clarity about the effect of residence time. This can be positive, negative, or null,

Table 3
Elemental analysis and H/C and O/C atomic ratios for selected hydrochars (samples 10, 13 and 15).

Sample	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O ^a (%)	Molecular formula ^b	H/C	O/C
10	0.06	54.79	5.83	–	39.32	CH _{1.27} O _{0.54}	1.27	0.54
13	0.18	72.03	4.70	–	23.09	CH _{0.98} O _{0.38}	0.78	0.24
15	0.07	63.05	5.18	–	31.70	CH _{0.78} O _{0.24}	0.98	0.38

^a Balanced.

^b N and S are discarded due to their low value.

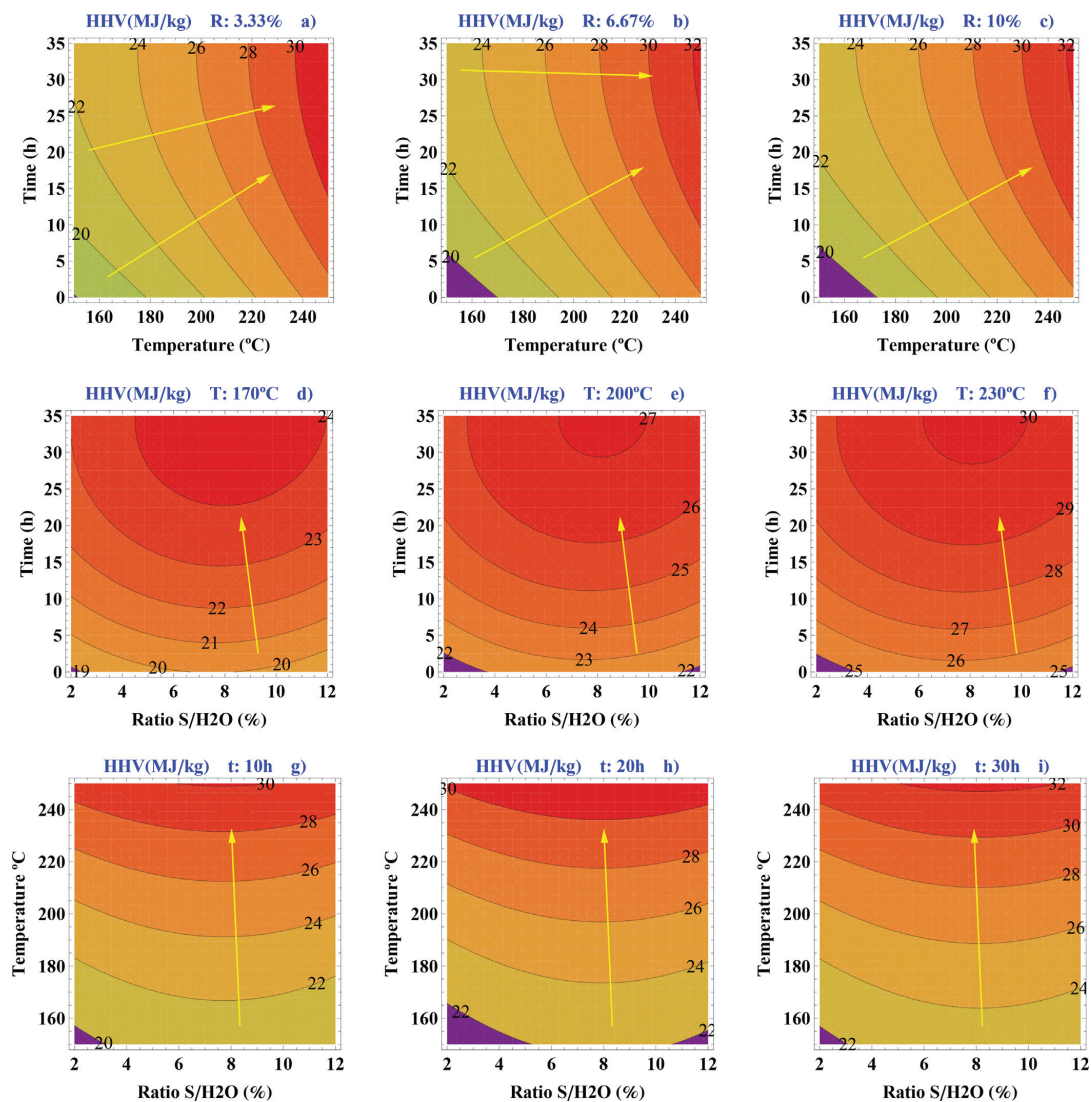


Fig. 3. HHV of the HC. (a–c): $R = 3.33 - 6.67 - 10\%$. (d–f): $T = 170 - 200 - 230^\circ\text{C}$. (g–i): $t = 10 - 20 - 30\text{h}$.

Table 4

Main bands and corresponding assignments.

Num	Vibration (cm^{-1})	Assignments
1	3440	O–H stretching
2	2920	C–H _x unsymmetrical stretching
3	2846	C–H _x symmetrical stretching
4	1730	C=O stretching unconjugated to aromatic ring
5	1630	C=O stretching conjugated to aromatic ring
6	1515	Aromatic ring vibrations
7	1460	C–H bending vibration in methyl groups
8	1372	C–O stretch in syringyl rings
9	1247	C–O stretch in guaiacol rings
10	1164	C–H in plane deformations of guaiacyl units
11	1106	C–H in plane deformations of syringyl units
12	985	C–O deformation in primary alcohols or aliphatic ethers plus aromatic C–H deformation

depending on the precursor. For example, He et al. [14] report that longer treatment times increase the SY values due to solid residue formation by re-polymerization of heavy oils. In contrast, our previous work with different precursors found the influence of residence time to be negative or not significant [9]. This variety of results can be explained on the basis of the model described by Knežević et al. who highlight that the formation of hydrochars proceeds by a primary and secondary contribution, the former related to a pyrolysis like mechanisms and the second one to conversion and recombination of secondary products in the bulk [22]. The prominence of these contributions depends on the experimental conditions and that is why the pieces of research found in the bibliography, all step by step analyses made under dissimilar conditions, offer so different results. Using DoE/RSM approach allows acquiring a wider view and to detect these features.

Obviously, since HTC is a very complex process in which a series of simultaneous reactions takes place, such as hydrolysis, dehydration, decarboxylation, aromatization, and re-condensation [19], it is difficult to draw any conclusion on the effect of the process variables by using a classical step-by-step experimental design. A DoE/RSM approach such as used in the present work allows one to analyze the effects of those variables in greater depth, revealing their interactions. This may in part explain the discrepancies in the literature with regard to the influence of the different variables.

3.2. Effect of the variables on the HHV

HHV (defined in Table 1) is also influenced by the processing variables, with the experimental values for HHV ranging from 22.18 to 29.59 MJ kg⁻¹. It is evident, therefore, that varying the experimental conditions allows one to modulate the energy density of the hydrochar over a broad range. The normalized linear coefficients (A1...A3 in Table 2) show the strong influence of T and t on HHV.

Fig. 3a–i shows the HHV level curves. It is evident that there are important differences with the SY curves.

Fig. 3a–c shows that, unlike the SY case, the three plots are very similar and there is no change in HHV as R increases. It is evident that T strongly affects the HHV values, with t playing a secondary role. As T rises its influence becomes stronger.

Fig. 3d–f shows that, as T increases for a given t–R value, HHV also increases, confirming the main role that temperature plays in the process. As T changes, the pattern of the curves remains almost constant, confirming the low interactions among the processing variables. Considering the directions of the gradients, one observes that the effect of t predominates over that of R.

In Fig. 3g–i, it can be seen that the pattern of the T–R level curves has no dependence on the residence time (t). It seems that there is little interdependence of the effects of the processing variables.

It is evident that for the obtained hydrochars from olive stone there is low correlation between HHV and SY ($R^2 = 0.4223$). On the contrary, we have found a clear linear relationship between HHV and SY ($R^2 = 0.8197$) in tomato peel hydrochars (data sent to be published).

The above analysis has shown that a DoE/RSM approach provides useful information about the effect of the processing variables on the HTC reaction, and thus can help comprehend this complex process. It can also be a useful tool in selecting the optimal processing conditions to produce hydrochars with certain desired characteristics. To illustrate this possibility, we shall consider in this subsection how the processing conditions can be selected to produce, for example, an hydrochar with an HHV of 28 MJ kg⁻¹ from olive stone using a biomass/water ratio equal to 12% while maintaining $t \leq 15$ h. Fig. 4 shows the temperature-time SY level curves for R=12%. The experimental constraints (the HHV = 28 MJ kg⁻¹ curve and the t = 15 h line) have been drawn onto the graph, so that

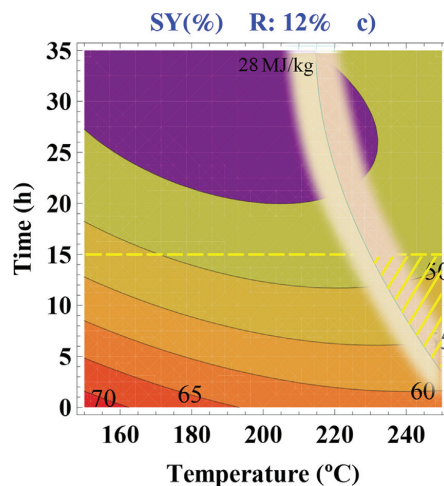


Fig. 4. Temperature–time intersection of SY and HHV of R=12%.

the shadowed area represents all the pairs T–t that should satisfy this particular demand.

3.3. Chemical characteristics of the hydrochar

The elemental composition of some representative hydrochars are shown in Table 3. From these values, and using the atomic ratios, H/C and O/C were calculated. As inferred from this Table, both ratios decrease as a higher temperature is used, in coherence with the enhanced carbonization; previous pieces of research have shown similar results [19].

By FTIR is possible to follow the structural and chemical changes during hydrothermal carbonization. In this study, all the hydrochars showed very similar FTIR spectra no matter the SY reached. From the results obtained it was drawn-out that the surface chemistry of the hydrochars was affected mainly by the effect of temperature, while the remaining variables showed a scant influence. For the sake of brevity, only the FTIR spectra of selected samples (S-10: 6.67% – 150 °C – 20 h, S-15: 6.67% – 200 °C – 20 h, and S-13: 6.67% – 250 °C – 20 h, with SY equal to 57.75%, 42.28%, and 39.75%, respectively) have been included in this work, and are plotted in Fig. 5. The corresponding peak assignments were made according to the bibliography [23]. From these spectra it

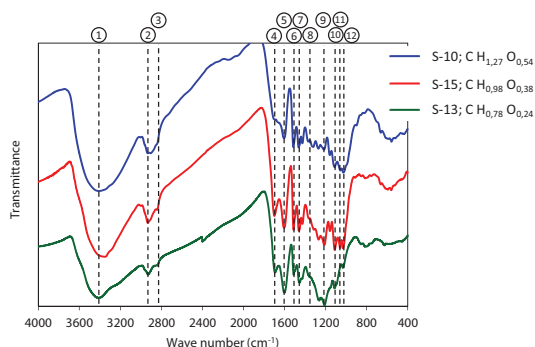


Fig. 5. FTIR spectra of samples (10, 13 and 15).

can be noticed that using an enhanced temperature results in the shift, appearance or removal of some signals, while some others are maintained. The comparative analysis of these results allows identifying the following groups:

- The absorbance peak around 3440 cm^{-1} is due to the O–H stretching vibration in hydroxyl groups becomes less intense and less symmetric in sample 13, which underwent a greater carbonization. This in turn suggests the prominence of dehydration reactions during hydrocarbonization, in agreement with the elemental analysis.
- The peak at 2920 cm^{-1} indicates the C–H asymmetrical stretching vibration in methyl, methylene and methyne groups, while absorption at 2846 cm^{-1} could be assigned to the symmetrical stretching vibration of these groups. These two signals appear overlapped at $150\text{ }^\circ\text{C}$ (sample 10), while they become separated as temperature is raised.
- The bands at 1730 cm^{-1} and 1630 cm^{-1} are due to C=O stretching vibration of carbonyl groups unconjugated and conjugated with aromatic rings, respectively. These two bands are more intense for the samples made at greater temperature (13 and 15).
- The band at 1515 cm^{-1} can be assigned to the C=C stretching of the aromatic rings, while C–H bending vibration in methyl groups can be assigned to the band of 1460 cm^{-1} . These bands are found in the three samples, indicating that these groups were not affected by temperature.
- The appearance of the C–O stretching bands at 1372 cm^{-1} and 1247 cm^{-1} suggests the existence of syringyl and guaiacyl groups. In this case, the former band was not found for sample 13, while the second one was attenuated for this hydrochar, indicating the sensitivity of these surface groups toward temperature. Similarly, the absorption at 1164 cm^{-1} and 1106 cm^{-1} originates from the C–H deformations in plane of guaiacyl and syringyl units were better defined for the samples made at lower temperature.
- Sample 13 exhibits a band at 985 cm^{-1} , which can be assigned to both C–O and C–H in aliphatic ethers and alcohols (Table 4).

4. Conclusions

We have described a study of the hydrothermal carbonization of olive stone residue from industrial olive oil processing, examining the influence of temperature, residence time, and biomass/water ratio. A central composite design method was implemented to define the number and the conditions of the experiments to perform. The resulting experimental data were fitted by a 2nd-order model, allowing the behavior of the process to be simulated with accuracy.

The following conclusions can be drawn from the results of the study:

1. The application of the DoE/RSM approach to HTC processing of olive stone allowed the construction of models describing SY and HHV as functions of the processing variables (temperature, residence time, and biomass/water ratio). The good fit to the experimental data endows these models with validity to forecast the behavior of the process for given experimental conditions. The application of this methodological approach showed how complex the HTC process is in that it identified many interactions among the variables, which would not have been possible using the classical 'one variable at a time' methods. This approach could be a very useful tool for selecting the optimal processing conditions to produce hydrochars with certain desired characteristics.
2. Temperature, T , was undoubtedly the main processing variable affecting the SY of the HTC reaction, followed by the residence

time, t , with both causing decreases in SY as they themselves increased. Higher R results only in slightly higher SY values. However, the detailed effect of the processing variables are rather complex because there is a clear interaction between the three variables and, consequently, the effect of one of these variables depends on the value of the others.

3. With respect to energy densification, there was a dependence of HHV on the processing variables, with its experimental values ranging from 22.2 to 29.59 MJ kg^{-1} . Temperature plays the main role in determining the HHV of the resulting hydrochar.
4. There is no clear relationship between HHV and SY.
5. The chemical characteristics of the hydrochars were studied in terms of their elemental composition. Further analysis of the surface functionalities of the hydrochars by FTIR confirmed this effect.

Acknowledgements

The authors are grateful to "Supporting action plans for Groups registered in the Catalogue of Research Groups of Gobierno de Extremadura", GR10159.

References

- [1] European Commission, 2012, Available at: http://ec.europa.eu/budget/figures/2012/2012_en.cfm
- [2] J.F. González, S. Román, J.M. Encinar, G. Martínez, Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85 (2009) 134–141.
- [3] J. Mata-Sánchez, J.A. Pérez-Jiménez, M.J. Díaz-Villanueva, A. Serrano, N. Núñez-Sánchez, F.J. López-Giménez, Statistical evaluation of quality parameters of olive stone to predict its heating value, *Fuel* 113 (2013) 750–756.
- [4] H. Song, F. Starfelt, L. Daianova, J. Yan, Influence of drying process on the biomass-based polygeneration system of bioethanol, power and heat, *Appl. Energy* 90 (2012) 32–37.
- [5] M.T. Miranda, J.I. Arranz, S. Román, S. Rojas, I. Montero, M. López, J.A. Cruz, Characterization of grape pomace and pyrenean oak pellets, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 278–283.
- [6] A. García, M. González Alriols, J. Labidi, Evaluation of the effect of ultrasound on organosolv black liquor from olive tree pruning residues, *Bioresour. Technol.* 108 (2012) 151–160.
- [7] H. Tan, S. Wang, Experimental study of the effect of acid-washing pretreatment on biomass pyrolysis, *J. Fuel Chem. Technol.* 37 (2009) 668–672.
- [8] M.J.C. Van der Stelt, H. Gerhauser, V. Kiel, K.J. Ptasinski, Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 3748–3762.
- [9] S. Román, J.M.V. Nabais, C. Laginhas, B. Ledesma, J.F. González, Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass, *Fuel Process. Technol.* 103 (2012) 78–83.
- [10] W. Hao, E. Björjman, M. Lillieström, N. Hedin, Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO_2 , *Appl. Energy* 112 (2013) 526–532.
- [11] S.M. Heilmann, H.T. Davis, L.R. Jader, P.A. Lefebvre, M.J. Sadowsky, F.J. Schendel, M.G. von Keitz, K.J. Valentas, Hydrothermal carbonization of microalgae, *Biomass Bioenergy* 34 (2010) 875–882.
- [12] J. Mumme, L. Eckervogt, J. Pielert, M. Diakité, F. Rupp, J. Kern, Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9255–9260.
- [13] J.W. Catallo, T.F. Shupe, T.L. Eberhardt, Hydrothermal processing of biomass from invasive aquatic plants, *Biomass Bioenergy* 32 (2008) 140–145.
- [14] C. He, G. Apostolos, W. Jing-Yuan, Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behaviour, *Appl. Energy* 111 (2013) 257–266.
- [15] European Committee for Standardization, 2005, Technical Specification CEN/TS 14918, 2005, Solid biofuels—method for the determination of calorific value.
- [16] D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, 5th ed., John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [17] E. Sabio, F. Zamora, J. Gañan, C.M. González-García, J.F. González, Adsorption of p -nitrophenol on activated carbon fixed-bed, *Water Res.* 40 (2006) 3053–3060.
- [18] S. Román, J.M. Valente Nabais, B. Ledesma, J.F. González, C. Laginhas, M.M. Titirici, Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes, *Micropor. Mesopor. Mater.* 165 (2013) 127–133.
- [19] X. Lu, P.J. Pellechia, J.R.V. Flora, N.D. Berge, Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose, *Bioresour. Technol.* 138 (2013) 180–190.

- [20] C. Falco, N. Baccile, M.M. Titirici, Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, *Green Chem.* 13 (2011) 3272–3281.
- [21] G.K. Parshetti, Z. Liu, A. Jain, M.P. Srinivasan, R. Balasubramanian, Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal, *Fuel* 111 (2013) 201–210.
- [22] D. Knežević, W. van Swaaij, S. Kersten, Hydrothermal conversion of biomass. II. conversion of wood, pyrolysis oil and glucose in hot compressed water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 104–112.
- [23] P.E. Fanning, M.A. Vannice, A drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon* 31 (1993) 721–730.



Generation of biofuel from hydrothermal carbonization of cellulose. Kinetics modelling



A. Álvarez-Murillo*, E. Sabio, B. Ledesma, S. Román, C.M. González-García

Department of Applied Physics, Industrial Engineering School, University of Extremadura, Avda. Elvas s/n, 06006 Badajoz, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 May 2015

Received in revised form

4 November 2015

Accepted 9 November 2015

Available online xxx

Keywords:

Bio-char

Cellulose

Hydrothermal carbonization

Kinetics model

ABSTRACT

Kinetics of cellulose hydrothermal carbonization was investigated over different reactions times and temperatures, developing a first order-reaction model, where chemical and heat transfer processes were connected and resolved simultaneously. According to the model, mass species evolutions are described by sigmoid curves and the presence of an induction period confirms the importance of taking into account the heat-up time and not only the T-constant period during the experiments. Moreover, the model indicates that temperature plays a main role on cellulose HTC (hydrothermal carbonization) reaction, affecting both pre-exponential and exponential factors of the kinetic constant. Finally, it is interesting to remark, from a practical viewpoint, that the model was able to describe the changes in H/C, O/C and high heating value taking place during cellulose hydrocarbonization, allowing the chemical composition and energy densification to be forecasted.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

There is an increasing awareness of the unsuitability of current energy consumption scheme based mainly on the use of fossil fuels. Emissions coming from using fossil fuels, lead to problems such as global warming, climate change and environmental pollution. Also fossil fuel reserves are rapidly depleting, while energy consumption is dramatically increasing [1]. Therefore there is a growing interest in the development of alternative sources for clean renewable energy production such as biomass. Besides, in general terms, biomass does not contribute to global warming since it recycles carbon dioxide from the atmosphere [2], and it is not geographically centralized.

A major part of the biomass is ligno-cellulosic. Ligno-cellulosic material is the no starch, fibrous part of plant material. Cellulose, hemicellulose, and lignin are its three major components, standing out cellulose due to abundance. In fact, cellulose is the most common organic compound on Earth, being the primary structural component of cell walls in plants. Cellulose and hemicelluloses fibers impart strength to the plant structure, while the lignin holds the fiber together. Unlike carbohydrate or starch, ligno-cellulose is not easily digestible by human, thus, it is not part of the human

food chain, and therefore its use for biofuel does not threaten the world's food supply [3]. Represented by the generic formula $(C_6H_{10}O_5)_n$, cellulose is a long chain polymer of β - $(1 \rightarrow 4)$ -D-glucopyranose units with a high degree of polymerization (~10.000) and a large molecular weight (~500.000). This structure gives it high strength, permitting it to provide the skeletal structure of most terrestrial biomass materials [4].

Regarding its exploitation as energy source, biomass presents different problems such as low energy density and biological instability; thus several pre-treatments are generally used in order to improve its characteristics as a fuel. In this context, hydrothermal carbonization (HTC) of biomass has gained relevance during the last few years due to its simplicity and low cost [5], as pretreatment suitable to produce biofuels (namely hydrochars) adequate for other thermochemical process like gasification or combustion [6]. Moreover, it is suitable even for wet materials, without the need of previous energy consuming drying processes, thus opening up the range of potential starting materials.

HTC, also known as hydrous or wet pyrolysis, can be defined as the carbonization of biomass heated in water under autogenous pressure and temperatures in the lower region of liquefaction process (subcritical conditions) [7].

As a result of HTC, a liquid, gas and a solid carbonaceous phase (hydrochar, HC) are obtained; their distribution as characteristics depend upon the raw material and the processing conditions. The HC product has a greater carbon content than the raw material and

* Corresponding author. Tel.: +34 924289600; fax: +34 924289601.
E-mail address: andalvarez@unex.es (A. Álvarez-Murillo).

also presents interesting additional features regarding its use as a fuel such as enhanced heating value and better self-binding properties [5,8]. Moreover, HCs present an incipient porosity and other interesting features such as hydrophobicity, which makes them suitable to be used as adsorbents or activated carbon precursors [9], as well as in other fields such as agricultural (soil remediation), catalytic or electronics applications.

Previous works in this line have examined the use of biomass materials such as grass cuttings [10], algae [11], maize [12], olive stones [13], invasive aquatic plants [14], tomato peel [15] and sewage sludge [16]. HTC has given evidence of being a suitable and promising procedure to convert cellulose into HCs with enhanced carbon content and a high energy content; subcritical water can disrupt the hydrogen bonds of cellulose, as well as its crystalline structure, forming glucose monomers [17].

Most studies focused on the HTC of cellulose [18–20], are specially devoted to the analysis of processing variables on the final characteristics of the HCs, regarding their surface properties, heating value and behavior in several applications. Less attention has been paid, however, to the study of the process kinetics, whose knowledge is essential for process design. Reza et al. (2013) [21] studied the kinetics of loblolly pine HTC, and developed a model considering, in parallel, the decomposition of hemicellulose and cellulose via pseudo-first order reaction mechanisms. Their model, however, did not consider heating up process.

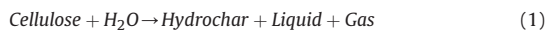
Therefore, there is need for a more complete understanding of processes taking place during hydrothermal processing of cellulose, to allow the development of predictive models, which are able to account for the chemical changes and energy densification of the resulting HC.

Given this context, the general objective of the present work was to provide a deeper insight of the HTC of cellulose. In particular, the specific objectives included: (1) to study the kinetics of cellulose HTC following a simple first-order reaction model, which does not only consider the reaction temperature, but also the heating up process, in which a significant part of the cellulose is readily converted into HC, and therefore should not be neglected; (2) to use this model to describe changes in the chemical composition and energy densification of the resulting HC.

The real novelty of this study stands on the second goal, which, to the best of the authors' knowledge, has not been addressed before. Taking into account the abundance of cellulose in the planet, and its potential as biofuel, developing a model able to forecast the final chemical composition of the biochar obtained after hydrothermal processing is a very interesting challenge.

1.1. Decomposition kinetics models

Investigating detailed reaction mechanisms taking place during hydrothermal carbonization of cellulose is beyond the scope of this study. Instead, a first-order reaction rate model and Arrhenius equations were used.



According to this scheme, at a given time the solid fraction will be:

$$m_s = m_{\text{cell}} + m_{\text{HC}} \quad (2)$$

where m_{cell} is the mass of cellulose (on a dry weight basis) at reaction time (t) and m_{HC} is the hydrochar mass.

The reaction rate depends on the amount (mass) of cellulose present,

$$r = -\frac{dm_{\text{cell}}}{dt} = k_1 \cdot m_{\text{cell}} \quad (3)$$

where k_1 is the reaction rate constant. The reaction rates for cellulose and hydrochar are

$$r_{\text{cell}} = \frac{dm_{\text{cell}}}{dt} = -r \quad (4)$$

$$r_{\text{HC}} = \frac{dm_{\text{HC}}}{dt} = r \cdot F_{\text{HC}} \quad (5)$$

where F_{HC} is the fraction of cellulose that is converted to hydrochar. According to Eq. (1), the fraction $(1 - F_{\text{HC}})$ is the fraction of cellulose that is converted to liquid and gas.

The reaction rate constant, k_1 , can be defined by the amplified Arrhenius equations:

$$k_1 = A \cdot T^n \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (6)$$

where A is the frequency factor, T is the temperature, E_a is the activation energy and R is the constant gas ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). In this equation, both the pre-exponential and exponential factor depend on temperature.

In most cases, authors consider T constant during experiments; however this is far from reality in hydrothermal carbonization in autoclave reactors, where there is a heat-up time and a T -constant period [19]. For this reason, and as a remarkable difference with respect to previous works, we have considered temperature as function of time, $T(t)$. As a consequence, m_{cell} and m_{HC} can not be calculated resolving differential Eqs. (4) and (5) by trivial methods. In this work, we have resolved the kinetics equations using COMSOL software, developing a model where chemical and heat transfer processes were connected and resolved simultaneously.

The solid yield of the hydrothermal process can be determined by the ratio

$$\text{SY} = \frac{m_s}{m_{\text{cell}_0}} \quad (7)$$

where m_{cell_0} is the initial mass of cellulose.

For a given temperature and time processing conditions, and provided that A , n , E_a and F_{HC} are known, the SY (solid yield) of the hydrothermal process can be determined by this model, as it is described in next section.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Microcrystalline cellulose (Sigma–Aldrich) was dried at 105°C until constant weight and then stored in closed flasks placed in desiccators for further analysis.

2.2. HTC processes and HC characterization

HTC processes were performed in a stainless steel autoclave (Berghof, Germany), provided with a 0.2 L teflon vessel. 10 g of cellulose and 100 mL of deionised water at room temperature were added to the vessel and then, it was sealed and placed into the autoclave, and the system remained overnight at room temperature. Afterwards, the system was heated up in an electric furnace at selected temperatures (170 – 245°C), during a chosen processing time (2 – 11.8 h). The runs were performed under the following

conditions: 170 °C-4 h, 170 °C-6.8 h, 180 °C-5.3 h, 180 °C-11.8 h, 210 °C-7.6 h, 210 °C-11.8 h, 235 °C-2h, 235 °C-9.8 h, 245 °C-2.6 h, 245 °C-3.8 h and 245 °C-6.8 h; These experimental conditions were selected according previous experiences, to guarantee solid yields in an appropriate range; below 175 °C, almost no HTC takes place, since temperature (and the corresponding saturation pressure) is not enough to enhance hydrolysis reactions beyond the dissolution of hemicelluloses. Above this temperature, the ionization constant of water is appropriate to enhance hydrolysis of biomass components [22].

The upper temperature limit was due to technical limitations of the autoclave used. Regarding dwell time, the lower limit was the necessary to reach the target temperature, as it will be shown in the results, while the upper limit was enough to demonstrate that no significant changes took place after that time period, and therefore it was not worthy to stretch the reaction on, at expenses of further energy consumption. Reaction pressure was autogenous, that is to say, the pressure generated inside the reactor as a consequence of heating process. Since at the water volume conditions used saturation conditions were plenty guaranteed, the actual pressure was linked to the system temperature, and corresponds to saturation conditions; therefore, in the present case, it ranged 8–40 bar, approximately.

Once the reaction time was reached, the autoclave was removed from the oven and subsequently placed in a cold-water bath to stop the reaction. After cooling, the HC was separated from liquid by vacuum filtration and subsequently dried at 80 °C to remove residual moisture. The dried HC was stored in closed flasks placed into a desiccator until further analysis.

The HCs were characterized in terms of their solid yield (%), higher heating value (HHV, MJ kg⁻¹ dry basis), elemental analysis and FTIR.

2.3. Analysis of hydrochars

HHV of samples was determined using a bomb calorimeter (Parr) according to the manufacturer's technical specification [23]. According to this norm, the combustion of the HC was carried out in a calorimeter bomb and the heating value was determined from the heat released by combustion, which was transferred to a known volume of water.

Elemental analysis was carried out in an analyzer Eurovector EA 300, following the standards CEN/TS 15104 for H, N, O and C, and EN 15289:2011 for S. In both cases, the amount of the elements in the samples was determined based in the complete and fast oxidation of the sample by a combustion process with pure oxygen.

The surface chemistry was studied by FTIR spectroscopy. FTIR spectra were recorded with a Perkin Elmer model Paragon 1000PC spectrophotometer operating in the range of 450 and 4000 cm⁻¹ wave number. KBr pills were made to use it as disperse agent and chipboard and a resolution of 4 cm⁻¹ and 100 scans was used.

2.4. COMSOL hydrothermal carbonization kinetics model

In order to model the kinetics of hydrothermal carbonization, it is important to determine the temperature of the reacting medium as a continuous function, $T(t)$. With this purpose the whole heating system was modeled using the COMSOL Multiphysics Software. The geometry of the stainless steel autoclave and the oven used in the model is shown in Fig. 1. The inner wall of the oven was defined as a rectangular prism of 25 cm × 25 cm × 30 cm. The autoclave was modeled as a cylinder 18 cm height with an external diameter of 9 cm and a thick wall of 0.5 cm. Stainless steel AISI 4340 was applied as selected material for the oven walls and the autoclave vessel. The teflon vessel was defined as a cylinder 15 cm height, an

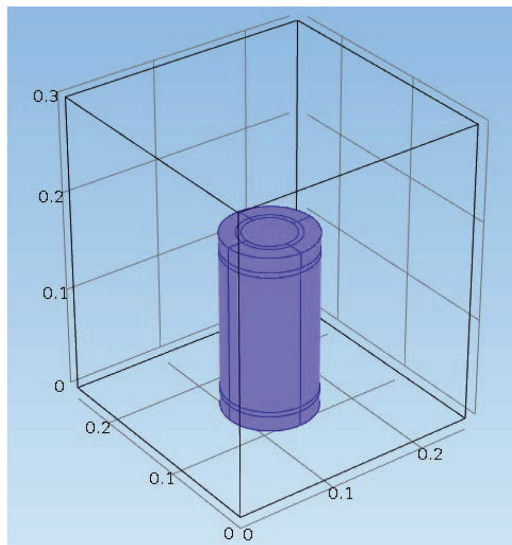


Fig. 1. Geometry of the stainless steel autoclave and oven used in the model.

external diameter of 6 cm and a thick wall of 0.4 cm. The reaction medium was assumed to be water because under the experimental conditions used (solid/water ratio = 10 g/100 g) water determines the thermal properties of the reaction medium. The physical and chemical properties of these materials and their relation with temperature were taken from the software's own database.

The following equations have been considered to describe the heating process:

- a) General heat transfer equation, including conduction, convection and radiation:

$$\rho \cdot Cp \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \rho \cdot Cp \cdot u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \cdot \nabla T) + \dot{Q} \quad (8)$$

where ρ is the density of the material (kg m⁻³), Cp is the specific heat capacity (kJ kg⁻¹ K⁻¹), T is the temperature (°C), t is the time (s), u is the velocity vector (m s⁻¹), k denotes the thermal conductivity of the materials (W m⁻¹ K⁻¹) and \dot{Q} is the heat source, associated to the to the intrinsic reaction energy (W m⁻³), which can be neglected due to its low value compared to the other terms.

The conductive item in Eq. (8) was described using Fourier's law of heat conduction which indicates the conductive heat flux is proportional to the temperature gradient, and was used to model the heat transfer within the solid (stainless steel reactor and teflon vessel) and the reacting medium.

- b) Combined radiation-convection heating for the reactor walls exposed to the air

The total heat transfer through the reactor walls due to convection and radiation was obtained from Ref. [24]:

$$\dot{Q}_{wall} = (h_{conv} + h_{rad}) \cdot A_s \cdot (T_{\infty} - T_s) \quad (9)$$

where \dot{Q}_{wall} is the rate of heat flow at the external wall of the reactor (W m⁻²), h_{conv} and h_{rad} denote, respectively, the convective

and the radiation heat transfer coefficient of the process ($W\ m^{-2}K^{-1}$), T_{∞} is the bulk air temperature (which can be assumed to be T_{surr}) and T_s is the temperature of the external wall of the reactor (K). Surface radiation from the oven walls and convection from the surrounding air were applied to simulate the heat transfer for the external walls of the reactor; in this equation the calculation of the heat transfer coefficients (h_{conv} and h_{rad}) was calculated as follows:

- a.1) In the case of convection heat coefficient, the oven walls were supposed to be at the oven constant temperature. The h coefficients were calculated as follows:

$$h_{conv} = \frac{Nu \cdot k}{L_c} \tag{10}$$

where Nu is the Nusselt number, k is the thermal conductivity of the materials ($W\ K^{-1}m^{-1}$) and L_c is the characteristic length (m).

The Navier–Stokes equations were applied to model the air within the oven in order to determine the air velocity, u ($m\ s^{-1}$). The value was near zero, indicating that the forced convection contribution is negligible. Thus, the Nusselt number was calculated supposing natural convection by using the empirical correlation proposed by Churchill and Chu for natural convection over vertical surfaces [25]:

$$Nu = \left\{ 0.825 + \frac{0.387Ra_L^{1/6}}{\left[1 + (0.492/Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \tag{11}$$

$$Ra_L = Gr_L \cdot Pr \tag{12}$$

$$Gr_L = \frac{g \cdot \beta \cdot (T_s - T_{\infty}) \cdot L_c^3}{\nu^2} \tag{13}$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{C_p \mu}{k} \tag{14}$$

where Ra_L is the Rayleigh number, Gr_L is the Grashof number, Pr is the Prandtl number, g is the acceleration due to Earth's gravity (ms^{-2}), β denotes the volumetric thermal expansion coefficient (equal to approximately $1/T$, for ideal fluids, where T is absolute temperature) (K^{-1}), T_{∞} is the bulk temperature, T_s is the surface temperature (K), L_c is the characteristic length (m), ν is the kinematic viscosity (m^2s^{-1}), α is the thermal diffusivity (m^2s^{-1}), C_p is the specific heat, μ is the dynamic viscosity ($N\ s\ m^{-2}$) and k is the thermal conductivity of the materials ($W\ m^{-1}K^{-1}$).

- a.2) The radiation heat transfer coefficient, h_{rad} , was calculated as:

$$h_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_s^2 + T_{oven\ wall}^2) \cdot (T_s + T_{oven\ wall}) \tag{15}$$

where ε is the emissivity of the walls, σ is the Stefan–Boltzmann constant ($W\ m^{-2}K^{-4}$), T_s is the temperature of the external wall of the reactor and $T_{oven\ wall}$ is the temperature of the inner walls of the oven (K).

The adjusting parameters in COMSOL model (A , n , Ea and F_{HC}) were determined by fitting the experimental SY data using the Levenberg–Marquardt algorithm.

3. Results and discussion

3.1. Kinetics analysis

Table 1 shows the experimental conditions corresponding to each run as well as the values of SY , HHV , elemental analysis (N, C, H, O), and ratios H/C and O/C. These parameters will be discussed later on.

As previously indicated, the model developed in this work took into account that the autoclave heating process occurs gradually, due to heat transfer resistances in the reactor and Teflon vessel, as well as convective and radiation contributions. For this reason, experimental tests on HTC were carried out inserting in the autoclave a data logger for acquiring temperature values with a vented thermal shield (Hitemp140-TSK Madgetech). The good fitting of the model proposed with the experimental data obtained by the sensor allowed to validate the temperature profile model predictions during the heating-up process. Fig. 2 shows the experimental and the theoretical T curves obtained in the case of a final HTC temperature of $205\ ^\circ C$; values of temperatures above $180\ ^\circ C$ were not collected by the data logger due to electronic limitations of the device. The goodness of the correlation was also demonstrated for other set temperatures. The model fits well T data as the high value of R^2 (0.9960) indicates, thus providing a true picture of the T evolution. Fig. 3 plots the theoretical T curves and the end time of the different experiments. With these curves, the experimental SY data were fitted. The parameter adjustment results were: $A = 2.46$ (s^{-1}), $n = 2.2$, $Ea = 90.1$ ($kJ\ mol^{-1}$) and $F_{HC} = 0.44$. Fig. 4 shows the correlation between experimental and theoretical SY results. In this figure one can see that the model predicts properly the SY results ($R^2 = 0.9754$). From Fig. 4 it may be inferred that, statistically, the dispersion of data is not distributed homogeneously along all the solid yield values. However, it is interesting to highlight that this is not something one can change; the data distribution is a direct consequence of the s-shape kinetics pattern found in the hydrothermal reaction of cellulose. There is an initial induction period where the reaction rate is quite slow (step 1). Then the reaction rate increases very fast (step 2) and most of the cellulose is transformed into char, liquid and gas. Consequently, the amount of solid in the reactor (solid yield) drops rapidly. Finally, the remained solid (mainly hydrochar) undergoes a slow hydrocarbonization process (step 3). Thus, it seems that when samples start to undergo the hydrothermal transformation after the induction period are rapidly converted in hydrochar (step 2). As a result, there are mainly two types of resulting samples, those that have not undergone a significant hydrocarbonization, with a composition similar to that of cellulose, and those that are hydrochars. Even so, we obtained one

Table 1
Solid yield, HHV, elemental analysis and H/C and O/C atomic ratios.

Sample	SY (%)	HHV ($MJ\ kg^{-1}$)	N (%)	C (%)	H (%)	O ^a (%)	H/C	O/C
170 °C-4h	94.98	17.0	0.00	43.2	6.1	50.7	1.68	0.88
170 °C-6.8 h	61.5	17.8	0.02	44.9	6.1	48.9	1.62	0.82
180 °C-5.3 h	92.4	17.0	0.00	43.2	6.4	50.5	1.66	0.82
180 °C-11.8 h	45.3	20.4	0.00	53.4	5.4	41.2	1.21	0.58
210 °C-7.6 h	43.2	25.0	0.08	66.3	3.8	29.8	0.68	0.34
210 °C-11.8 h	44.4	27.1	0.03	68.0	4.2	27.9	0.73	0.31
235 °C-2h	99.5	17.0	0.00	43.3	6.4	50.4	1.69	0.88
235 °C-9.8 h	42.7	25.1	0.13	65.7	3.4	30.8	0.61	0.35
245 °C-2.6 h	92.3	17.1	0.03	43.2	6.2	50.5	1.65	0.81
245 °C-3.8 h	39.6	21.7	0.09	66.5	4.0	29.4	0.72	0.33
245 °C-6.8 h	44.1	28.2	0.07	69.6	4.1	26.3	0.69	0.28

^a Balanced.

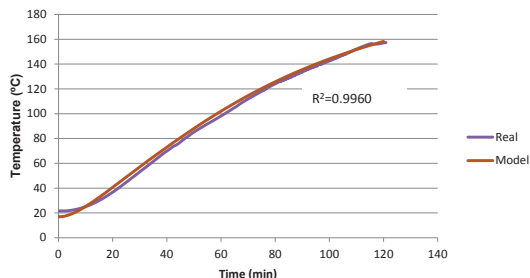


Fig. 2. Experimental and theoretical T curves for oven temperature at 205 °C.

point which stands in the middle of the domain, and, as it can be observed from Fig. 4, is properly described by the model.

Fig. 5a–e shows the evolution with time, at different temperature values, of relative masses of the different solid species, which are calculated based on the mass of each component (m_i) at time t divided by the dry mass of the initial cellulose ($m_i/m_{cell,0}$). Several interesting observations can be made concerning these plots. Firstly, mass species evolutions are described by sigmoid curves (S-shape), with an initial induction period, after which the reaction accelerates reaching a maximum rate and then the reaction decelerates. Secondly, the reaction seems to start at temperature ~ 140 °C, confirming the importance of taking into account the heat-up time and not only the T-constant period during the experiments. Finally, the reaction rate increases sharply with the temperature; thus, with an oven temperature of 170 °C (Fig. 5a) the reaction does not finish at 12 h while with 245 °C the reaction ends at ~ 4 h (Fig. 5e). It should be noted that the model establishes a high influence of T on the reaction rate, affecting both pre-exponential and exponential factors of k_f . The energy activation is relatively high (90.1 kJ mol⁻¹), which explains that at low T the reaction rate is slow. This value is rather similar to that reported by Reza et al. [21], although the cited work made HTC processes in a two-chamber reactor system, which allowed rapid sample heating instead of gradual heating, which can help the reaction to be initiated; this can account for the difference in the E_a value. Dissimilarly, other authors report values of E_a as high as 129 kJ mol⁻¹ [26] and 215 kJ mol⁻¹ [27]. It has to be highlighted that these studies used

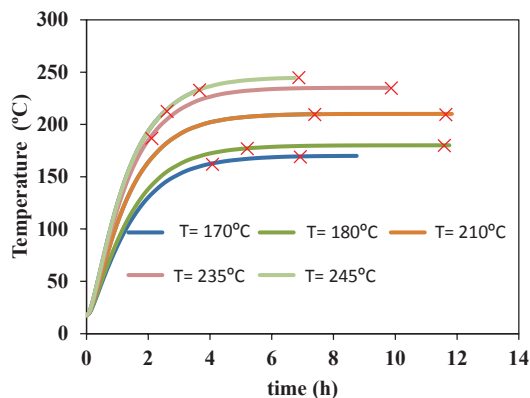


Fig. 3. Theoretical T curves and end time of the different experiments.

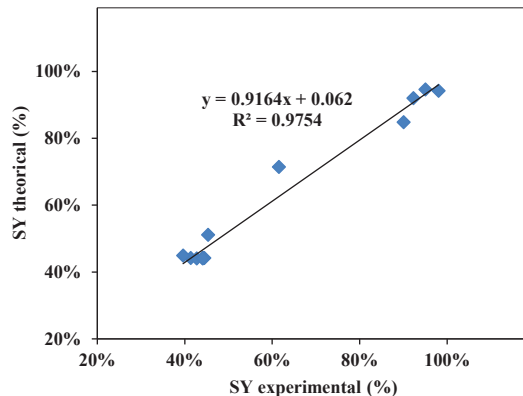


Fig. 4. Experimental and theoretical SY data.

wider temperature ranges and applied different mathematical procedures and with other calculation tools.

The high dependence of the pre-exponential factor with temperature ($2.46 \cdot T^{2.2}$) implies that the effectiveness of the collisions increases very fast with T, which could explain the sharp increase in HTC rate with T.

In order to obtain a quantitative information about all these aspects, we have calculated: (i) the temperature and time at which cellulose degradation starts (T_{start} and t_{start} , respectively), defining them as the T and t required to eliminate 0.5% of cellulose (see Fig. 5c); (ii) the end time (t_{end}), as the t required to eliminate the 99.5% of cellulose (see Fig. 5c); (iii) the maximum reaction rate. All these parameters are listed in Table 2. T_{star} values confirm that HTC of cellulose starts at a narrow range of temperatures around 140 °C, showing that the induction period is related with the heating rate of the reaction medium. Falco et al. [18] studied the SY of hydrothermal carbonization of cellulose during 24 h in a temperature range between 120 and 280 °C, reporting that the minimum temperature for the reaction taking place was 140 °C.

On the other hand, data in Table 2 also confirm that when the oven temperature increases the reaction becomes very fast. This is agreement with previous findings of Lu et al. [20]. These authors found that the hydrothermal carbonization of cellulose at 225, 250, and 275 °C takes place in less than 8 h and then there were small changes even at 96 h. The mitigation of the time effect on HTC solid yield depends on the precursor and also on the ratio biomass/water used; both can affect the quality and quality of the extractives and organic compounds released to the liquid phase, which can, after a time, be adsorbed on the solid hydrochar, thus contributing to the recovered mass; previous studies suggest that this effect is less marked if high temperatures are used [28,7]. From our results, it is evident that the ultimate and actual attainable yields approach one another as the residence time increases, and the period of time needed to reach the maximum is shortened as the reaction temperature increases.

Finally, the model predicts that the fraction of cellulose converted into hydrochar approached an eventual limit equal to 44%, which is a similar value found by other authors [20,21].

Moreover, in order to validate the models (both that of SY and HHV), additional random experimental tests were made and the results obtained were compared with those predicted by the model. The results have been collected in Table 3. From this Table, it can be observed that the model predicts with high certainty the values of both parameters.

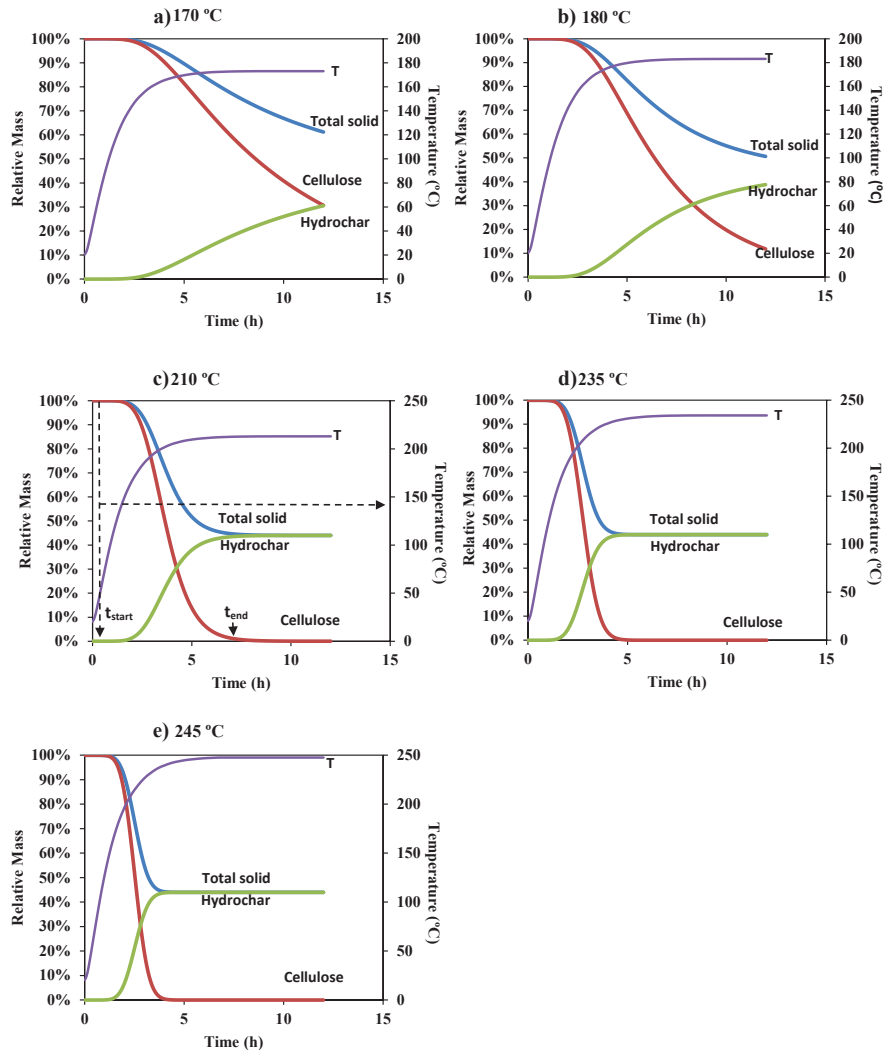


Fig. 5. Temperature and relative mass evolution during the experiments.

3.2. Hydrochar energy densification and chemical composition

The HHV of the solids recovered from the experiments are listed in Table 1. An analysis of the results shows HHV to depend strongly on the processing conditions, with the experimental values for HHV

Table 2
Start temperature, start time, end time and maximum rate of the cellulose reaction at the different oven temperatures of the experiments.

Oven T (°C)	T _{start} (°C)	t _{start} (h)	t _{end} (h)	rate _{max} (% h ⁻¹)
170	137	2.1	—	0.10
180	140	1.9	—	0.15
210	144	1.5	7.7	0.38
235	146	1.2	4.6	0.63
245	148	1.2	4.0	0.74

ranging from 17.0 to 28.2 MJ kg⁻¹. These two limiting values are similar to those of cellulose (17.0 MJ kg⁻¹) and bituminous coals (26–30 MJ kg⁻¹). It is evident, therefore, that varying the experimental conditions allows one to modulate the energy densification of the HC over a broad range.

Elemental analyses in Table 1 indicate that the chemical composition of the resulting solids changes significantly during carbonization. The atomic H/C and O/C ratios were calculated using the elemental composition data and plotted in a Van Krevelen diagram (Fig. 6). This diagram gives useful information on the dehydration and decarboxylation reactions taking place during hydrothermal carbonization. In our case, there is a clear linear relationship between H/C and O/C ($R^2 = 0.9864$), with a slope close to 2, showing that ~2 atoms of H are lost for each O. Therefore, it seems that the dehydration pathway plays the main role in the

Table 3
Experimental and theoretical values of SY and HHV for additional runs.

Sample	SY_{exp} (%)	HHV_{exp} (MJ kg ⁻¹)	SY_{theo} (%)	HHV_{theo} (MJ kg ⁻¹)
200 °C-0.9 h	94.98	16.98	91.98	17.30
170 °C-4.5 h	95.63	16.99	92.14	17.49
200 °C-9.8 h	44.25	26.42	44.48	26.42
230 °C-4.5 h	46.99	26.25	45.02	26.07
230 °C-15 h	47.80	27.39	44.00	26.73
250 °C-9.8 h	43.35	27.09	44.00	27.00

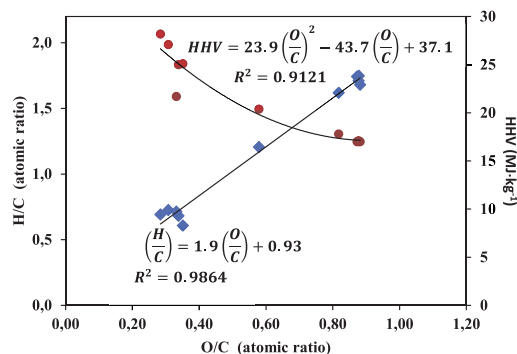


Fig. 6. Van Krevelen diagram and HHV data of the experimental samples.

cellulose HTC under our experimental conditions. Table 1 and Fig. 6 clearly show that there are two groups: (i) Group A: samples with an empirical formula similar to that of cellulose CH_{1.67}O_{0.83} (170 °C-4 h, 170 °C-6.8 h, 180 °C-5.3 h, 235 °C-2h, and 245 °C-2.6 h); (ii) Group B: samples with a high degree of carbonization (210 °C-7.6 h, 210 °C-11.8 h, 235 °C-9.8 h, 245 °C-3.8 h and 245 °C-6.8 h). Sample 180 °C-11.8 h has an intermediate behavior. The atomic ratios of Group B are similar to those found by Gao et al. [19] and Lu et al. [20] in hydrochars from cellulose.

The relationship between the HHV and the atomic ratios was studied. As there is a linear dependence between H/C and O/C in the experimental samples, it is only necessary to choose one atomic ratio as independent variable. HHV data have been plotted in the Van Krevelen diagram (Fig. 6). It can be observed that the HHV increases following a quadratic dependence with O/C during hydrothermal process ($R^2 = 0.9121$):

Table 4
Theoretical values of cellulose and hydrochar fraction, H/C and O/C atomic ratios.

Sample	Cellulose (%)	Hydrochar (%)	H/C	O/C
170 °C-4h	95.51	4.49	1.63	0.81
170 °C-6.8 h	80.56	19.44	1.51	0.74
180 °C-5.3 h	80.66	19.34	1.48	0.72
180 °C-11.8 h	24.56	75.44	0.93	0.42
210 °C-7.6 h	1.25	98.75	0.70	0.29
210 °C-11.8 h	0.01	99.99	0.69	0.28
235 °C-2h	95.21	4.79	1.62	0.80
235 °C-9.8 h	0.00	100.00	0.69	0.28
245 °C-2.6 h	63.95	36.05	1.32	0.63
245 °C-3.8 h	2.82	97.18	0.72	0.30
245 °C-6.8 h	0.00	100.00	0.69	0.28

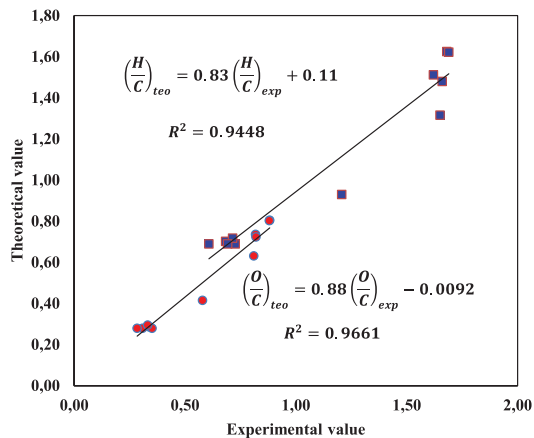


Fig. 7. Correlation between theoretical and experimental atomic ratios.

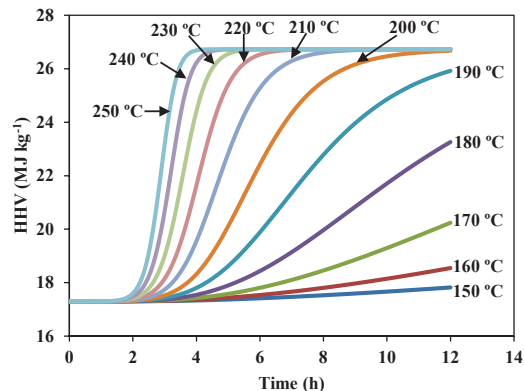


Fig. 8. Correlation between theoretical and experimental atomic ratios.

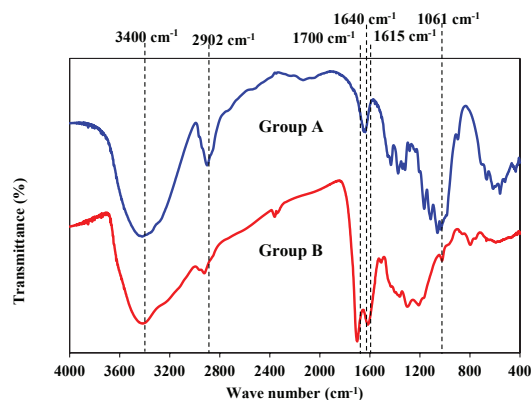


Fig. 9. FTIR of Group A and Group B samples.

Table 5
Main bands and the corresponding assignments.

IR region (cm ⁻¹)	Vibration (cm ⁻¹)	Assignments	Sample	
			Group A	Group B
3700–3000	3400, 3336, 3282, 3238	O–H (stretching)	+++	++
3000–2800	2958, 2922, 2902	C–H _x (stretching)	+++	+
1800–1500	1700	O–H (bending)	+++	++
	1640, 1615, 1573, 1506	C=C stretching frequencies		
1500–650	1374, 1170, 1295, 1061, 1033, 985	C=O stretching frequencies		
		C–O–C aliphatic ethers)	+++	+
		C–O (stretching)		

$$HHV = 23.9 \left(\frac{O}{C} \right)^2 - 43.7 \left(\frac{O}{C} \right) + 37.1 \quad (16)$$

It seems evident that the resulting solids are comprised of both unreacted and converted cellulose (e.g. hydrochar) and their proportions determine the H/C and O/C values. The kinetics model proposed allows the unreacted cellulose and hydrochar fraction to be calculated and, therefore, to determine the H/C and O/C theoretical values. For this determination, the empirical formulas of the hydrochar fraction were assumed to be those of the 245 °C–6.8 h sample (CH_{0.69}O_{0.28}) and for the cellulose CH_{1.67}O_{0.83}. The obtained data are presented in Table 4. The theoretical H/C and O/C are in good agreement with the experimental data, as can be observed in Fig. 7, thus endowing the proposed kinetics model with validity in providing a simplified picture of the HTC process of cellulose. Moreover, applying Eq. (16) a theoretical HHV can be calculated, so that the energy densification kinetics can be described. In Fig. 8 are plotted the theoretical HHV values of the hydrochar from cellulose that could be produced using our experimental device in a range of temperatures from 150 to 250 °C. This graph puts in evidence the high influence of temperature in the energy densification of cellulose.

3.3. FTIR analyses

By FTIR is possible to follow the structural and chemical changes during hydrothermal carbonization. In Fig. 9 the representative spectrum of Groups A and B are plotted. From a simple observation of Fig. 9, one can infer that both groups present many differences in their chemical nature. Differences within each groups were negligible and sample 180 °C–11.8 h had a spectrum similar to that of the Group A. Table 5 shows a summary of the main bands and the corresponding assignments, which were made according to suitable bibliography [29]; in this table, the sign + accounts for the intensity of the signals found in the spectra, and corresponds to a qualitative evaluation made by the authors in order to favor the spectra interpretation:

IR region 3700–3000 cm⁻¹: The band at 3400 cm⁻¹ was attributed to –OH stretching vibration in hydroxyl groups. Samples of Group A show the typical symmetric, intense band of cellulose, indicating the presence of a large amount of hydroxyl groups in this sample. This peak becomes less intense and less symmetric in samples with high hydrochar fraction (Group B). These results suggest that there is dehydration during hydrocarbonization, which is in agreement with the elemental analysis.

IR region 3000–2800 cm⁻¹: The intense bands centered at 2902 cm⁻¹ in Group A are associated with aliphatic carbon –CH_x asymmetric and symmetric stretching vibrations, indicating the presence of alkanes. These bands showed a prominent reduction in Group B.

IR region 1800–1500 cm⁻¹: This region contains a single vibration at 1640 cm⁻¹ in Group A samples, which can be assigned to –OH bending of absorbed water. Samples of Group B show two

intense bands at 1700 and 1615 cm⁻¹. These have been assigned to –C=C and –C=O stretching frequencies, respectively [30,31].

IR region 1500–650 cm⁻¹: In samples of Group A, the intense bands at 1061, 1033, and 985 cm⁻¹ can be assigned to –C–O–C in aliphatic ethers and alcohol –C–O stretching. It is evident that most of the pyranose structures of cellulose are still preserved in these samples. The absence of these bands in Group B confirms the importance of dehydration processes taking place during HTC.

4. Conclusions

We have described a study of the hydrothermal carbonization of cellulose, using different temperature and time conditions. The kinetics of the process was studied developing a first-order reaction model, where chemical and heat transfer processes were connected and resolved simultaneously, allowing the behavior of the process to be simulated with accuracy.

The following conclusions can be drawn from the results of the study:

1. The application of the finite elements software COMSOL Multiphysics allowed the construction of a model describing cellulose HTC kinetics, which takes into account the temperature evolution during the experiments. The good fit to the experimental data endows this model with validity to forecast the behavior of the process for given experimental conditions.
2. According to the model, mass species evolutions are described by sigmoid curves (S-shape) and the presence of an induction period confirms the importance of taking into account the heat-up time and not only the T-constant period during the experiments. Moreover, the model indicates that temperature plays a main role on cellulose HTC reaction, affecting both pre-exponential and exponential factors of k₁.
3. Atomic H/C and O/C ratios and FTIR spectra indicate that dehydration pathway plays the main role in the cellulose hydrocarbonization under our experimental conditions. With respect to energy densification, there was a strong dependence of HHV on the processing conditions, with its experimental values ranging from 17.0 to 28.2 MJ kg⁻¹. The results suggest that there is a quadratic relationship between HHV and the atomic ratios. Finally, it is interesting to highlight from a practical point of view that the model is able to describe the changes in the chemical composition and energy densification taking place during cellulose hydrocarbonization.

Acknowledges

The authors are grateful to “Supporting action plans for Groups registered in the Catalogue of Research Groups of Government of Extremadura, GR15034, to the “Ministerio de Economía y Competitividad”, from Spain, for financial help through Project CTM2014-55998-R, and also to the Computing and Advanced

Technologies Foundation of Extremadura, which kindly allowed the use of their Lusitania Supercomputer (of COMPUTAEX) for modelling calculations.

References

- [1] Medium-Term Oil Market Report, 2014. IEA (International Energy Agency). Available at: www.iea.org.
- [2] Ramchandra P, Boucar D. Green energy and technology. London Dordrecht Heidelberg New York: Springer; 2011.
- [3] Basu P. Biomass gasification and pyrolysis. Practical design and theory. Oxford: Academic Press; 2010.
- [4] Klass DL. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. San Diego, California: Academic Press; 1998.
- [5] Román S, Nabais JMV, Laginhas C, Ledesma B, González JF. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. Fuel Process Technol 2012;103:78–83.
- [6] Álvarez-Murillo A, Ledesma B, Román S, Sabio E, Gañán J. Biomass pyrolysis towards hydrocarbonization. Influence on subsequent steam gasification processes. J Anal Appl Pyrol 2015;113:380–9.
- [7] Libra Judy A, Ro Kyoung S, Claudia Kammann, Axel Funke, Berge Nicole D, York Neubauer, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. Biofuels 2011;2(1):89–124.
- [8] Rizhikovs J, Zandersonsa J, Spincea B, Dobelea G, Jakabb E. Preparation of granular activated carbon from hydrothermally treated and pelletized deciduous wood. J Anal Appl Pyrol 2012;93:68–76.
- [9] Fernandez ME, Ledesma B, Román S, Bonelli PR, Cukierman AL. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. Bioresour Technol 2015;183:221–8.
- [10] Hao W, Björjman E, Lilliestrale M, Hedin N. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂. Appl Energy 2013;112:526–32.
- [11] Heilmann SM, Davis HT, Jader LR, Lefebvre PA, Sadowsky MJ, Schendel FJ, et al. Hydrothermal carbonization of microalgae. Biomass Bioenergy 2010;34:875–82.
- [12] Mumme J, Eckervogt L, Pielert J, Diakité M, Rupp F, Kern J. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. Bioresour Technol 2011;102:9255–60.
- [13] Álvarez-Murillo A, Román S, Ledesma B, Sabio E. Study of variables in energy densification of olive stone by hydrothermal carbonization. J Anal Appl Pyrolysis 2015;113:307–14.
- [14] Catallo JW, Shupe TF, Eberhardt TL. Hydrothermal processing of biomass from invasive aquatic plants. Biomass Bioenergy 2008;32:140–5.
- [15] Sabio E, Álvarez-Murillo A, Román S, Ledesma B. Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: influence of the processing variables. Waste Manag January 2016;47(Part A):122–32.
- [16] He C, Apostolos G, Jing-Yuan W. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. Appl Energy 2013;111:257–66.
- [17] Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. Biofuel Bioprod Bior 2010;4(2):160–77.
- [18] Falco C, Baccile N, Titirici MM. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. Green Chem 2011;13:3272–81.
- [19] Gao Y, Wang XH, Yang HP, Chen HP. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. Energy 2012;42:457–65.
- [20] Lu X, Pellechia PJ, Flora JRV, Berge ND. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. Bioresour Technol 2013;138:180–90.
- [21] Reza MT, Yan W, Uddin MH, Lynam JG, Hoekman SK, Coronella CJ, et al. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. Bioresour Technol 2013;139:161–3.
- [22] Bandura AV, Lvov SN. The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density. J Phys Chem Ref Data 2006;35(1).
- [23] European Committee for Standardization. Technical specification CEN/TS 14918: 2005. Solid biofuels— method for the determination of calorific value. 2005.
- [24] Cengel, Y. and Ghajar, A. Heat and mass transfer: fundamentals and applications. 3rd ed. Chapter. Mc-Graw Hill Education, New York.
- [25] Churchill SW, Chu HS. Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate. Int J Heat Mass Transf 1975;18:1323–9.
- [26] Bobleter O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. Prog Polym Sci 1994;19:797–841.
- [27] Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Froling M, Antal MJ, Tester JW. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. Energy Environ Sci 2008;1:32–65.
- [28] Keiluweit M, Nico PS, Johnson MG, Kleber M. Dynamic molecular structure of plant biomass derived black carbon (biochar). Environ Sci Technol 2010;44:1247–53.
- [29] Fanning PE, Vannice MA. A drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. Carbon 1993;31:721–30.
- [30] Abidi N, Cabrales L, Haigler CH. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. Carbohydr Polym 2014;100:9–16.
- [31] Pastorova I, Botto RE, Arisz PW, Boon JJ. Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, F IR, and NMR study. Carbohydr Res 1994;262:27–47.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaap

Biomass pyrolysis toward hydrocarbonization. Influence on subsequent steam gasification processes[☆]

A. Álvarez-Murillo^a, B. Ledesma^{a,*}, S. Román^a, E. Sabio^a, J. Gañán^b^a Departamento de Física Aplicada, Avda. Elvas s/n, 06006, Spain^b Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales, University of Extremadura, Avda. Elvas s/n, 06006, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 July 2014

Received in revised form 18 February 2015

Accepted 27 February 2015

Available online 14 March 2015

Keywords:

Biomass

Energy densification

Gasification

Hydrocarbonization

ABSTRACT

This work aims to investigate how the carbon densification provided by hydrocarbonization (HTC) of biomass can improve its subsequent exploitation by steam gasification processes, in comparison with traditional pyrolysis. For this task, olive waste was subjected to HTC and pyrolysis. Then the hydrochar (HC) and char (PYR), as well as the pristine precursor (BIO), were steam gasified in a lab-scale experimental installation. The influence of steam flow rate (0.5–1 g min⁻¹) and temperature (700–900 °C) on the composition of the gas evolved (H₂, CO, CO₂, CH₄) was investigated.

The results indicated that biomass densification via both pretreatments modifies the gas profiles during gasification, improving H₂ and CO production (especially at 900 °C) as well as the heating value. The removal of volatile matter during the pretreatment and greater proportion of fixed carbon can provide a more stable concentration of energetic gases with time, thus improving the overall process from an industrial point of view.

The greater effectiveness of HC was demonstrated not only because it allowed recovering a higher amount of the precursor's initial energy but also because of the intrinsic cost and environmental advantages of the process.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

As the efforts to provide a greater participation to non-fossil sources of energy are increasing, the search of more efficient ways to use renewable and environment friendly methodologies is an imperative [1]. Among the several renewable options, biomass stands out due to well-known reasons, such as availability, zero carbon dioxide balance, empowerment of rural areas and adaptability to different exploitation technologies.

In the frame of biomass exploitation, gasification is a well-established technology, although it still has to overcome some drawbacks regarding the overall process. One important issue to overcome regarding the use of biomass is related to its low energy density, mainly due to its high humidity and volatile matter contents.

These inconvenients can be solved in part by subjecting the biomass to pretreatments, such as drying or carbonization via torrefaction or pyrolysis. However, in recent years, the possibility of

subjecting biomass to hydrocarbonization (HTC) has attracted the scientific communities attention due to many advantages [2,3]. By HTC, a material is heated in water under mild temperature and pressure conditions; as a result, a solid phase called hydrochar (HC) is obtained [2–4].

Compared to traditional carbonization methods, HTC offers several advantages. Firstly, it uses moderate temperatures and does not require the feeding of any inert gas. Just water is needed, and a source of heat, which will be in any case less exigent than that of torrefaction or pyrolysis. Although some energy is lost due to water evaporation during HTC, the overall process, considering thermal degradation reactions, is exothermal.

Another important advantage stands on the fact that it can be used with high moisture content biomass, which is a serious inconvenient for the other processes, and implies an additional and costly pre-drying. As disadvantages, it can be mentioned that during HTC processes the pressure of the system is increased above atmospheric one [5]; in consequence the reactor has to be safely sealed to prevent any risk, which results in a difficult implementation of continuous operation regimes.

Regarding the final properties of the HC, other interesting advantages have been reported. The surface chemistry and structural characteristics of these materials make them suitable for

[☆] Selected Paper from Pyrolysis 2014, Birmingham, U.K. 19–23 May 2014.

* Corresponding author. Tel.: +34 924289600; fax: +34 924289601.

E-mail address: beatrizlc@unex.es (B. Ledesma).

several applications such as soil remediation or adsorption [6]. Regarding the liquid phase, it can be regarded as a source of chemicals [7,8] or, provided its aqueous phase has been removed, as potential biofuel in combustion engines and combined cycle gas turbines to generate electricity [9]. In this sense, the recovery of these chemicals would improve the economics of the overall process. On the other hand, it has to be taken into account that the large content of oxygenated compounds in this phase content can result in serious damage to equipment. Also, due its toxicity, it can cause dangerous diseases to living beings, and in consequence the discharge of these organic compounds has to be made following suitable procedures.

Despite the great interest arisen by HC processes, there are just a few pieces of research investigating how hydrochars can improve thermochemical biomass behavior, from a practical point of view. Pala et al. have recently compared the combustion characteristics of hydrocarbonized and torrefied grape pomace [10]. These authors observed that HC provided a greater energy density and improved combustion characteristics; moreover, HC gave a greater aromaticity to the fuel and as a further advantage the liquid phase formed during HC conferred an additional value to this process, due to its antioxidant characteristics. Parshettia et al. investigated the co-combustion of coal and hydrochars from urban sewage sludge and concluded that the blends had suitable characteristics for being considered as energy source while minimizing greenhouse gas emissions [11].

In this work, the suitability of HTC as upgrading pretreatment for subsequent biomass steam gasification was studied comparatively with pyrolysis. To the best of the authors' known, gasification processes have not been investigated so far with HCs.

Using olive waste as starting material, three precursors were subjected to gasification: HC (hydrochar), PYR (char obtained by pyrolysis) and BIO (pristine biomass, not pretreated). For all of them, gasification was performed changing experimental conditions (temperature, 700–900 °C, and steam flow rate, 0.5–1 g min⁻¹) in order to assess if the thermal decomposition pathway was modified as a consequence of the pretreatment.

2. Experimental

2.1. Materials

The biomass tested, olive stone, was provided by Finca La Orden in Badajoz, (Extremadura, southwest Spain). Olive stones were chosen as precursor due to its abundance; in Mediterranean regions, oil farming is a significant feature of land use.

Prior to use, olive stone was cleaned, milled and screen-sieved, and a particle size of 1.00–2.00 mm was reserved for further analyses.

Biomass (BIO) and pretreated samples (HC and PYR, for hydrochars and chars from pyrolysis, respectively) were analyzed in terms of their proximate and ultimate analyses following the corresponding technical specifications [12], and high heating value (HHV) with a bomb calorimeter (Parr). Also, their non-isothermal thermogravimetric behavior under inert conditions was analyzed with a thermobalance (TA Instruments); in these analyses the experimental conditions (10 °C min⁻¹; Ar flow of 100 mL min⁻¹) were chosen based on previous tests which showed that under these conditions diffusional effects were negligible.

2.2. Pretreatments

2.2.1. Pyrolysis

The pyrolysis pretreatment was developed on a fixed bed cylindrical reactor inserted in an electric furnace, using an initial amount

of 10 g of pristine biomass. Detailed technical characteristics and dimensions have been described elsewhere [13]. Briefly, it has an inner diameter of 4 cm (outer diameter of 4.3 cm) and total height of 75 cm, and is provided with a stainless steel basket, in which the sample was placed.

The reactor has a lateral inlet for the feeding gas (N₂, 100 mL min⁻¹), and in the top of the reactor there is an outlet for the gas products, which communicates with the cooling system, in which heavy molecular weight gases are condensed.

Pyrolysis processes were performed at 600 °C during one hour, based on previous experimentation; these studies were devoted to investigate the influence of pyrolysis temperature (in the range 400–900 °C) on the final properties of the char. This study concluded that 600 °C was the optimal pyrolysis temperature, because using a higher temperature did not improve the char final characteristics.

2.2.2. Hydrocarbonization

HTC processes were performed in a 0.15 L stainless steel autoclave (Berghof, Germany). A volume of deionized water solution (0.15 L) containing a mass of olive stone (10 g) was added to a Teflon sealed vessel and then inserted into the autoclave, which was then heated in an oven at 220 °C during 20 h. After reaction, the autoclave was cooled down at room temperature. These experimental conditions are based on previous studies which demonstrated that they provide a suitable carbon densification with a moderate solid yield (near 65%) [14]. Later on, the HC was dried in an oven at 110 °C overnight.

2.2.3. Gasification

Gasification processes were carried out at atmospheric pressure the same reactor described in Section 2.2.1. All runs were performed in a fast mode, according to the following procedure; the basket was loaded with the raw material (2 g) and located in the cooling zone of the reactor, while a gas flow of inert gas was fed (N₂, 100 cm³ min⁻¹) and maintained for at least 1 h to remove air from any part of the installation. Subsequently, the heating system was turned on to the targeted temperature, and once the set point had been reached, the basket was lowered down to the heating zone, and the N₂ flow was substituted by steam (0.5–1 g min⁻¹). Water steam was produced from distilled water in an electric evaporator which was fed by a peristaltic bomb. The gas produced was made to pass through a quenching system (glass recipients covered by ice), where the tars and condensable liquids were collected. Next, the gas flow rate was measured with a flowmeter and gas samples were collected at regular intervals in 50 mL glass bulb units for further analysis. Runs were extended for 60 min. Afterwards, heating was turned off and the basket was moved back to the cooling zone.

The composition of the gas produced (H₂, CO, CO₂ and CH₄), was analyzed by gas chromatography, by gas chromatography (GC), using two gas chromatographs (HRGC 4000, KONIK). Both equipments are identical, although their columns are fed with different carrier gases: He and N₂. In the first case CO, CO₂ and CH₄ are monitored, while H₂ is analyzed using N₂ as carrier, in order to avoid interferences due to the similar thermal conductivity of H₂ and He.

The nomenclature chosen for each experimental series has been precursor/temperature/steam flow rate/. In this way HC/700/1 denotes a run which was performed with hydrochar, at 700 °C, using a steam flow rate of 1 g min⁻¹.

3. Discussion of results

3.1. Precursors

Table 1 shows the proximate and ultimate analyses, as well as the HHV of pristine olive waste (BIO) and pre-treated waste (PYR

Table 1
Proximate and ultimate analysis (%) and HHV (kJ kg⁻¹) of pristine and pretreated materials.

	Proximate analysis ^a (%)					Ultimate analysis ^a (%)				
	Volatile	matter	Fixed carbon	Ash	Moisture	N	C	H	O	HHV (kJ kg ⁻¹)
BIO	71.8		16.4	1.4	10.4	0.3	45.6	6.2	47.9	16900
PYR	24.3		71.5	2.1	2.1	0.3	86.8	2.1	10.8	32400
HC	53.9		40.4	2.0	3.7	0.2	66.2	5.1	28.5	26550

^a As-received basis.

and HC). It is obvious that carbonization by both methods involved a clear increase in the content of carbon of the original material, with a decrease in volatile matter and moisture, especially in the case of PYR. Also, the dissimilar change in the oxygen content of the precursors after each treatment is interesting; while PYR has lost most of it, HC still contains a significant fraction of this element, because of the milder carbonization conditions, and in coherence with the presence of acidic groups on its surface. Finally, the content of nitrogen is similarly low for the three samples, and no sulfur was detected in them.

Regarding the HHV of the three precursors, the results are directly related to the carbon content of the materials, in the sequence PYR > HC > BIO. At this point it is interesting to raise up that the solid yield of HC (65.4%) is significantly higher than that of PYR (24.7%). This great difference between both pretreatments makes the second one to be much more effective, if one considers the energy provided by 1 kg of starting biomass. This is really interesting since it reveals the economic advantage of using the second pretreatment, which is, moreover, much more environmental friendly.

The materials were also analyzed in terms of their thermal degradation behavior; the corresponding TG/DTG curves are displayed in Fig. 1. From this Figure several conclusions can be drawn out. Firstly, the differences on the volatile content of the materials are evidenced by the values of total weight loss, which follow the sequence: PYR < HC < BIO. Secondly, the different features of TG/DTG curves are indicative about the dissimilarities on their composition, as a consequence of the pretreatments, as it is described below.

On the one hand, BIO exhibits typical features of lignocellulosic materials. After the first mass loss associated to drying process, it shows a marked mass drop localized in different stages; this is particularly evident from DTG curve, in which two overlapped peaks are found in the range 180–380 °C, and then a residual mass loss is observed up to the end of the process. The overlapping of these two peaks during this temperature interval is associated to the presence of hemicellulose and cellulose, while lignin, harder to decompose,

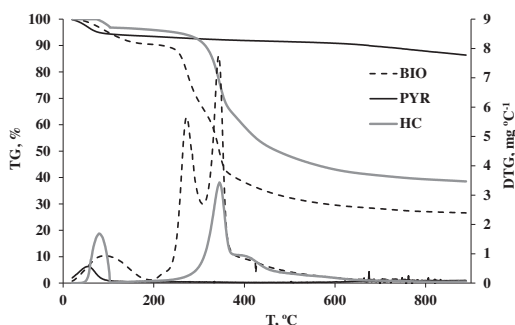


Fig. 1. TG and DTG curves of samples BIO, PYR and HC.

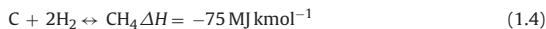
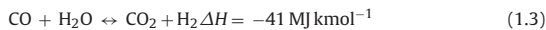
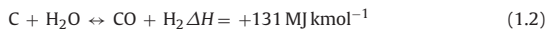
is associated to a wide temperature range (some authors identify its degradation in the range 175–800 °C [15]).

On the other hand, in the case of sample HC, the thermal behavior is very different; firstly, it shows a marked DTG peak in the drying region, as indicative of a greater content of water as a consequence of hydrothermal treatment. Secondly, the thermal behavior in the range 180–380 °C is very interesting: as a consequence of the presumable loss of hemicellulose during HTC process, the two-peak signal found in BIO has now lost the first peak and just the second one remains for HC. It is very interesting that this second peak is located exactly in the same temperature period for both BIO and HC, although it has been attenuated, suggesting a decrease in the cellulose content after HTC process. Then, the residual weight loss associated mainly to lignin is similar for both HC and BIO.

Finally, TG/DTG profiles of sample PYRO are very different. In this case, apart from the drying step, almost no mass decrease is observed up to 600 °C, which is consistent with the process temperature. Then, a slight thermal degradation is found, which can be associated to the removal of heaviest molecular weight compounds of lignin, in the late stages of charring process.

3.2. Gasification reactions

During the process of gasification of carbon materials, and apart from drying and primary pyrolysis reactions, the principle chemical reactions taking part in the process are the following [16,17]: the Bourdourad Reaction (1.1), water gas Reaction (1.2), water gas shift Reaction (1.3), hydrogasification Reaction, Eq. (1.4) and steam reforming Reaction (1.5). Combustion reactions do not need to be considered in determining an equilibrium composition, since reactions with free oxygen are essentially complete under gasification conditions



The enthalpies of reaction have been given for standard conditions (298 K; 1.013 bar); the standard enthalpy of formation of carbon has been taken as 12.5 kJ mol⁻¹. In the following sections, the prominence of these equilibria will be discussed.

3.2.1. Influence of temperature

The influence of temperature (700–900 °C) was studied for each precursor at the steam flow rate of 1.0 g min⁻¹. In gasification, changes temperature within narrow limits can produce significant shifts on the participating reactions and thus significant changes on the equilibrium composition and gas production are expected [16,17].

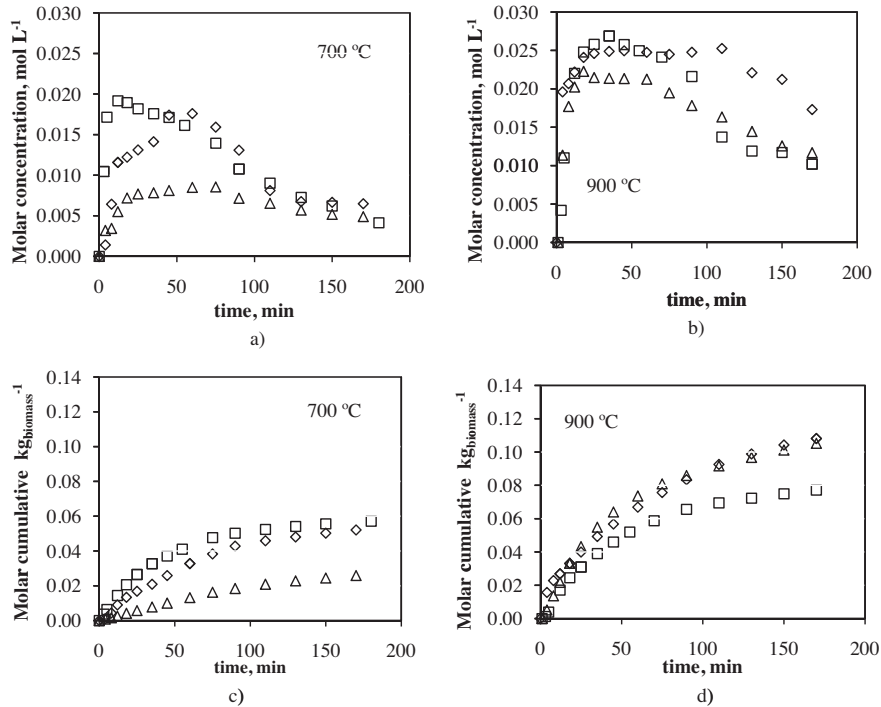


Fig. 2. Evolution of H₂ molar concentration with time (a and b) and the cumulated profiles (c and d) at 700 and 900 °C. Symbols: Triangle: HC; Square: BIO; Rhombus: PYR.

The results regarding the different gases have been collected in Figs. 2–5 and will be discussed separately in the following sections.

3.2.1.1. Hydrogen production. Fig. 2 shows the evolution of H₂ molar concentration with time (a and b) and the cumulated profiles (c and d) at 700 and 900 °C, respectively.

Firstly, the effect of temperature of H₂ production is clear in all cases; a greater temperature yields a higher concentration of this gas. This tendency can be found in most of the pieces of work dealing with hydrogen production via steam gasification from biomass [18], and is primarily associated to the participation of classical H₂-production reactions, that is to say, water gas (1.2) and water gas shift Reactions (1.3).

A more detailed examination of the concentration profiles allows realizing that their shape depends on the raw material. While for HC and PYR the concentration grows at the beginning of the process and then shows a gradual slight decrease, maintaining almost constant values at the end of the process, BIO sample exhibits a rapid H₂ increase at the beginning of the process with a drastic decrease at the end. This information can also be inferred from the plots of cumulate moles (Fig. 2c and d). In this case, it is remarkable how the quantity of hydrogen moles increases during a longer period of time for PYR and HC, in comparison with BIO.

These results are consistent with the differences on the proximate analysis of these materials. According to the general scheme of gasification [17], this process is localized in three stages; the first one is devolatilization, and starts at temperatures about 350 °C. This stage is more important for materials with greater volatile matter content and involves the production of a variety of species, such as tars, hydrocarbon liquids and gases, including mainly CH₄, CO, H₂, H₂O and CO₂. Thereafter the partial oxidation of the carbonaceous

residue occurs. For processes in which the temperature rise is fast, as it is the case of the present study, devolatilization and gasification proceed almost simultaneously. In consequence, the gasification comprises a complex interplay in which several processes can be found: (a) oxidation reactions between the gasifying agent and the fuel, (b) reactions between the gaseous products generated in (a) and the fuel, (c) secondary reactions between the gas products described in (a).

The hydrogen generated during the steam gasification of BIO corresponds mainly to the breaking up of the material (especially its volatile matter content), and has therefore a pyrolytic origin, and is not affected in a great extent by the temperature. Differently, HC and PYR, which have lower volatile matter and greater carbon content present a gradual increase of H₂ production, as a consequence of the prolonged oxidation of the carbonaceous residue, which is clearly more sensitive to temperature in this range.

3.2.1.2. Carbon dioxide and carbon monoxide production. Since the production of these two compounds is usually related to each other via Boudouard equilibrium (1.1), and water gas shift Reaction (1.3) it is very interesting to analyze their behavior at the same time. The participation of partial combustion, in which both gases also take part, is not considered, since under steam gasification conditions, it is far less prominent than the previous ones [17].

Figs. 3 and 4 display both the concentration profiles and the molar cumulative productions for CO and CO₂, respectively, at both temperatures. Firstly, it is outstanding that CO concentration (Fig. 3) follows a similar trend for the three materials at 900 °C; it starts from a high value and then decreases gradually with time, with a very low concentration at periods of time greater than 100 min. This decrease is less drastic in the case of HC.

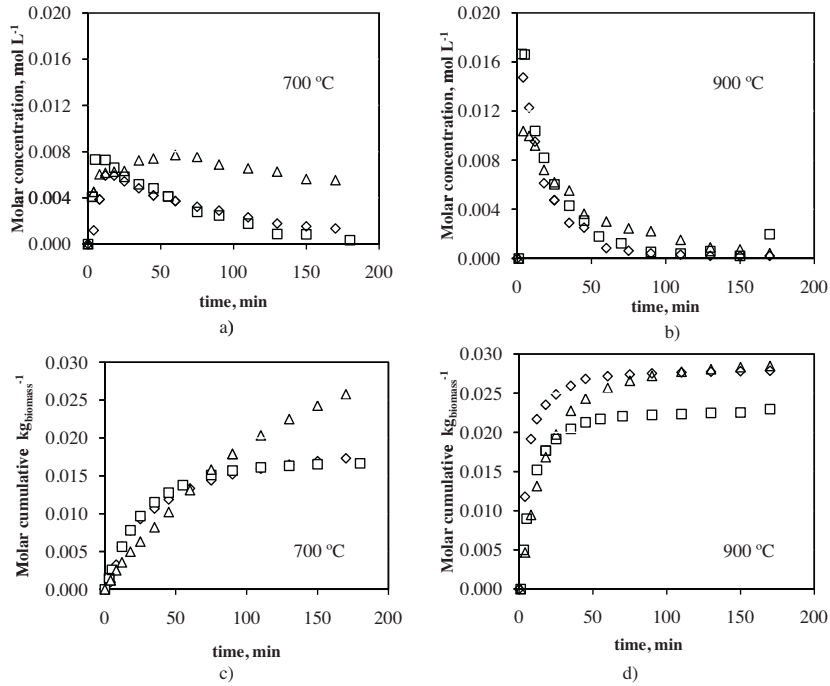


Fig. 3. Evolution of CO molar concentration with time (a and b) at 700 and 900 °C and the cumulated profiles (c). Symbols: Triangle: HC; Square: BIO; Rhombus: PYR.

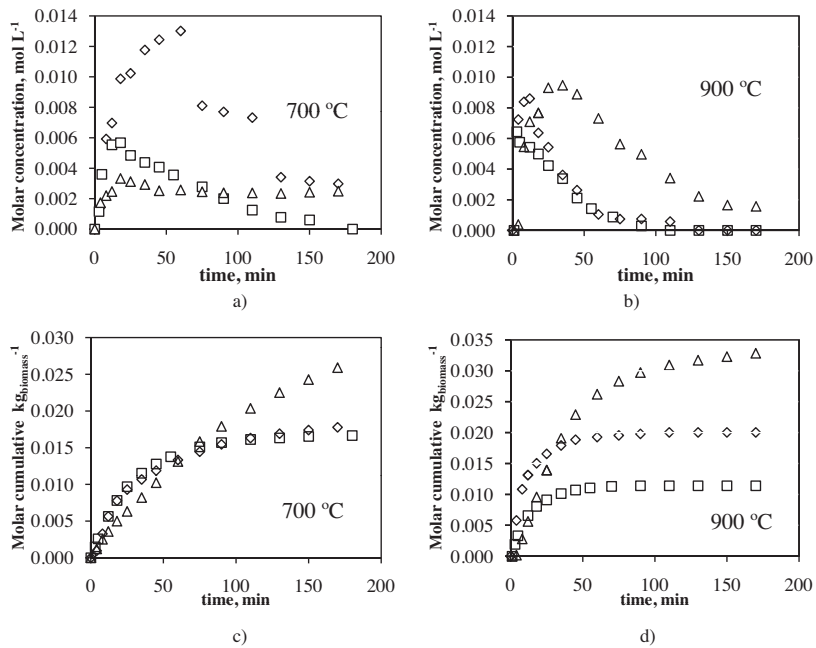


Fig. 4. Evolution of CO₂ molar concentration with time (a and b) at 700 and 900 °C and the cumulated profiles (c). Symbols: Triangle: HC; Square: BIO; Rhombus: PYR.

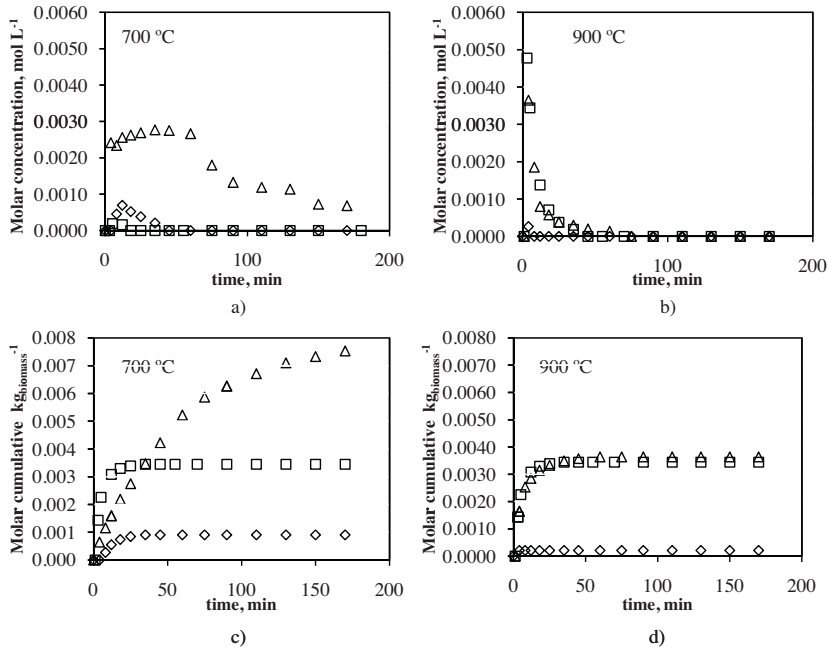


Fig. 5. Evolution of CH₄ molar concentration with time (a and b) and the cumulated profiles (c and d) at 700 and 900 °C. Symbols: Triangle: HC; Square: BIO; Rhombus: PYR.

At 700 °C the concentrations of CO are much lower than at 900 °C, which is consistent with the endothermic character of Boudouard equilibrium (1.1), as well as water gas Reaction (1.2); for both processes, at temperatures higher than 850 °C, the equilibrium lies almost completely on the side of carbon monoxide [16]. Moreover, a detailed examination of the plots reveals additional information: BIO and PYR show a decrease in concentration much softer than at 900 °C, and HC stands out for the stability of the concentration, up to the end of the process. Regarding CO₂, it is very interesting to compare its profile with that of CO. Previous pieces of research have already pointed out how these two gases usually follow a related pattern [19]. From Fig. 4, it can be figured out that HC presents a gradual production rise, in comparison with BIO and PYR, for which the gas is mainly released at the beginning of the process. Also, the delay in the concentration is moved toward longer periods of time at 700 °C, as it also happened in the case of CO. Finally, the total molar production is higher at 900 °C for the three materials, indicating a greater extent of conversion.

As a whole, these results are indicative of a different gasification pathway for the three materials. For biomass, most of the material is oxidized at the beginning of the process, while PYR and specially HC maintain the production of gas, as a consequence of their greater content of carbon. These materials, as a result of the previous energy densification treatment are therefore more interesting for gasification; the clue at this point is that HC reacts slower and can therefore provide a more constant gas feeding, which would be very interesting for its application at industrial scale.

3.2.1.3. Methane production. Fig. 5 collects the experimental data corresponding to methane concentration and cumulative molar production at both temperatures.

From Fig. 5, several points can be raised up. Firstly, it is obvious that the use of a greater temperature causes a faster release of CH₄, although its concentration is markedly lowered after a few minutes, so that the global production of this gas is lower at 900 °C than at 700 °C. These results can be explained considering the mechanisms why this gas can be produced. On the one hand and mainly, CH₄ is related to thermal cracking during pyrolysis process; on the other hand, this gas can be formed by means of hydrogasification (1.4) and methanation (reverse steam reforming, (1.5)) equilibria. The thermal cracking can be considered as long as temperature is high enough to guarantee devolatilization (both 700 and 900 °C are suitable for it). However, thermodynamically, the participation of the two equilibria is inhibited as temperature is increased and their participation will be very little at 900 °C. In addition, pyrolysis only occurs at the very beginning of the process while gasification reactions proceed during longer periods of time. From Fig. 5 one can observe that in general CH₄ presents a maximum and then shows a steep decreasing concentration. In addition, PYR shows the lowest CH₄ production, in coherence with its lowest content of volatile matter. Both facts evidence the pyrolytic origin of CH₄ under the experimental conditions studied.

However, an important issue that can be highlighted at this point is the outstanding production of methane that is found in the case of the HC. Especially at 700 °C it is very remarkable how the production of methane increases during a long period of time. The fact that a high concentration of this gas is maintained during a longer period of time for experiment 700/1/HC is indicative that there is a source of CH₄ formation (probably processes (1.4) and (1.5)), which is inhibited for this material at 900 °C, and is more prominent with HC than with the other precursors. Although in the case of CH₄, 700 °C might be regarded as more convenient than 900 °C, the subsequent analysis, in which steam flow rate influence is analyzed,

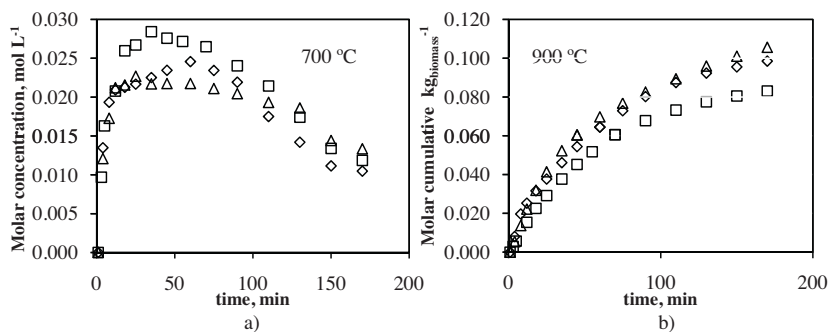


Fig. 6. Evolution of H₂ molar concentration with time at 900 °C and the cumulated profiles (b) at 900 °C. Symbols: Triangle: HC; Square: BIO; Rhombus: PYR.

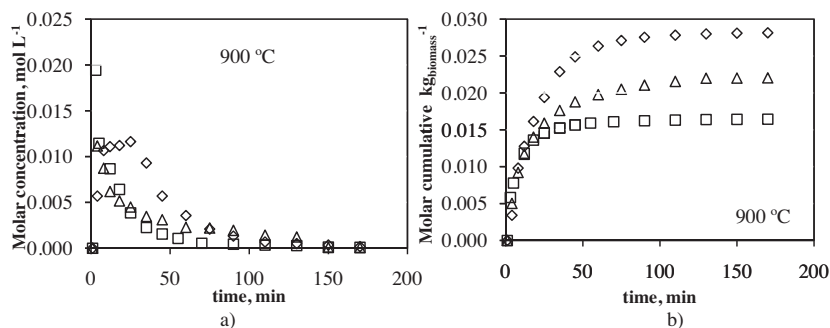


Fig. 7. Evolution of CO molar concentration with time (a) and the cumulated profiles (b) at 900 °C. Symbols: Triangle: HC; Square: BIO; Rhombus: PYR.

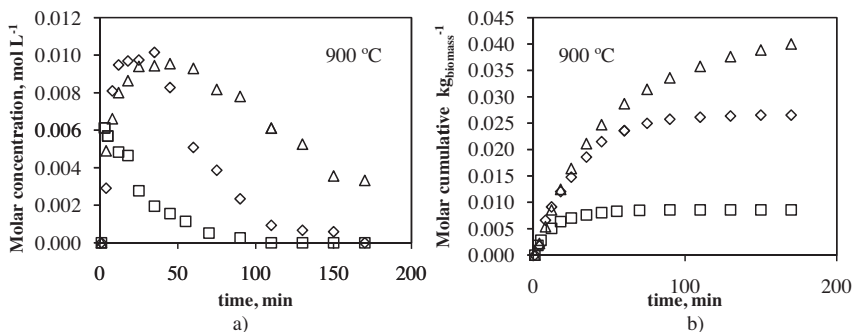


Fig. 8. Evolution of CO₂ molar concentration with time (a) and the cumulated profiles (b) at 900 °C. Symbols: Triangle: HC; Square: BIO; Rhombus: PYR.

was performed at 900 °C, since it provided more interesting results, as a whole.

3.2.2. Influence of steam flow rate

The influence of steam flow rate (0.5–1 g min⁻¹) was studied for each precursor at 900 °C. The gas analysis results for the flow rate of 0.5 g min⁻¹ are displayed in Figs. 6–8, and are analyzed in next sections (1 g min⁻¹ results have been displayed in Figs. 2–5).

3.2.2.1. Hydrogen production. From Fig. 6a, where H₂ concentration profiles have been plotted, it is evident that an important fraction

of this gas comes from the defragmentation of biomass volatile matter, more abundant in the case of BIO, which is located at the early stages of the process. For PYR and specially HC, H₂ is produced later, and the concentration levels are maintained at longer periods of time, indicating that in these cases H₂ is formed via oxidation reactions. A similar tendency was found for 1 g min⁻¹ run (see Fig. 1a). If the cumulative molar production is considered (Fig. 2b and Fig. 6b) a similar trend is found. On the other hand, from cumulated profiles (Fig. 5b), it is evident that for this flow rate, both pretreatments also cause an improvement of results.

It might be expected, considering water gas (1.2) and water gas shift (1.3) equilibria, that using a greater steam flow rate should

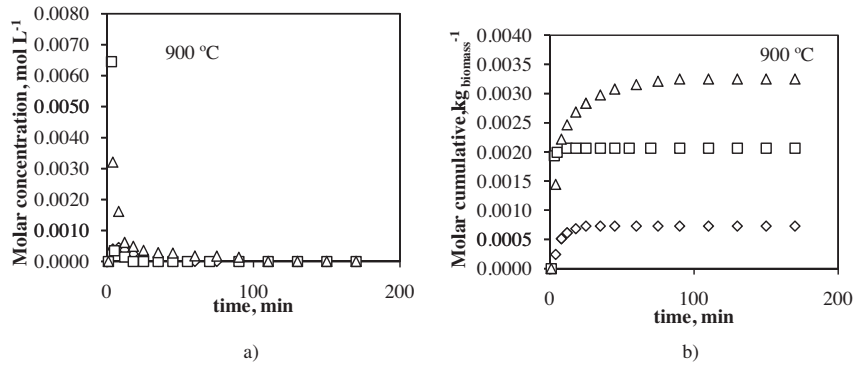


Fig. 9. Evolution of CH_4 molar concentration with time (a) and the cumulated profiles (b) at $900\text{ }^\circ\text{C}$.

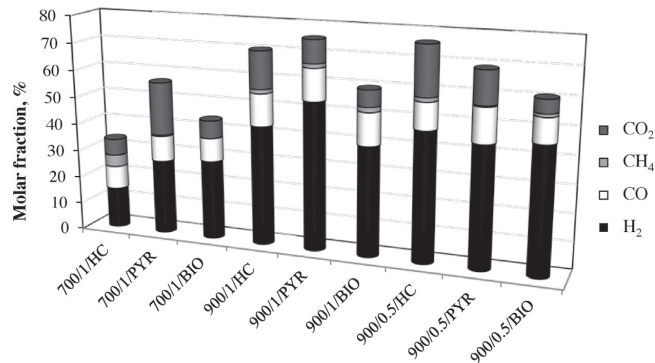


Fig. 10. Gas composition (molar fractions, %).

result in an enhanced H_2 production. However, in previous pieces of research using olive waste under similar conditions, the increase in steam flow rate was found to be positive within a certain range, and then showed the opposite trend [19]. In this study, BIO exhibits a slight improvement in H_2 production when 1 g min^{-1} is used. For PYR and HC, a scant influence is observed.

3.2.2.2. Carbon dioxide and carbon monoxide production. Figs. 7 and 8 collect the experimental data corresponding to concentration profiles and cumulative molar productions for CO and CO_2 , respectively. Firstly, it is interesting to observe how the curve of CO concentration (Fig. 7a) presents a different shape for HC, in comparison with PYR and BIO. While in the former case, it is produced during a longer period of time, it decreases fast for BIO and PYR, in such a way that after a few minutes, no more CO is produced. The drop is less drastic for PYR, as it also happened at 1 g min^{-1} .

Regarding CO_2 concentration, the profiles do not differ very much from the analogous run at 1 g min^{-1} . The decrease in the concentration of this gas is located at earlier stages in the sequence $\text{BIO} < \text{HC} < \text{PYR}$, and PYR shows the highest values of cumulative CO_2 .

3.2.2.3. Methane production. The molar concentration and cumulative profiles corresponding to methane have been plotted in Fig. 9.

In the first case, the marked drop at the beginning of the process indicate that this gas, under these conditions, is mainly associated to the initial pyrolysis stage. No significant differences in relation to the 1 g min^{-1} run are found. Regarding the cumulated profiles, HC reaches very similar values to $900/1/\text{HC}$, while slight differences are found in the case of BIO and PYR. Nevertheless, it has to be pointed out that the release of this compound at $900\text{ }^\circ\text{C}$ is very low, independently of the flow rate considered.

3.3. Global analysis of gasification performance

Table 2 collects the results of gas molar production regarding all the runs. From these data, and also considering the air and other hydrocarbons present in the gas leaving the gasifier, the gas molar fractions of the main gases has been calculated and is plotted in Fig. 10.

Additionally, the following characteristic parameters have been included in Table 2:

- High heating value (HHV, $\text{MJ m}^3\text{N}$), is the amount of heat produced by the complete combustion of a unit quantity of fuel, and was calculated from the gas composition (molar fractions of combustible monitored gases: H_2 , CH_4 and CO).
- Gasification energy yield (GEY), which is defined by Eq. (7) and is related to the efficiency of the gasification process:

Table 2
Gas molar production, high heating value and characteristic energetic parameters.

	Molar production (mol kg precursor ⁻¹)				HHV (kJ/m ³ N)	RE (%)	PEEP (%)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂			
700/1/HC	12.94	12.88	3.76	4.98	8285.3	31.2	31.7
700/1/PYR	25.43	8.65	0.45	17.93	6480.7	20.0	9.5
700/1/BIO	28.54	8.32	0.05	6.30	6560.1	38.6	–
900/1/HC	52.57	14.23	1.82	16.40	10224.5	38.5	39.1
900/1/PYR	54.04	11.73	0.11	8.35	7548.9	23.3	11.1
900/1/BIO	38.56	11.48	1.72	5.73	8341.5	49.1	–
900/0.5/HC	52.78	11.01	1.62	20.00	9043.7	34.1	34.6
900/0.5/PYR	49.23	14.07	0.36	13.25	8986.1	33.8	13.2
900/0.5/BIO	41.53	8.22	1.03	4.28	7099.5	41.8	–

$$\text{GEY}(\%) = \frac{\text{Energy provided by the gas produced from 1kg of precursor}}{\text{HHV of 1kg of precursor}} \times 100 \quad (7)$$

The energy provided by the gas produced from 1 kg of precursor was calculated from the gas chemical composition following Dulong Law; according to this approach, the energy supplied by a fuel is equal to the sum of the energy associated to the combustion of its combustible molecules (in our case, the molecules considered were H₂, CO and CH₄).

- Pretreatment energy efficiency parameter, which allows investigating how worthy the pretreatment (pyrolysis or hydrocarbonization) was, and is determined as:

$$\text{PEEP}(\%) = \frac{\text{Energy provided by the gas produced from 1kg of pretreated biomass}}{\text{HHV of 1kg of biomass}} \times \text{SY} \times 100$$

where SY is the solid yield involved by the pretreatment.

Several issues can be raised up from Fig. 10 and Table 2; in the first place, one can infer that the experimental conditions affect the gas composition of the gas produced (Fig. 10), and in consequence its HHV (Table 2). In general, H₂ and CO fractions increase and CH₄ fraction decreases with temperature rise for all materials, while they are scantily affected by the steam flow rate. This effect causes a clear increase of the HHV of the gas for the three materials, which is greater in all cases at 900 °C, in spite of the drop in CH₄.

In the present study, the above mentioned trends were only identified in some cases. The fact that the experimental gas composition differs from the theoretical one (i.e., the one estimated from the individual reactions) is usual and has been explained on the basis of many factors. Firstly, in a gas generator exists a partial distribution of temperature, pressure and concentration. The equilibrium composition assumes values that vary spatially with temperature and pressure. Also, not all reactions occur simultaneously, some are consecutive to others, and some of the reaction products may have an inhibiting effect on the velocities of other reactions. Moreover, the complexity of the simulation becomes harder as the material presents greater heterogeneity, as it is the case of biomass and biomass-based precursors, in comparison with coal. Finally, the ash content of the precursor (which in addition is different for each material used in this work), this will modify the prominence of some reactions. Despite these limitations the results obtained in this work allow inferring some information about the gasification process, as we describe below.

According to Le Chatelier principle, the endothermic Reactions ((1.1), (1.2) and (1.5)) are favored at increasing temperatures. This in turn would cause an increase in H₂ and CO concentration and a decrease in CH₄ and CO₂ concentration. Regarding H₂ and CO fractions, an upward trend is found as temperature is increased, for the three materials (see Fig. 10) in accordance with the results of Franco et al. [19] and Gao et al. [20]. However, the downtrend tendency is not found for CH₄ and CO₂ in all cases. This evidences the

complexity of the process and the possible overlapping of some of the equilibria involved, as previously indicated. In particular, González et al. [21] have related this effect to the prominence of secondary reactions such water gas shift reaction, which is enhanced for greater CO concentrations.

On the other hand, some differences about the gas composition obtained for the different materials worth to be highlighted. For example, at 700 °C, H₂ fraction does not show significant differences for BIO and PYR, while it is markedly lower for HC. For this latter material, the high fraction of CH₄ can suggest the participation of steam reforming Reaction (1.5), since H₂ fraction is particularly low at these conditions. Hydrogasification Reaction (1.4) might also be regarded as a possibility, but the fact that CO concentration is high at these conditions, suggests that the former equilibrium is more prone to occur.

The effect of the steam flow rate does not seem to have a significant influence on the gas composition, neither on the HHV.

Finally, it is interesting to have a look to the characteristic energetic parameters in Table 2. Firstly, the enhancement of total gas production with temperature is clear, and has been previously reported and associated to [18]: (a) fast pyrolysis at the commencement of biomass introduced into the reactor, (b) endothermic char gasification reactions, and (c) steam reforming and cracking of heavier hydrocarbons and tars.

On the other hand, GEY can give an idea about the proportion of energy that the gas produced from gasification can provide, in comparison with the original material. Obviously, this value is always lower than 100%, because some of the carbon of the precursor is lost as CO₂, and, on the other hand, it can be found on other heavy molecular weight hydrocarbons which were not measured by our GC equipment [13]. Having a glance to GEY values, one can conclude that in general HC is more efficient than PYR; that is to say, when 1 kg of HC is gasified, the relation of energy that the gas produced can provide in relation to the energy of that kg of HC is greater, than the value we would obtain if PYR was considered.

On the other hand, the convenience of HTC in comparison to PYR is definitely evidenced when PEEP is considered. Since this parameter considers the solid yield of both pretreatments (64.5 and 25.4 for HC and PYR, respectively) it allows estimating how much energy of that contained in 1 kg of biomass is kept on the gas after the biomass is pretreated and gasified. From Table 2 it is evident that HTC is much more interesting; moreover, the environment and economical advantages of this treatment would even reinforce this argument.

4. Conclusions

In this work two pretreatments (classical pyrolysis, PYR, and hydrocarbonization, HC) have been compared in terms of their potential to recover the energy of initial feedstock and improve the production of gas by steam gasification. The following concluding remarks can be highlighted:

- Despite PYR provides a higher carbon densification, HC is more convenient for subsequent gasification, because of its lower solid yield, which, as a whole, results in a greater carbon recovery.
- Compared to BIO, both pretreatments involve a greater gas production via steam gasification. In general, the effect of temperature (700–900 °C) is outstanding, providing greater quantities of H₂ and CO as it is increased, and resulting in a higher gas HHV. Dissimilarly, the effect of steam flow rate is scant, under the range studied (0.5–1 g min⁻¹).
- The gas concentration profiles were significantly affected by the pretreatments. While for biomass the gas production was virtually located only at the first stages of the process, in the case of pretreated samples, gases were found along a wider period of time since the chemical equilibria involved were present, provided carbon was still available.
- The characteristic energetic parameters showed that compared to PYR, HC allows recovering a higher fraction of the energy contained in the precursor. As a whole, HC is remarked as more convenient than PYR, not only for the benefits it presents regarding gasification but also because of its simplicity and environmental and cost benefits.

Acknowledgements

The authors are grateful to “Supporting action plans for Groups registered in the Catalog of Research Groups of Government of Extremadura”, GR10159.

References

- [1] International Energy Agency Publications, USA. Renewable Energies Report, 2013. Available at: <http://www.iea.org/topics/renewables/>
- [2] G. Garrote, H. Domínguez, J.C. Parajó, Hydrothermal processing of lignocellulosic materials, *HolzalsRoh- und Werkstoff* 57 (1999) 191–202.
- [3] S. Xiu, A. Shabazi, V. Shirley, D. Cheng, Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 88 (2010) 73–79.
- [4] A. Funke, F. Ziegler, Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* 4 (2010) 160–177.
- [5] J. Poerschmann, I. Baskyr, B. Weiner, R. Koehler, H. Wedwitschka, Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater, *Bioresour. Technol.* 133 (2013) 581–588.
- [6] M.M. Titirici, M. Antonietti, N. Baccile, Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses, *Green Chem.* 10 (2006) 1204–1212.
- [7] J. Falcó, Sustainable biomass-derived hydrothermal carbons for energy applications, in: *Doctoral Thesis, Max Planck Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung*, 2012, pp. 85–98.
- [8] J. Poerschmann, B. Weiner, I. Baskyr, Organic compounds in olive mill wastewater and in solutions resulting from hydrothermal carbonization of the wastewater, *Chemistry* 92 (11) (2013) 1472–1482.
- [9] J. Fan, T.N. Kalnes, M. Alward, J. Klinger, A. Sadehvandi, D.R. Shonnard, Life cycle assessment of electricity generation using fast pyrolysis bio-oil, *Renew. Energy* 36 (2011) 632–641.
- [10] M. Pala, I.C. Kantarli, H.B. Buyukisik, J. Yanik, Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: a comparative evaluation, *Bioresour. Technol.* 161 (2014) 255–262.
- [11] G.K. Parshetti, Z. Liua, A. Jainc, M.P. Srinivasanc, R. Balasubramaniana, Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal, *Fuel* 111 (2013) 201–210.
- [12] CEN/TS 335 Biomass standards, (2004) Technical Specifications CEN/TS-Solid Biofuels.
- [13] J.F. González, J.M. Encinar, J.L. Canito, E. Sabio, M. Chacón, Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 67 (2003) 165–190.
- [14] S. Román, J.M.V. Nabais, C. Laginhas, B. Ledesma, J.F. González, Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass, *Fuel Process. Technol.* 103 (2012) 78–83.
- [15] E. Katanaki, D. Vamvuka, P. Grammelis, E. Kakaras, Thermogravimetric studies of the behavior of lignite–biomass blends during devolatilization, *Fuel Process. Technol.* 77–78 (2002) 159–166.
- [16] C. Higman, M. van der Burgt, *Gasification*, vol. 1, Elsevier, 2008, pp. 1–16.
- [17] H.D. Schilling, *Coal Gasification: Existing Processes & New Developments*, vol. 1, Graham and Totman, 1981, pp. 5–15.
- [18] J. Udomsirichakorn, P.A. Salam, Review of hydrogen-enriched gas production from steam gasification of biomass: the prospect of CaO-based chemical looping gasification, *Renew. Sust. Energy Rev.* 30 (2014) 565–579.
- [19] C. Franco, P. Pinto, I. Gulyurtlu Cabrera, The study of reactions influencing the biomass steam gasification process, *Fuel* 82 (2003) 835–842.
- [20] N. Gao, A. Li, C. Quan, F. Gao, Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier combined with a porous ceramic reformer, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5430–5438.
- [21] J.F. González, S. Román, D. Bragado, M. Calderón, Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production, *Fuel Process. Technol.* 89 (8) (2008) 764–772.

