



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias Químicas

Posgrado en Ciencias en Ingeniería
Química

Tesis

Para obtener el grado de
Maestro en ciencias en ingeniería química

**“Simulación numérica de la
carbonización hidrotérmica de la
biomasa lignocelulósica”**

Presenta:

Arroyo Ibarra Luis Arturo

Director de Tesis:

Dr. Mario Moscosa Santillán

Co-director de Tesis:

Dr. Diakaridia Sangaré



San Luis Potosí, S.L.P.

Mayo 2023

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, registro 000896, en el Nivel Consolidado. Número de registro de la beca otorgada por CONACyT: 786991

CVU:1101437



Simulación numérica de la carbonización hidrotérmica de la biomasa lignocelulósica by Luis Arturo Arroyo Ibarra is licensed under a Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License.

Análisis de Similitud en la plataforma “turnitin”

Mis documentos		Documentos	Compartir	Parámetros	página 1 de 1
<input type="checkbox"/>	Título	Informe	Autor	Procesados	Acciones
<input type="checkbox"/>	Simulación numérica de la carbonización hidrotérmica de la biomasa lignocelulósica 1 part - 19,907 words	16%	Luis Arturo Arroyo Ibarra	24 abr 2023 15:37:34	

página 1 de 1



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias Químicas

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Tesis

Para obtener el grado de maestría

“Simulación numérica de la carbonización hidrotérmica de la biomasa lignocelulósica”

Presenta:

Arroyo Ibarra Luis Arturo

Sinodales:

Dr. Mario Moscosa Santillán

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Dr. José Ángel Delgadillo Gómez



San Luis Potosí, S.L.P.

Mayo 2023

Subcomité tutorial de Tesis

Dr. Mario Moscosa Santillán

Director de Tesis

Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

Dr. Diakaridia Sangaré

Co-director de Tesis

CIRAD, Francia

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Revisor

Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

Dr. José Ángel Delgadillo Gómez

Revisor

Facultad de Ingeniería, UASLP

Agradecimientos

Agradecimiento especial para el Dr. Mario Moscosa por su guía y consejo en mi formación académica, ya que sin su dedicación y paciencia no se habría podido lograr la culminación exitosa de este proyecto. Igualmente, agradecimiento especial para el Dr. Diakaridia Sangaré por brindarme su asesoría, guía, en la realización de este proyecto y por su múltiple apoyo en mi estancia en el extranjero. Asimismo, un agradecimiento al Dr. Stephane Bostyn por recibirme y brindarme su mentoría y apoyo durante mi estancia en el laboratorio ICARE. De igual modo agradecimientos al Dr. Raúl Ocampo y Dr. José Ángel Delgadillo por sus observaciones y comentarios. Gracias a todos los docentes que me han transmitido los conocimientos necesarios para poder tener éxito.

Gracias también a mis padres Rafael Arroyo y Rosaura Ibarra por motivarme siempre en alcanzar mis objetivos, y ser siempre un apoyo incondicional en mi vida, son mis ejemplos por seguir. También quiero agradecer a mis hermanos Alex Arroyo y Arturo Arroyo, son mis compañeros de vida y sé que siempre estarán cuando los necesite.

Quiero agradecer a una persona muy especial en mi vida, a mi amorcito Diana Esqueda por motivarme, apoyarme, darme consejo y en general por todo lo que hemos vivido juntos y todo lo que nos falta por vivir. Te amo demasiado.

También agradezco a los mejores amigos que puede haber encontrado, mi segunda familia: Víctor Barbosa, Fer Reyna, Roberto Martin del Campo, Daniel Hernández, Fer Torres, Denisse Ortega, Arturo Robledo, Lupita Herrera, Camila Martínez, por siempre sacarme una sonrisa y darle un toque especial a mi vida. De la misma manera agradezco a mis compañeros Max Alba y Mimi Villalpando junto con el Dr. Alex de la Cruz por su buena amistad y compañerismo durante esta genial etapa.

Finalmente, agradecimiento a Conacyt, a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí específicamente al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química y al Instituto ICARE por haber contribuido a mi formación académica

Resumen

Debido a los múltiples efectos adversos que trae consigo la producción de energía a través de fuentes fósiles, se ha visto la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía, siendo una de las alternativas la biomasa. El proceso de carbonización hidrotérmica (HTC) de la biomasa ha demostrado ser una opción viable para transformar la biomasa en energía. Desafortunadamente, la complejidad química de la materia prima y del mecanismo de reacción dificultan su estudio. Así, el presente trabajo busca generalizar el proceso de HTC para cualquier tipo de biomasa lignocelulósica, proponiendo un esquema de reacción simplificado, el cual se basa en la descomposición de los tres principales componentes de la biomasa: Hemicelulosa (H), Celulosa(C) y Lignina(L). Se realizó un ajuste de parámetros al modelo propuesto utilizando datos cinéticos de dos biomásas: bagazo de agave y hueso de aguacate. Se obtuvieron coeficientes de regresión $R^2 > 0.94$. El esquema de reacción final cuenta con ocho reacciones, cuyas constantes cinéticas varían en el orden de $10^{-3} - 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Asimismo, se calcularon las energías de activación de los compuestos principales de la biomasa lignocelulósica: $E_{A_H} = 7.76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $E_{A_C} = 91.67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $E_{A_L} = 271.37 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Se validó el modelo simulando 23 biomásas de diferente composición lignocelulósica reportadas en la literatura. Se utilizaron, para la validación, los rendimientos máxicos finales, principalmente el del hidrocarbón. Se obtuvo un error promedio de predicción absoluto de inferior a 8%. Los resultados de la validación fueron representados en un diagrama de paridad calculando una pendiente de $m = 1.09$ y coeficiente de regresión $R^2 = 0.97$. Finalmente, se realizaron experimentos con dos biomásas: sargazo y bagazo de caña, así como una mezcla de ellas y se verificó la predictibilidad del modelo en mezclas.

Palabras clave

Biomasa lignocelulósica, Carbonización hidrotérmica, Modelo cinético, Simulación, Combustible

Abstract

Due to the multiple adverse effects that the production of energy through fossil sources brings with it, the need to look for alternative energy sources has been seen, one of the alternatives being biomass. Hydrothermal carbonization (HTC) has proven to be a viable option for transforming biomass into energy. Unfortunately, the chemical complexity of the raw material and the reaction mechanism make it difficult to study. Thus, the present work has as its purpose to generalize the HTC process for any type of lignocellulosic biomass, proposing a simplified reaction scheme, which is based on the generation of the three main biomass components: Hemicellulose (H), Cellulose (C) and Lignin(L). Parameters were adjusted to the model using kinetic data of biomasses such as: agave bagasse and avocado stone, obtaining regression coefficients $R^2 > 0.94$. The final reaction scheme has eight reactions whose kinetic constants vary from $10^{-3} - 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. The activation energies of the main compounds of the lignocellulosic biomass are calculated: $EA_H = 7.76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $EA_C = 91.67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $EA_L = 271.37 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. The model was validated by simulating 23 biomasses of different lignocellulosic compositions using the final mass yields as a reference, mainly hydrochar yield, with an average absolute prediction error of 7.96%. The validation results were represented in a parity diagram calculating a slope of $m = 1.09$ and regression coefficient $R^2 = 0.97$. Finally, experiments were carried out on two biomasses: sargassum and sugarcane bagasse, as well as a mixture of them, and the predictability of the model in mixtures was verified.

Keywords

Lignocellulosic Biomass, Hydrothermal Carbonization, Kinetic Model, Simulation, Fuel

Contenido

<u>1. Introducción</u>	<u>1</u>
<u>2. Antecedentes</u>	<u>2</u>
2.1. Situación actual de la energía en el mundo	2
2.2. Carbonización hidrotérmica (HTC)	11
2.3. Simulación del proceso de HTC	16
<u>3. Enfoque de la investigación</u>	<u>21</u>
3.1. Justificación	21
3.2. Hipótesis	21
3.3. Objetivo general	22
3.4. Objetivos específicos	22
<u>4. Metodología</u>	<u>22</u>
4.1. Metodología de simulación	23
4.2. Metodología experimental	29
<u>5. Resultados y discusión</u>	<u>34</u>
<u>6. Conclusiones</u>	<u>34</u>
<u>7. Bibliografía</u>	<u>36</u>

1. Introducción

La carbonización hidrotérmica (*Hydro Thermal Carbonization* – HTC)) es un proceso termoquímico que busca densificar la energía de la biomasa en un combustible sólido llamado hidrocarbón. La característica principal de este proceso es la utilización de agua en condiciones subcríticas ya que, en estas condiciones, el agua tiene la capacidad solubilizar compuestos orgánicos. Desafortunadamente, debido a la complejidad del proceso, el estudio de este no es una tarea sencilla. En este sentido, la simulación numérica que se ha ido popularizando en los recientes años puede ser de gran ayuda debido a la rápida forma de analizar los fenómenos y obtener resultados para el diseño del proceso.

Por consiguiente, utilizar la simulación numérica en el proceso de HTC contribuiría al estudio y comprensión de este proceso complejo. Así, se planteó un esquema de reacción simplificado para describir la degradación de la biomasa lignocelulósica durante el proceso de HTC. Dicho esquema de reacción parte de la descomposición de los tres principales compuestos de la biomasa lignocelulósica, los cuales son hemicelulosa, celulosa y lignina. Esto, con el fin de utilizar el mismo esquema de reacción para cualquier biomasa lignocelulósica. Asimismo, se buscó verificar la correcta predictibilidad del modelo no sólo utilizando un tipo de biomasa, sino también mezclas de ellas.

La importancia de este trabajo radica en la obtención de combustibles utilizando una fuente de energía limpia y renovable, como la biomasa. Esto, debido a que la actual forma de producir energía, usando combustibles fósiles, está altamente relacionada con efectos negativos, tales como el efecto invernadero. Además, enfrentando el problema del rápido agotamiento de estos recursos no renovables.

Para cumplir con los objetivos, se emplearon datos cinéticos obtenidos durante el proceso de HTC de dos biombras modelo distintas: hueso de aguacate y bagazo de agave. A partir de estos datos, se propuso un esquema de reacción y un modelo cinético. A continuación, se utilizaron los datos para calcular las constantes cinéticas del modelo, implementando técnicas de optimización, acopladas a métodos de

solución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias. Posteriormente, se validó el modelo propuesto, utilizando datos reportados en la literatura. Finalmente, se realizaron experimentos de HTC de sargazo y bagazo de caña y una mezcla 50/50 en peso, para verificar la predictibilidad del modelo utilizando combinaciones de biomasas.

2. Antecedentes

2.1. Situación actual de la energía en el mundo

Actualmente, cerca del 81% de la energía producida proviene de la combustión de materias primas fósiles (petróleo, carbón y gas natural). Esto, se traduce en una demanda de 5074, 3193, 3451 millones de toneladas al año de petróleo, carbón y gas natural, respectivamente (Dyatlov *et al.*, 2020). Por otra parte, se sabe que, en el año 2020, el 13% de la energía se obtuvo a partir de alguna fuente renovable. La contribución más importante es la energía proveniente de la biomasa, ya que el 77% de la energía renovable proviene de ésta (Dyatlov *et al.*, 2020). Las diferentes contribuciones al consumo de energía global dependiendo de su origen se pueden visualizar en la Figura 2.1.

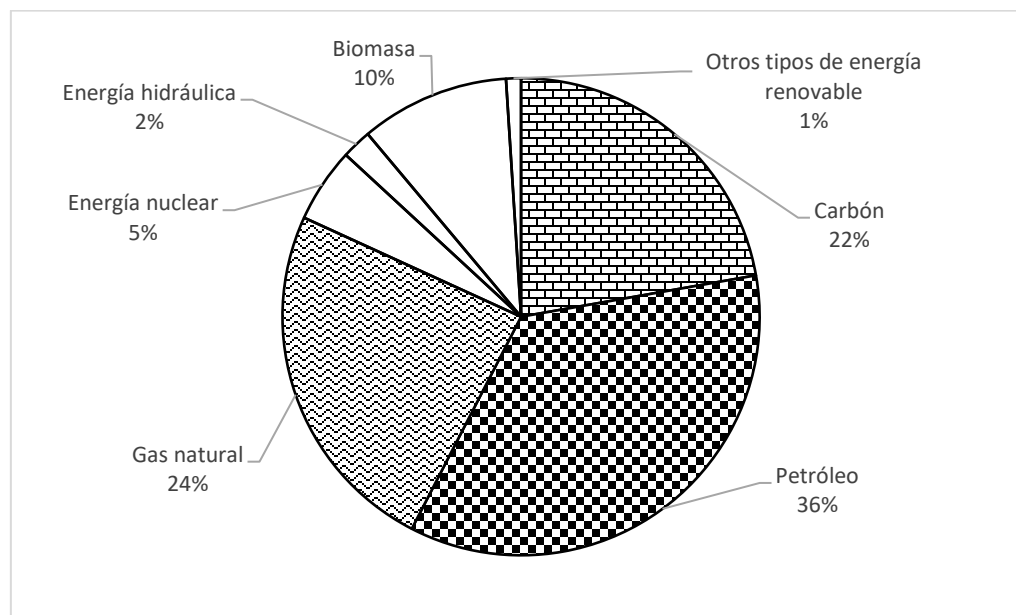


Figura 2.1 Contribución al consumo de energía global dependiendo de la fuente de origen (Dyatlov *et al.*, 2020)

El cambio climático está ampliamente relacionado con la producción de energía. Esto se puede comprobar observando la Figura 2.2, la cual muestra las principales emisiones de gases de efecto invernadero, relacionado con sus respectivas fuentes. Como se observa, la mayor contribución proviene de la combustión de fuentes fósiles. Aunado a esto, es bien sabido que la disposición de los combustibles fósiles es limitada, ya que la velocidad con la que se está consumiendo es mayor a la velocidad con la que se regenera. Se estima que las reservas de petróleo, gas y carbón son de 1688 billones de barriles, 6558 trillones de metros cúbicos y 891 billones de toneladas, respectivamente. Además, estos se consumen a una velocidad de 0.092 billones de barriles, 0.329 trillones de metros cúbicos y 7.89 billones de toneladas por día, respectivamente (Abas *et al.*, 2015).

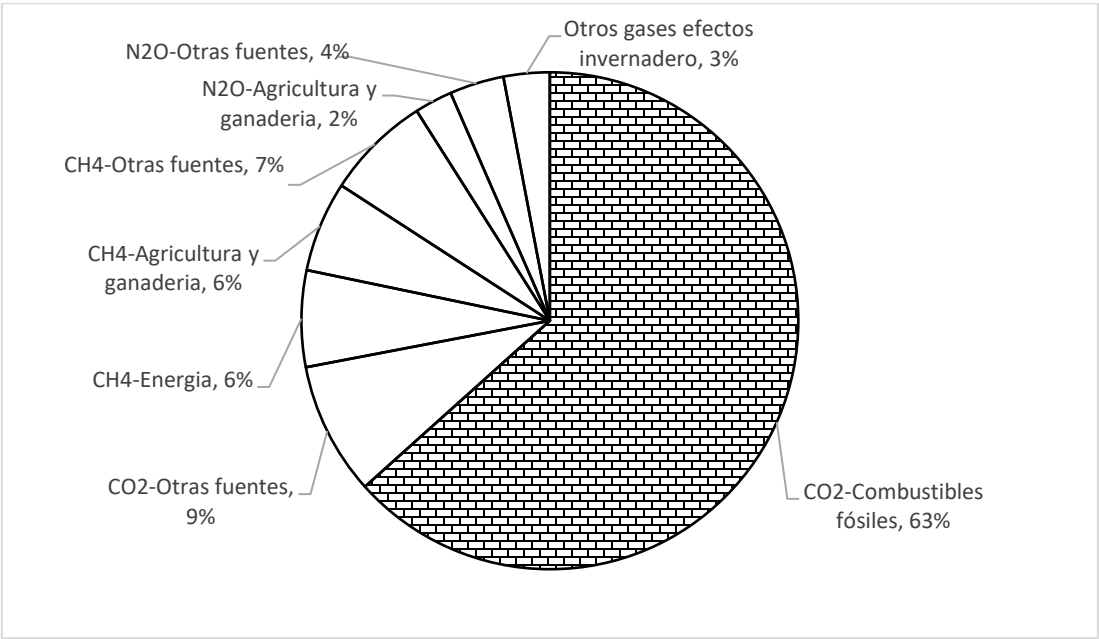


Figura 2.2 Fuentes de emisión de gases de efecto invernadero (Olivier and Peters, 2020)

Es por estas razones que se ha impulsado la implementación de las energías renovables, debido a que el uso de las materias primas renovables no supone un peligro de agotamiento, ni incremento de la concentración de gases de efecto invernadero. Las fuentes más comunes que se han estudiado son: solar, eólica,

geotérmica, hidráulica, y bioenergía (Qazi *et al.*, 2019). A excepción de la bioenergía, uno de los principales retos para la implementación de esta tecnología es la intermitencia que tienen, ya que su uso depende de las condiciones climáticas y localización geográfica. Una de las soluciones que se han propuesto para lidiar con este problema es el desarrollo de centrales híbridas, las cuales sean capaz de funcionar con dos o más fuentes renovables (Jurasz *et al.*, 2020). Según Maradin, (2021) otras áreas de oportunidad que tienen las energías renovables son:

1. Baja eficiencia. Relacionada a la baja capacidad de transformar los recursos energéticos en electricidad utilizable.
2. Baja capacidad de producción. Esto se traduce en la necesidad de ocupar una mayor área de instalación, para poder genera la misma cantidad de electricidad comparado con una fuente fósil.
3. Elevado costo de producción. Lo cual hace que esta fuente de energía sea económicamente menos favorable.

A pesar de estas desventajas, es importante continuar la investigación para el uso eficiente de estas fuentes de energía debido a razones ambientales y geoestratégicas.

En este contexto la bioenergía es aquella que se produce a través de fuentes biológicas, incluyendo la biomasa. Ésta puede utilizarse directa o indirectamente, convirtiéndola en otros productos energéticos a través de diversos procesos (Long *et al.*, 2013). Se estima que la energía capturada por las plantas es de tres a cuatro veces mayor que la demanda energética que tiene la humanidad (Guo *et al.*, 2015). Una de las principales ventajas de este tipo de energía es que frena la emisión de gases de efecto invernadero, ya que el CO₂ generado durante el proceso de generación de energía es balanceado por el CO₂ absorbido durante el crecimiento y vida de la planta (Long *et al.*, 2013). Otra ventaja es que contribuye a los procesos de sostenibilidad y economía circular, ya que la biomasa utilizada puede provenir de desechos agroindustriales como bagazo de frutas, cáscaras, madera, etc. Además, no depende de la localización geográfica ni condiciones climáticas.

2.1.1. Biomasa

Se considera biomasa a cualquier materia orgánica que se encuentre con una disponibilidad renovable. La biomasa contiene energía solar almacenada dentro de sus enlaces moleculares, la cual puede ser transformada en otra forma de energía utilizable para los seres humanos. La biomasa tiene diversas formas de clasificarse, para este caso en particular se puede separar en dos grandes grupos según su composición en: biomasa no lignocelulósica y biomasa lignocelulósica.

La biomasa no lignocelulósica es aquella que cuyos componentes principales son: proteínas, lípidos, compuestos inorgánicos y porciones pequeñas de celulosa y lignina. Al contrario, la biomasa lignocelulósica está constituida de tres principales biopolímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos compuestos están asociados entre ellos en una heteromatriz en diferentes proporciones dependiendo del tipo de biomasa (Bajpai, 2016).

La celulosa es un polímero formado por la repetición de la molécula de glucosa que se une mediante enlaces glucosídicos β -(1-4) (Reza *et al* 2014), la estructura se muestra en la Figura 2.3. El grado de polimerización de las cadenas de la celulosa varía en un rango de 10,000 hasta 15,000 unidades (Bajpai, 2016). Dentro de la biomasa, la celulosa contenida se encuentra en dos formas diferentes: cristalina y amorfa. La mayor parte es cristalina, la cual es menos susceptible a la degradación (Bajpai, 2016).

La hemicelulosa es un hetero-polímero con pequeñas cadenas ramificadas. Este biopolímero está constituido principalmente por pentosas (xilosa y arabinosa) y hexosas (glucosa, manosa y galactosa). Los enlaces mediante los cuales se unen las azúcares son enlaces glucosídicos β -(1-4) y ocasionalmente β -(1-3). La estructura de la hemicelulosa varía dependiendo del tipo de biomasa (Bajpai, 2016). Dos de los principales grupos de moléculas que conforman la hemicelulosa son los xilanos, compuestos cuya cadena principal está compuesta por D-xilosa con ramificaciones de compuestos como L-arabinofuranosa (Figura 2.4) y mananos. Estos últimos, como su nombre lo indica, tienen su cadena principal compuesta de manosa con ramificaciones de azúcares como glucosa y galactosa (Figura 2.4) (Tursi, 2019).

Finalmente, la lignina es un biopolímero formado principalmente por compuestos fenólicos como el guayacilo, el p-hidroxifenilo y el siringilo (Xu y Ferdosian 2017), con una estructura entrecruzada de alto peso molecular (Coronella *et al.*,2014). Esta estructura le proporciona a la biomasa una mayor termo-estabilidad, respecto a los otros dos componentes, su estructura está representada en la Figura 2.5.

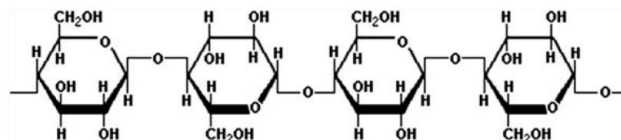


Figura 2.3 Estructura de la celulosa

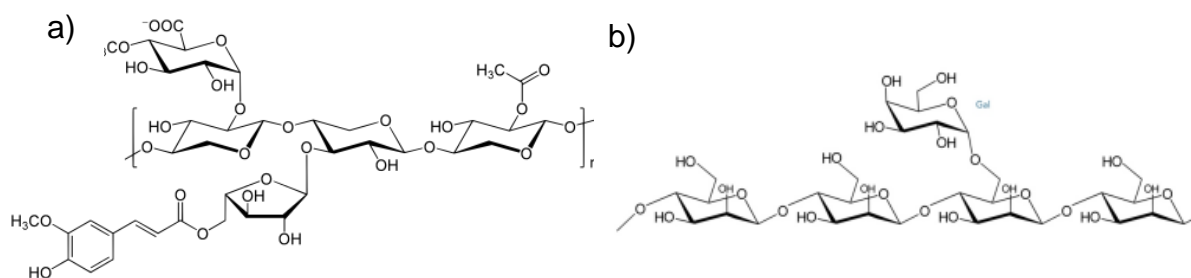


Figura 2.4 Estructura de los principales grupos de moléculas que conforman la hemicelulosa a) xilano y b) manano

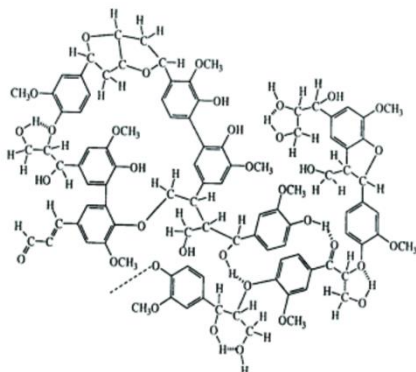


Figura 2.5 Estructura de la lignina

Un tipo de biomasa lignocelulósica es la leñosa, algunos ejemplos de ésta son: árboles, residuos de raíces, cortezas, hojas o biomasa herbácea. Esta última constituye principalmente los residuos agrícolas como el bagazo de caña, el bagazo de agave, el rastrojo de maíz, etc.

México es un país rico en recursos naturales y cuenta con una gran diversidad de ecosistemas. Estos ecosistemas proporcionan una amplia gama de materiales y productos. Algunos de los ejemplos más interesantes de biomasa en México son el hueso de aguacate, el bagazo de agave, el bagazo de caña y el sargazo. En efecto, de acuerdo con el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP, 2021), México tuvo una producción de 1.78, 2.44 y 55.25 millones de toneladas de agave, aguacate y caña de azúcar respectivamente en el año 2021. Uno de los usos del aguacate es la elaboración del “guacamole”, el cual es considerado una salsa cuyo principal componente es la pulpa de aguacate. Para el año 2018, México exportó 78.86 mil toneladas de pulpa de aguacate, lo que genera una cantidad equivalente de residuos, principalmente el hueso de esta fruta (SIAP, 2019). Por lo que respecta al agave, se sabe que es ampliamente utilizado en la elaboración de bebidas como el tequila, que es un producto con denominación de origen, por lo que sólo puede ser elaborada en México. Según el Concejo Regulador de Tequila (CRT, 2023), para el año 2022 se tuvo una producción de 651.4 millones de litros de tequila, que representan un consumo de 2.61 millones de toneladas de agave. Se calcula que cada litro de tequila genera aproximadamente 15 kg de bagazo, por lo que esta producción representa cerca de un millón de toneladas de residuos. Acerca de la producción de azúcar, durante el periodo de producción nacional de noviembre 2021 a julio de 2022, México produjo 6.18 millones de toneladas de este producto (SIAP, 2022). Además, se estima que para procesar un kilo de azúcar se necesita aproximadamente 8.9 kilos de caña. Por ello, se estima en aproximadamente 48 millones de toneladas de residuos, principalmente el bagazo de caña. Este, puede ser utilizado en distintos procesos para ser transformado en algún producto o bien como fuente de energía. Finalmente, podemos decir que el sargazo es una macroalga, que forma parte

integrante del ecosistema marino. Sin embargo, su acumulación dentro del ecosistema trae consigo problemas, como alteraciones en el desarrollo de este, ya que impide el paso de la luz solar. Además, su descomposición genera gases nocivos como amoníaco y metano. En México, las costas de Quintana Roo son de las más afectadas por este problema. En años recientes, se han observado afectaciones a lo largo de 900 km del litoral en esta región (Rosellón-Druker *et al.*, 2022). Por ello, evitar la acumulación de sargazo se ha convertido en una tarea prioritaria y el uso como biomasa para la producción de energía parece muy prometedor.

2.1.2. Procesos para transformar la biomasa en energía

La biomasa constituye una ruta indirecta para la producción de energía, ya que para poder utilizarse es necesario que pase a través de un proceso de tratamiento previo. El estudio de estos procesos es importante debido a la gran disponibilidad que se tiene de esta materia prima. Según Tursi (2020) dichos procesos pueden clasificarse en:

- Conversión bioquímica
- Conversión fisicoquímica
- Procesos termoquímicos

La conversión bioquímica tiene como objetivo descomponer la biomasa en diversos productos energéticos, haciendo uso de diversos agentes biológicos como bacterias y enzimas. Entre los principales procesos dentro de esta categoría se encuentran la digestión anaeróbica y la fermentación. El principal producto que se obtiene de la digestión anaeróbica es el biogás, mientras que de la fermentación se obtiene bioetanol (Tursi, 2020).

Los procesos fisicoquímicos son ideales para biomásas que contienen alto contenido en aceite vegetal o grasas animales. Este tipo de proceso busca convertir el aceite o las grasas en un combustible líquido de alta densidad conocido como biodiesel. Este objetivo se logra mediante las reacciones de esterificación y/o transesterificación (Tursi, 2020).

Finalmente, los procesos termoquímicos recuperan la energía acumulada en la biomasa mediante la combinación de reacciones químicas con la aplicación de calor. En esta categoría destacan procesos como la pirólisis, la gasificación, la combustión y la carbonización hidrotérmica. Este proyecto se centra en este tipo de procesos, por lo que en la sección siguiente se hace una descripción de los principales procesos existentes.

2.1.3. Procesos termoquímicos

2.1.3.1. Pirólisis

La pirólisis es la descomposición de la biomasa en ausencia de oxígeno, como resultado de este proceso se generan tres productos: sólido, líquido y gas (Panwar *et al.*, 2012). Las temperaturas de proceso son menores a 600°C (Tursi, 2019). Durante la pirólisis, la biomasa se descompone generando gases no condensables (CO₂, CO, CH₄, H₂) y vapores condensables que posteriormente se recuperan como un líquido, comúnmente llamado bioaceite (Tekin *et al.* 2019). Los productos principales de la pirólisis dependen de los parámetros del proceso, algunas de las principales características que se deben tomar en cuenta según Bridgwater (2006) son:

- Temperaturas de reacción bajas y tiempos de residencia largos que favorecen la generación del producto sólido (similar al carbón).
- Temperaturas de reacción altas y tiempos de residencia largos que favorecen la creación de productos gaseosos no condensables.
- Temperaturas intermedias y tiempos de residencia cortos que son las condiciones óptimas para la formación del bioaceite.

2.1.3.2. Gasificación

La gasificación es el proceso de oxidación parcial de biomasa, mediante el cual se transforma en una mezcla gaseosa, conocida como gas de síntesis (syngas). Esto se realiza a través de una serie de reacciones (R 1-6), en atmósfera controlada de oxígeno y alta temperatura (Damartzis & Zabaniotou, 2011). Las temperaturas de trabajo rondan los 800 a 1300°C (Panwar *et al.*, 2012). Normalmente, la corriente de salida

suele ser una mezcla enriquecida de H₂, CO, CO₂, CH₄ y C₂H₄ (Damartzis & Zabaniotou, 2011).



Normalmente, el proceso de gasificación se lleva a cabo en cuatro etapas. En la primera etapa se elimina toda la humedad de la materia prima. Posteriormente, en la segunda etapa, también conocida como zona de pirólisis, los componentes volátiles que pueda tener la materia prima son transformados a hidrocarburos ligeros, así como CO y CO₂. Además, se forman cadenas largas de hidrocarburos en forma de alquitrán. La tercera etapa, llamada reducción, es la etapa principal del proceso. En ella, el producto obtenido de las etapas anteriores se transforma, en presencia de oxígeno, en la mezcla gaseosa descrita por el mecanismo presentado en las reacciones R-1 a R-6. Cabe destacar que algunas de las reacciones son endotérmicas, por lo que requieren energía para poder llevarse a cabo. Finalmente, en la última etapa, los residuos de materia prima son quemados para incrementar la producción de gas y generar la energía requerida por las reacciones de la tercera etapa (Damartzis & Zabaniotou, 2011).

2.1.3.3. Combustión

La combustión de la biomasa es el proceso por el cual los componentes de la biomasa se oxidan totalmente en presencia de alta temperatura hasta CO₂ y H₂O, liberando energía en forma de calor. Normalmente, el agente oxidante que se utiliza en este tipo de proceso es el oxígeno que se encuentra en el aire. Este proceso se lleva a cabo en cámaras de combustión en un rango de temperatura de 800 a 1000°C, utilizando obligatoriamente biomasa seca (Tursi 2019). Algunas de las condiciones que se deben

tomar en cuenta durante la combustión son: tipo de oxidante, relación combustible/oxidante, tipo de combustor, propiedades fisicoquímicas de la biomasa, entre otros (Jenkins *et al.*, 2019). De acuerdo con Nussbaumer & Hustad (1997), las principales tareas que se deben realizar en un proceso de combustión son las siguientes:

- Combustión completa de la biomasa.
- Separación de cenizas y gases.
- Recuperación de la energía.
- Reducción de emisión de gases derivados de óxidos de nitrógeno.

Los procesos termoquímicos descritos anteriormente son empleados en biomasas con bajo contenido de humedad, debido principalmente a aspectos energéticos relacionados con el secado. En el caso de las biomasas utilizadas en este proyecto, que tienen un alto contenido de humedad, es más conveniente el uso de la carbonización hidrotérmica, la cual se lleva a cabo en fase acuosa. A continuación, se describe detalladamente este proceso.

2.2. Carbonización hidrotérmica (HTC)

La carbonización hidrotérmica es un proceso termoquímico que busca convertir la biomasa en un combustible sólido, similar al carbón natural, llamado hidrocarbón. Las condiciones típicas en las cuales se lleva a cabo el proceso de HTC se enlistan a continuación (Funke & Ziegler 2010):

1. El proceso debe llevarse a cabo en condiciones subcríticas del agua.
2. El agua debe estar en estado líquido, por lo que la presión debe ser al menos igual a la presión de saturación del agua.
3. Usualmente se lleva a cabo en un rango de temperatura de entre 180 y 250°C.
4. El tiempo de reacción no está limitado en un rango específico y típicamente varía entre 1 y 72 h.

Es necesario que el agua se encuentre en condiciones subcríticas ya que, a estas condiciones, la constante dieléctrica disminuye. Esta condición confiere propiedades

al agua similares a un solvente no polar y por lo tanto disuelve compuestos orgánicos (Khan *et al.* 2019). La Figura 2.6 señala el diagrama de fases del agua, resaltando en la región subcrítica del agua. Es importante mencionar que, el proceso de HTC se lleva a cabo sólo en el rango de 180 y 250°C, en la región subcrítica. La razón principal es que en estas condiciones el agua solubiliza compuestos orgánicos, lo que favorece el proceso de degradación hidrotérmica de la biomasa.

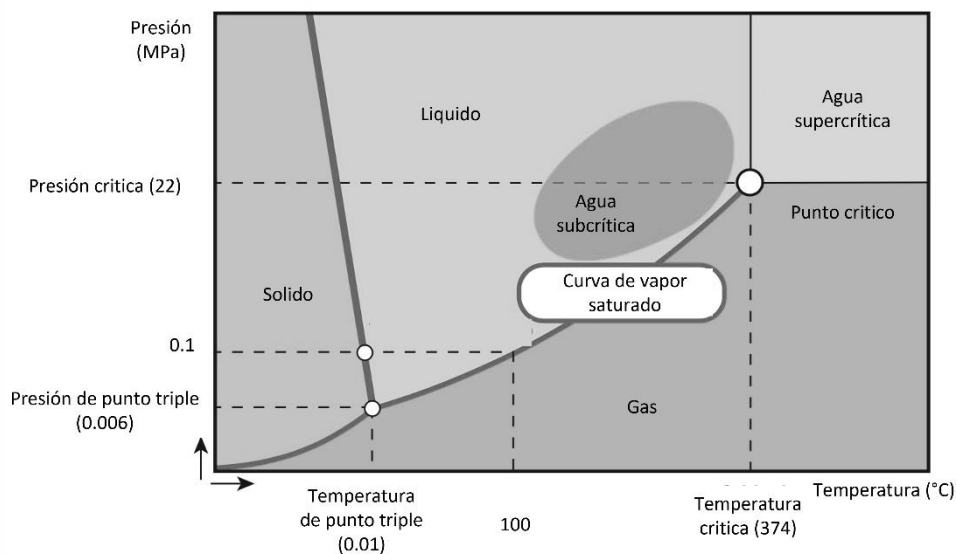


Figura 2.6 Diagrama de fases del agua mostrando la región subcrítica del proceso de HTC

Es bien conocido que los factores más importantes a la hora de realizar este proceso son: la temperatura, el tiempo de residencia, la relación biomasa/agua y la composición inicial de la biomasa (Khan *et al.* 2019, Funke & Ziegler 2010).

En efecto, existen reportes de la influencia de la composición inicial de la biomasa sobre el desempeño del proceso, en particular sobre el rendimiento másico final del producto principal (hidrocarbón). En estudios realizados por Mendoza Martinez *et al.* (2019) y Lynam *et al.* (2014) se sometieron biomásas de diferente composición lignocelulósica, al proceso de HTC, en diferentes condiciones de operación. La Tabla 2.1 presenta las biomásas estudiadas junto con la composición lignocelulósica de cada una.

Tabla 2.1 Composición lignocelulósica de diversas biomásas sometidas a HTC

	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)	Fuente
Coffe wood	17.75	31.65	29.57	Mendoza Martinez <i>et al.</i> (2021)
Coffe parchment	20.65	29.60	26.59	Mendoza Martinez <i>et al.</i> (2021)
Eucalyptus	46.50	22.50	31.4	Mendoza Martinez <i>et al.</i> (2021)
Bamboo	21.50	50.40	23.40	Mendoza Martinez <i>et al.</i> (2021)
Corn stover	26.30	29.70	11.30	Lynam <i>et al.</i> (2014)
Tahoe mix	18.20	50.70	23.80	Lynam <i>et al.</i> (2014)
Switch grass	28.10	37.10	5.60	Lynam <i>et al.</i> (2014)
Loblolly pine	11.50	55.4	30.00	Lynam <i>et al.</i> (2014)

La Figura 2.7 presenta los rendimientos máxicos de hidrocarbón, para cada tipo de biomasa. En los resultados obtenidos por Mendoza Martinez *et al.* (2021) se puede observar que, en el rango de temperatura de 180 a 240°C, las dos biomásas con mayor rendimiento máxico son las de tipo leñoso (“cofee wood”, “eucalyptus”). Este fenómeno puede deberse al mayor contenido de lignina en ambas biomásas. Además, se señala que la biomasa “Coffe parchment” es la que muestra el rendimiento máxico, probablemente debido a que tiene la composición lignocelulósica más homogénea entre las cuatro biomásas estudiadas. Por último, el “Bamboo” es la biomasa que tiene la menor variación en el rendimiento máxico con el aumento de temperatura. Es posible que esto tenga su origen en el alto contenido de lignina y celulosa, las cuales tiene una mayor termoestabilidad que la hemicelulosa.

En los resultados del trabajo realizado por Lynam *et al.* (2014), se puede observar de mejor manera el efecto de la composición, sobre todo a la temperatura más alta utilizada (260°C). Los resultados muestran que las biomásas con mayor contenido de hemicelulosa tienen un menor rendimiento másico de hidrocarbón. Esto se debe a que, la hemicelulosa es un biopolímero que por su estructura es más susceptible a la degradación térmica y a formar compuestos líquidos durante el proceso de HTC. Esto se presenta en las biomásas “Corn stover” y “Switch Grass”. Por otro lado, las biomásas “Tahoe mix” y “Rice hulls” muestran un mayor rendimiento másico de hidrocarbón. Nuevamente, esto coincide con un mayor contenido de lignina, por lo que los resultados son consistentes a los obtenidos por Mendoza Martinez *et al.* (2021). Los resultados experimentales presentados sugieren que el rendimiento másico del proceso de HTC, para la producción de hidrocarbón, están relacionados directamente con la composición de la biomasa. Por lo que esta debe ser considerada para comprender el mecanismo de reacción, durante las etapas del proceso.

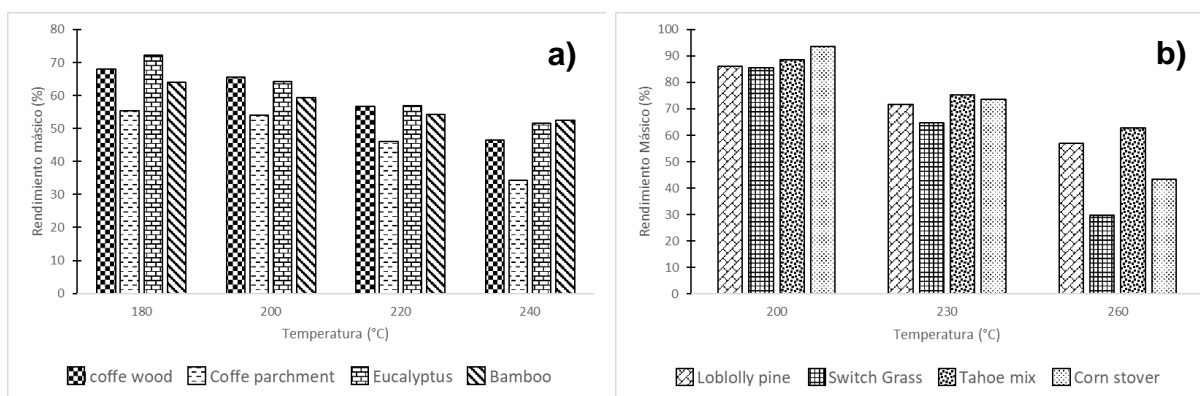


Figura 2.7 Resultados del rendimiento másico de hidrocarbón para diversas biomásas a) Mendoza Martinez *et al.* (2021) y b) Lynam *et al.* (2014)

2.2.1. Mecanismo de reacción

EL mecanismo por el cual se lleva a cabo este proceso es bastante complejo. Sin embargo, es bien conocido que durante el proceso de HTC se ven involucrados 5 tipos de reacciones: hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, polimerización y aromatización. Reza *et al.* (2014) propusieron un mecanismo general de la

descomposición de biomasa lignocelulósica mediante HTC. Este mecanismo establece que los componentes principales de la biomasa se hidrolizan formando oligómeros y monómeros. Los monómeros son altamente reactivos, a través de mecanismos como la deshidratación y la descarboxilación, generando nuevos productos como derivados del furfural y algunos ácidos orgánicos. Por otro lado, los oligómeros pueden polimerizarse y/o aromatizarse para dar lugar a un producto similar al carbón.

2.2.1.1. Hidrólisis

Las reacciones de hidrólisis son aquellas donde el agua interactúa con los enlaces de la hemicelulosa y celulosa desencadenando una serie de reacciones, cuyos productos se resumen en oligómeros y azúcares (Reza *et al.* 2014). La celulosa se hidroliza a temperaturas cercanas a los 230°C, mientras que la hemicelulosa se descompone a los 180°C (Funke & Ziegler 2010). Algunos de los fragmentos obtenidos, principalmente los derivados del furfural, continúan hidrolizándose, dando origen a ácidos orgánicos, entre los que se encuentran los ácidos levilínico, acético y fórmico (Funke & Ziegler 2010, Reza *et al.* 2014). Por otra parte, fragmentos de lignina se degradan en algunos compuestos fenólicos, por el rompimiento de enlaces a temperaturas superiores a los 260°C (Funke & Ziegler 2010, Sangaré *et al.* 2021).

2.2.1.2. Deshidratación

Dentro de la HTC la deshidratación puede ser tanto física como química. La deshidratación física es debida al reordenamiento de la biomasa. Esto, genera que la biomasa se vuelva más hidrofóbica, expulsando así el agua que pueda contener en su interior (Funke & Ziegler 2010, Reza *et al.* 2014). Por otra parte, la deshidratación química se define como la eliminación de los grupos hidroxilo. Este tipo de reacciones se encargan de carbonizar la biomasa, disminuyendo las relaciones atómicas O/C y H/C de la biomasa (Funke & Ziegler 2010, Reza *et al.* 2014). Otro tipo de reacciones de deshidratación, que ocurre en el proceso de HTC, consisten en la degradación de algunos de los productos hidrolizados, dando origen a derivados del furfural.

2.2.1.3. Descarboxilación

Puede definirse como la eliminación de los grupos carboxilo y carbonilo dando lugar a la formación de gases, principalmente CO₂ y en menor medida CO. La ruta por la cual es formado el dióxido de carbono no es clara aún. Una propuesta es que los productos formados por la degradación de la celulosa y hemicelulosa, como los azúcares, ácidos orgánicos y derivados del furfural, posteriormente se degradan en CO₂ y H₂O (Reza *et al.* 2020).

2.2.1.4. Polimerización

Los productos formados durante la etapa de hidrólisis son altamente reactivos en medios hidrotérmicos. Estos fragmentos pueden polimerizarse por medio de una polimerización aldólica y/o deshidratación molecular (Reza *et al.* 2020). El compuesto formado es un precipitado, el cual es denominado hidrocarbón secundario.

2.2.1.5. Aromatización

La celulosa y hemicelulosa son biopolímeros lineales, los cuales en medios hidrotérmicos tiene la capacidad de formar estructuras aromáticas, las cuales son bastante estables. Estas estructuras aromáticas se consideran las unidades básicas de construcción del hidrocarbón (Funke & Ziegler 2010, Reza *et al.* 2014).

2.3. Simulación del proceso de HTC

Debido a la gran complejidad del proceso de HTC, se han hecho esfuerzos por entender los fenómenos que ocurren durante la transformación de la biomasa en hidrocarbón. Así, se ha hecho uso de herramientas matemáticas que permiten modelar, simular o predecir el comportamiento de los diversos procesos químicos involucrados, haciendo énfasis en la predicción del rendimiento másico de hidrocarbón. Para esto, es necesario tener un amplio conocimiento sobre los eventos que conforman el proceso y transformarlo en un problema matemático, mediante la propuesta de un mecanismo de reacción, así como de los modelos cinéticos correspondientes.

Es por estas razones que se han realizado estudios cinéticos para diferentes tipos de biomasa, implementando esquemas de reacción que buscan ser una herramienta de predicción, diseño y escalamiento del proceso de HTC. Así, se han propuesto esquemas simplificados que van desde una reacción global (Danso-Boateng *et al.*, 2013), que considera la formación de hidrocarbón directamente a partir de la biomasa. De forma alterna y para tener una mejor representación de los procesos de transformación, se han propuesto modelos de compuestos agrupados. Estos modelos consideran la formación de los tres productos (hidrocarbón, líquido y gas), a partir de etapas intermediarias. Algunos ejemplos de estos modelos son los propuestos por Jatzwauck y Schumpe (2015), así como y Lucian *et al.* (2019), presentados en Figura 2.8. El principal inconveniente de estos modelos es que son específicos para cada tipo de biomasa, ya que los parámetros cinéticos se obtienen directamente de los resultados experimentales. Así, la extrapolación a otros tipos de biomasa requiere recopilar la información experimental necesaria, consumiendo recursos materiales y usando infraestructura especializada.

Asimismo, se han propuesto esquemas de reacción detallados que incluyen compuestos intermediarios, como el desarrollado por Sangaré *et al.* (2021). Este esquema consiste en 14 reacciones y considera la formación de algunos productos intermediarios como azúcares, productos derivados del furfural y ácidos orgánicos (Figura 2.8). Una ventaja interesante es que este modelo parte de la composición lignocelulósica de la biomasa y podría ser extrapolado a otros sistemas. Sin embargo, la cuantificación de compuestos intermediarios requiere recursos analíticos considerables. Además, no puede aplicarse para analizar sistemas ya reportados en la literatura, debido a la falta de información detallada sobre las especies químicas intermediarias formadas durante el proceso.

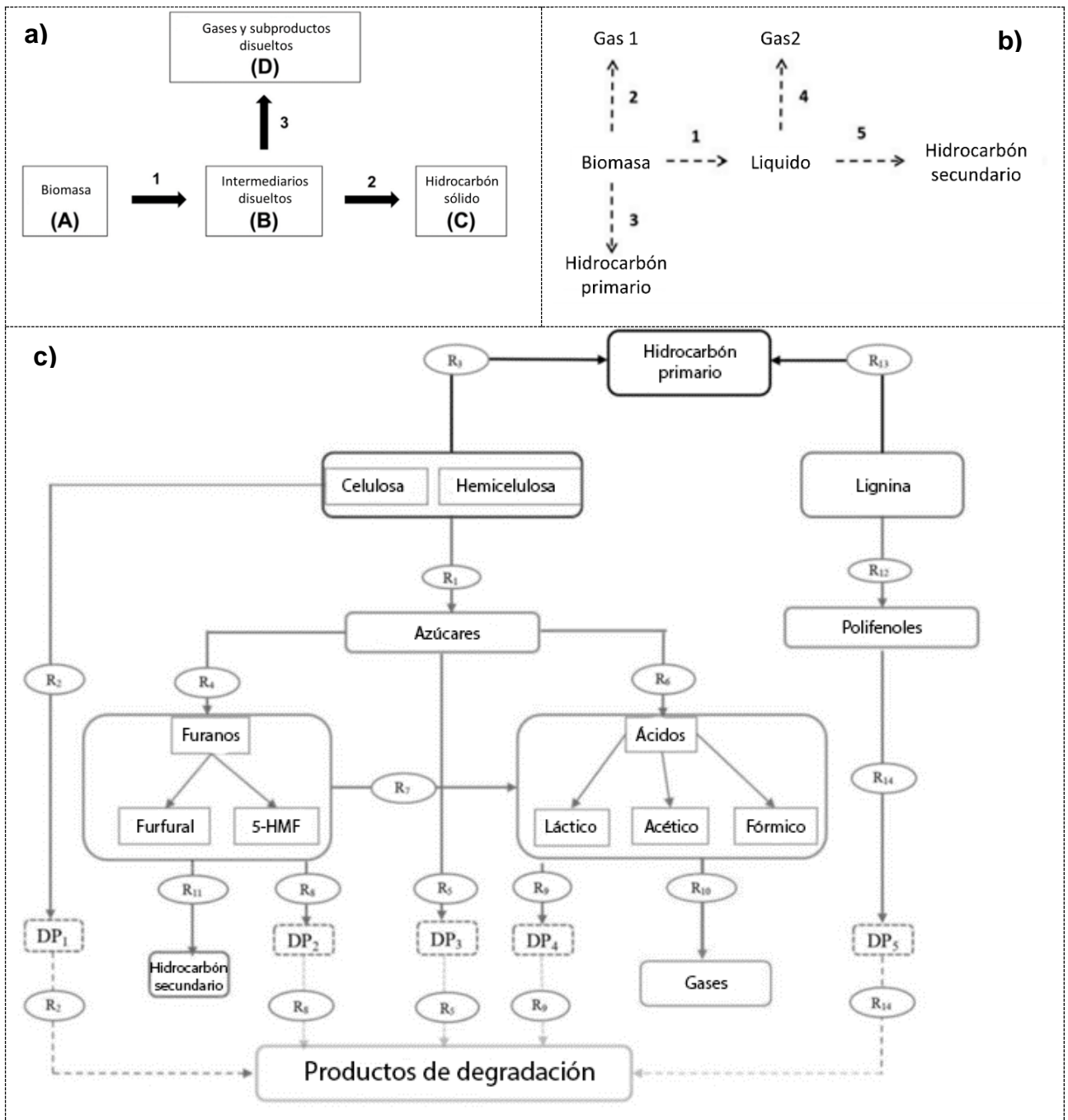


Figura 2.8 Esquemas cinéticos propuestos por: a) Jatzwauck y Schumpe (2015), b) Lucian *et al.* (2019) y Sangare *et al.* (2021)

A fin de comprender la degradación de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica durante el proceso de HTC, se han realizado diversos estudios (Keiler

et al., 2019; Reza *et al.*, 2013). Estos trabajos se centran en el análisis termogravimétrico de la biomasa durante la HTC, en función de los componentes principales de la misma. Así, Keiler *et al.* (2019) estudiaron la degradación de la hemicelulosa, celulosa y lignina durante el proceso de HTC, pudiendo calcular sus parámetros cinéticos de degradación. Este estudio sólo permite conocer la evolución de conversión de los componentes mencionados, pero no es posible determinar la distribución y rendimiento de los productos de degradación. Por su parte, Reza *et al.* (2013) estudiaron la descomposición de los componentes lignocelulósicos durante el proceso de HTC y propusieron un esquema cinético de dos reacciones, así como una ecuación para calcular el rendimiento másico final de hidrocarbón. Las constantes cinéticas fueron calculadas para un tipo de biomasa y se observó una predicción correcta del rendimiento másico para la biomasa con la que se realizó el estudio cinético.

Como se mencionó anteriormente, para realizar la simulación del proceso, es necesario plantear de forma matemática los fenómenos a estudiar. En este caso, el modelo matemático consiste en el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que describe la cinética del proceso. En este modelo, las constantes de velocidad son los parámetros que deben determinarse. Diversos estudios han mostrado que las reacciones de descomposición sólido-sólido, sólido-líquido y líquido-gas involucradas en el proceso de HTC son representadas adecuadamente por cinéticas de primer orden (Jatzwauck y Schumpe, 2015; Lucian *et al.*, 2019; Reza *et al.*, 2013; Sangaré *et al.*, 2021). En lo que se refiere a las reacciones de polimerización líquido-sólido, algunos autores proponen cinéticas de orden superior a uno (Jatzwauck y Schumpe, 2015; Lucian *et al.*, 2019), mientras que otros autores proponen cinéticas de primer orden para este proceso argumentando que la polimerización se genera a partir de productos intermediarios cuya concentración es baja (Sangaré *et al.*, 2021)

En cualquier caso, la determinación de los parámetros cinéticos requiere el uso de herramientas matemáticas. En los estudios cinéticos realizados por Keiler *et al.* (2019) y Danso-Boateng *et al.* (2013), las ecuaciones diferenciales fueron resueltas de forma

analítica, lo que permitió transformar el modelo resultante en una forma lineal. Así, una regresión lineal directa de los datos experimentales permitió calcular las constantes cinéticas. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la solución analítica no es posible y es necesario realizar un ajuste de parámetros combinando métodos numéricos para solución de ecuaciones diferenciales y métodos de optimización. Como se hace uso de técnicas de optimización es necesario utilizar una función objetivo. La función objetivo más utilizada es la de mínimos cuadrados (*SSE*, por sus siglas en inglés: sum of squared estimate of errors), que busca minimizar la sumatoria de las diferencias cuadradas entre el valor real y el valor calculado por el modelo. Una forma general de la función objetivo de mínimos cuadrados se muestra en la Eq. (2.1)

$$\min SSE, SSE = \sum_i \sum_t [y_i(y) - y_{i,m}(t)]^2 \quad (2.1)$$

A partir de todos los aspectos discutidos anteriormente, es evidente que el uso de energías renovables se ha vuelto cada vez más importante. Esto, aunado a la preocupación sobre cuestiones ambientales y los nuevos conceptos de economía circular, han llevado a proponer el uso de residuos lignocelulósicos de la industria agroalimentaria como fuente alterna de energía. En este contexto, México es un país con una gran diversidad de productos agroalimentarios tanto a nivel regional como nacional, lo que hace interesante este enfoque para el uso de residuos como fuente de energía. Estudios recientes han identificado varios tipos de biomasa como potenciales materiales para la producción de hidrocarbón, tales como bagazo agave, bagazo de caña, olote de maíz, hueso de aguacate, cascarilla de cacao, entre otros.

Las características de estos residuos, particularmente su alto contenido de humedad, imponen el uso de procesos de pretratamiento a fin de aumentar el rendimiento energético y evitar problemas ambientales ligados a la degradación biológica de estos desechos. Considerando las características de estos, el proceso de HTC se revela como un excelente tratamiento termoquímico para densificar la energía y generar un producto sólido estable química y biológicamente. Sin embargo, para el diseño y optimización del proceso es necesario predecir tanto el rendimiento másico como las

características energéticas del hidrocarbón obtenido. Los resultados obtenidos muestran una gran variabilidad de estos aspectos y hacen necesario un estudio caso por caso. En este sentido, el modelado del proceso debe permitir una mejor comprensión del proceso, para predecir el comportamiento de nuevas biomasa sin necesidad de realizar estudios experimentales caso por caso. Los resultados obtenidos hasta el momento sugieren que, es posible proponer un modelo generalizado de descomposición de la biomasa sometida al proceso de HTC, a partir de la composición lignocelulósica de la misma. Tal es la finalidad de este trabajo.

3. Enfoque de la investigación

3.1. Justificación

La creciente demanda energética aunada al rápido agotamiento de las fuentes fósiles, además de los efectos adversos que se producen debido a la combustión de éstos, lleva a considerar fuentes alternativas de energía, tales como la biomasa. Unos de los procesos que destaca para el aprovechamiento de la biomasa, como energía, es la carbonización hidrotérmica. Entender como ocurre la degradación de los principales componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) debería permitir generalizar el proceso a cualquier tipo de biomasa. Esto puede realizarse mediante el modelado y simulación del proceso de HTC. Sin embargo, debido a su complejidad este proceso es difícil de modelar. En este contexto, implementar herramientas computacionales y matemáticas, como los algoritmos de optimización y métodos numéricos, permitirá reducir de manera significativa los estudios experimentales para la predicción de los resultados que se obtendrán en el proceso.

3.2. Hipótesis

Es posible proponer un modelo cinético generalizado para la descomposición de la biomasa lignocelulósica durante el proceso de HTC, a partir de la composición inicial de la misma.

3.3. Objetivo general

Establecer un modelo cinético simplificado para el proceso de carbonización hidrotérmica, para predecir el comportamiento de cualquier tipo de biomasa lignocelulósica sometida a este proceso.

3.4. Objetivos específicos

- Proponer un modelo cinético 0D para el proceso de HTC, utilizando dos biombras modelo (bagazo de agave y hueso de aguacate), estudiadas previamente por el grupo de investigación. Estas fueron escogidas a partir de su composición inicial.
- Determinar los parámetros cinéticos de descomposición de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina durante el proceso de HTC de las biombras modelo.
- Validar el modelo establecido a partir de los resultados experimentales y resultados obtenidos de la literatura.
- Verificar la predictibilidad del rendimiento del modelo cinético a partir de resultados experimentales de biombras puras y en mezclas de biomasa.

4. Metodología

La metodología de este proyecto se divide en dos partes:

- Metodología de la simulación. Consiste en proponer y validar un nuevo esquema de reacción representativo del proceso de HTC, utilizando datos experimentales y de literatura de diferentes biombras lignocelulósicas.
- Metodología experimental. Se realizaron experimentos HTC en biombras puras y mezclas de biomasa para estudiar el rendimiento másico de hidrocarbón obtenido.

La Figura 4.1 muestra de forma esquemática la metodología general que se siguió para la realización de este proyecto.

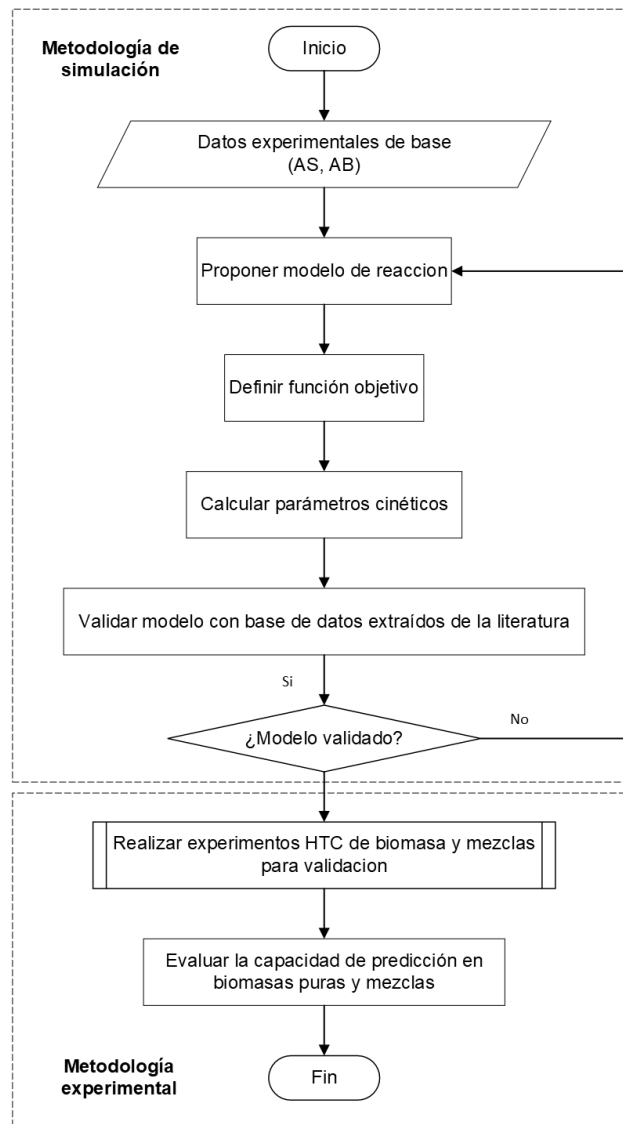


Figura 4.1 Diagrama de la metodología del proyecto

4.1. Metodología de simulación

Como primera instancia es necesario proponer el esquema de reacción simplificado que describirá el proceso de la carbonización hidrotérmica. Los modelos propuestos se basaron en los modelos descritos anteriormente (Lucian *et al.*, 2019; Sangaré *et al.*, 2021). Estos modelos fueron propuestos considerando las propiedades de la biomasa, tal como la termoestabilidad de sus componentes principales, así como el

conocimiento de las distintas etapas que se llevan a cabo durante el proceso de HTC. El primer esquema de reacción propuesto será denominado “modelo Lucian-Sangaré”, el cual parte de la descomposición de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica y permite calcular la distribución de los tres principales tipos de productos. Aunado a esto se planteó un esquema alternativo del proceso de HTC. En este esquema modificado se agregó una etapa intermedia considerando la formación de una holocelulosa sólida activa. Este esquema alternativo será denominado en este proyecto “modelo de holocelulosa sólida activa”.

Para calcular los parámetros del modelo, que en este caso son las constantes de velocidad (k_i), se realizó un ajuste a partir de datos experimentales. Dichos datos experimentales fueron obtenidos previamente en el grupo de investigación y fueron publicados en un trabajo previo (Sangaré *et al.*, 2021). Estos datos consisten en resultados cinéticos y el rendimiento másico final de hidrocarbón, en dos biomásas sometidas al proceso de HTC. Las muestras empleadas tienen diferente composición química ya que, de acuerdo con los antecedentes, la composición química inicial de la biomasa influye directamente sobre el rendimiento másico del hidrocarbón. Las biomásas son: hueso de aguacate (AS) y bagazo de *Agave salmiana* (AB). La caracterización de las biomásas se reportó previamente (Sangaré *et al.*, 2021). Esta caracterización se resume en la Tabla 4.1. Las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los experimentos fueron: temperaturas de 210, 230, 250 °C y relación biomasa/agua de 1/10. El muestreo se llevó a cabo en intervalos de tiempo definidos una vez alcanzada la temperatura deseada ($t = 1, 30, 60, 120 \text{ min}$).

Tabla 4.1 Composición química de las biomásas

	AS	AB
Hemicelulosa (%)	76.40 ± 0.3	43.80 ± 0.4
Celulosa (%)	3.00 ± 0.3	40.70 ± 0.5
Lignina (%)	17.00 ± 0.3	14.20 ± 0.1
Extractables (%)	3.60 ± 0.4	1.40 ± 0.0

Para el ajuste de datos se utilizaron simultáneamente los datos de ambas biomásas (AS y AB). Es decir, el valor de las constantes cinéticas optimizadas debe ajustar los resultados experimentales obtenidos para ambas biomásas, simultáneamente. Para esto, es necesario combinar métodos numéricos para solución de ecuaciones diferenciales con métodos de optimización que nos permitan estimar el mejor valor para las constantes cinéticas.

Las herramientas computacionales implementadas durante el desarrollo de las simulaciones son dos programas. La primera de ellas es el software COMSOL® Multiphysics 5.6 con sus módulos de cálculo matemático y optimización. La segunda es un acoplamiento de los softwares Matlab® R2021a y COMSOL® Multiphysics 5.6. Este vínculo es posible gracias a un complemento de COMSOL® Multiphysics denominado “Live Link for Matlab®”. Para este último caso, se empleó COMSOL® para resolver las ecuaciones diferenciales, mientras que Matlab® permitió realizar la optimización. De esta manera, fue posible colocar restricciones en el algoritmo de optimización, ya que el software de Matlab®, a diferencia del módulo de optimización de COMSOL®, permite implementarlas. Así, se utilizó una restricción sobre el valor de las constantes cinéticas optimizadas, estableciendo que estas deben incrementarse con la temperatura, como lo expresa la Eq. (4.1).

$$k_i(T_{j-1}) \leq k_i(T_j) \quad (4.1)$$

La función objetivo que se utilizó es de tipo mínimos cuadrados (SSE_i , por sus siglas en inglés: sum of squared estimate of errors), la cual se empleó de acuerdo con dos criterios: el primer criterio diferencia los distintos componentes (hemicelulosa H, celulosa C, lignina L) remanentes, así como solubles S, gases G y productos de degradación DP. Este primer criterio sólo considera un componente de hidrocarbón, el cual es la suma del hidrocarbón primario y secundario HC. La primera función objetivo se representa mediante la Eq. (4.2) y se denomina “función objetivo de productos sólidos independientes”. Debido a la dificultad de diferenciar químicamente el hidrocarbón formado y el material lignocelulósico remanente al final del proceso, para

el segundo criterio se empleó el componente “sólidos totales” St . Este, incluye todos los componentes sólidos al final del proceso. De esta forma, esta segunda función objetivo sólo tiene cuatro diferentes componentes, como se muestra en la Eq.(4.3): sólidos totales St , gases G , solubles S y productos de degradación DP . Este segundo criterio de optimización se denomina “función objetivo de productos sólidos agrupados”.

$$SSE_1 = \sum_i [[H(t) - H_m(t)]^2 + [C(t) - C_m(t)]^2 + [L(t) - L_m(t)]^2 + [S(t) - S_m(t)]^2 + [G(t) - G_m(t)]^2 + [DP(t) - DP_m(t)]^2] \quad (4.2)$$

$$SSE_2 = \sum_i [[St(t) - St_m(t)]^2 + [S(t) - S_m(t)]^2 + [G(t) - G_m(t)]^2 + [DP(t) - DP_m(t)]^2] \quad (4.3)$$

Los criterios que se utilizaron para la evaluación de la calidad del modelo son el coeficiente de regresión (R^2) y el error absoluto promedio de regresión (MAE). Estos criterios se representan mediante las Eqs. (4.4) y (4.6), respectivamente. Como primera instancia para evaluar la predictibilidad del modelo sobre el rendimiento final de los tres tipos de productos (sólido, líquido y gas), se calculó el rendimiento másico estimado por el modelo. Posteriormente, se calculó el error absoluto (AE_i) a partir de la Eq. (4.5) sobre los valores reales (v_l) y los valores calculados por el modelo (v_c). Aunado a esto también se determinó el error promedio de predicción ($MAEP_i$) para los rendimientos másicos el cual se representa mediante la Eq. (4.7).

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{\sum_i \sum_t (y_i(t) - \bar{y})^2} \quad (4.4)$$

$$AE_i = |v_l - v_c| \quad (4.5)$$

$$MAE_i = \frac{1}{i} \sum_i \sum_t |y_i(t) - y_{i,m}(t)| \quad (4.6)$$

$$MAEP_i = \frac{1}{i} \sum_i |AE_i| \quad (4.7)$$

Una vez calculadas las constantes cinéticas a diversas temperaturas, es posible establecer la dependencia de estas en función de la temperatura, utilizando un modelo de Arrhenius modificado. En este modelo no sólo la energía de activación se ve afectada por la temperatura, sino también el factor pre exponencial como lo muestra la Eq. (4.8). A fin de obtener los parámetros cinéticos de esta ecuación (k_0, n, EA), se implementó un ajuste no lineal nuevamente, aplicando técnicas de optimización y el método de mínimos cuadrados.

$$k_i = k_{0,i} T^n e^{\frac{EA_i}{RT}} \quad (4.8)$$

Cabe mencionar que, si el valor ajustado del parámetro $n = 0$, la ecuación puede reducirse a la forma tradicional de la ecuación de Arrhenius mostrada en la Eq. (4.9).

$$k_i = k_{0,i} e^{\frac{EA_i}{RT}} \quad (4.9)$$

Para validar la predictibilidad del modelo obtenido a partir de los datos experimentales de hueso de aguacate (AS) y bagazo de agave (AB), se hizo una recopilación bibliográfica de resultados experimentales de diferentes biomásas lignocelulósicas sometidas al proceso de HTC. Se efectuó una recopilación de 23 biomásas distintas, cada una con una distinta composición química, a diversas condiciones de operación. La información detallada acerca de los puntos experimentales y las condiciones de operación en las cuales se llevaron a cabo se muestran en los Anexos. La Tabla 4.2 resume las diferentes biomásas tomadas de la literatura con su respectiva composición química.

Tabla 4.2 Biomosas con su respectiva composición química

Biomasa	Composición (%)			Fuente
	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	
Corn stover	27.90	37.90	19.95	Machado <i>et al.</i> (2020)
Corn stalk	32.02	37.42	20.96	Xiao <i>et al.</i> (2012)
Tamarix Rammosissima	24.11	44.17	15.69	Xiao <i>et al.</i> (2013)
Rice hulls	14.90	39.80	11.30	Lynam <i>et al.</i> (2014)
Corn stover	26.30	29.70	11.30	Lynam <i>et al.</i> (2014)
Tahoe mix	18.20	50.70	23.80	Lynam <i>et al.</i> (2014)
Switch Grass	28.10	37.10	5.60	Lynam <i>et al.</i> (2014)
Loblolly pine	11.50	55.40	30.00	Lynam <i>et al.</i> (2014)
Dried olive pomace	39.40	12.60	29.30	Missaoui <i>et al.</i> (2017)
Rye Straw	21.20	41.20	19.50	Falco <i>et al.</i> (2011)
Alcell lignin	0	0	100	Falco <i>et al.</i> (2011)
Loblolly pine	11.90	54.00	25.00	Yan <i>et al.</i> (2009)
Pine wood meal	22.30	50.30	26.10	Kang <i>et al.</i> (2012)
Cellulose	0	100	0	Kang <i>et al.</i> (2012)
D-xylose	100	0	0	Kang <i>et al.</i> (2012)
Lignin	0	0	100	Kang <i>et al.</i> (2012)
Walnut shell	20.70	40.10	18.20	Roman <i>et al.</i> (2011)
Sunflower stem	14.50	45.60	10.60	Roman <i>et al.</i> (2011)
Coffe Wood	17.75	31.65	29.57	Mendoza Martinez <i>et al.</i> (2021)
Coffe parchment	20.65	29.60	26.59	Mendoza Martinez <i>et al.</i> (2021)
Eucalyptus	46.50	22.50	31.40	Mendoza Martinez <i>et al.</i> (2021)

Bamboo	21.50	50.40	23.40	Mendoza Martinez <i>et al.</i> (2021)
Miscanthus	36.30	38.80	11.50	Kambo & Dutta. (2015)

Con los parámetros cinéticos estimados en la primera parte del proyecto fue posible realizar la simulación de la HTC de las biomásas recopiladas, utilizando las mismas condiciones de operación en las que fueron realizados los experimentos ($B/W, T, t$). Las simulaciones fueron realizadas tomando como base de cálculo 10 g de biomasa, a fin de calcular el rendimiento másico de los diferentes productos. Posteriormente, se calculó el error absoluto a partir de la Eq. (4.5), esto con el fin de evaluar la capacidad de predicción de los modelos propuestos en este proyecto. Además, se calculó el error absoluto promedio de predicción empleando la Eq.(4.7).

4.2. Metodología experimental

En una segunda etapa de validación de los modelos propuestos, se realizaron experimentos complementarios utilizando dos biomásas, así como mezclas de estas. Esto último, a fin de determinar el comportamiento de los sistemas compuestos sometidos a HTC. Dichas biomásas son: sargazo (SA) y bagazo de caña (BC), por otro lado, la mezcla (ME) fue en una proporción 50% SA y 50% BC en peso. Estas fueron tratadas previamente con un secado a 105°C durante 24 h. La composición de dichas biomásas esta reportada en la literatura y se muestra en la Tabla 4.3, esta composición es importante ya que como se ha estado mencionando, es uno de los principales factores que influye en el desempeño de la HTC, siendo el rendimiento masico de hidrocarbón el más relacionado.

Tabla 4.3 Composición química de sargazo y bagazo de caña

	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)	Fuente
Sargazo	16.75	28.29	22.10	Ai, N <i>et al.</i> (2022)
Bagazo de caña	25.80	45.00	19.10	Canilha, L <i>et al.</i> (2011)

Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor con un volumen interno de 300 mL diseñado para soportar hasta 100 bar y 300°C. La tapa del reactor cuenta con un agitador magnético con una velocidad de agitación de hasta 1500 rpm, provisto con un sistema de control de velocidad de agitación. Además, cuenta con dos termopares para monitorear la temperatura en el fondo y en la parte superior del reactor, así como un sensor de presión para medir la presión dentro del reactor. Ambos instrumentos son capaces de realizar una medición en línea y están conectados a un sistema de registro de datos. El reactor posee también una salida de gas, la cual tiene una derivación para cumplir con las funciones de extraer productos gaseosos generados durante la HTC. La temperatura del reactor se controla empleando un horno con una potencia máxima de 400 W, provisto de un regulador de potencia de calentamiento.

Los experimentos se realizaron empleando el procedimiento descrito a continuación. Antes de iniciar el proceso de HTC, se mezclaron las cantidades establecidas de biomasa seca y agua para asegurar una relación másica de 1/8, asegurando una total inmersión de la biomasa en el agua. En el caso del sargazo se utilizaron 25 g, para el bagazo de caña 10 g y para la mezcla se utilizaron 14 g, cada biomasa con la respectiva cantidad de agua a fin de respetar la relación másica establecida. Estas cantidades se fijaron con el propósito de no rebasar 2/3 partes de volumen del reactor. Posteriormente, el reactor fue cerrado y sometido a vacío, para eliminar el aire residual dentro del reactor. Seguidamente, el reactor es calentado desde la temperatura ambiente hasta la temperatura deseada utilizando el 100% de potencia del horno. Una vez que se alcanza la temperatura de operación, la potencia del horno se controla para mantener la temperatura constante. A este periodo de temperatura constante se le denomina tiempo de isoterma (t_{it}). Una vez transcurrido el t_{it} , el reactor es enfriado hasta temperatura ambiente utilizando un baño de agua. Para asegurar la homogeneidad de la mezcla durante el proceso, se mantuvo una agitación constante a una velocidad de 550 rpm. Los puntos experimentales se establecieron a partir de un diseño factorial 2^k con un punto central. Los factores considerados fueron la temperatura y el t_{it} . Para la temperatura el nivel alto se fijó en 220°C y el nivel bajo en

180°C. Por otra parte, para el t_{it} como nivel alto se utilizó 4h y como nivel bajo 2h. Por lo tanto, para cada tipo de biomasa (BC, SA y ME) se realizaron cinco puntos experimentales, los cuales se resumen en la Tabla 4.4. Para el experimento en el que se utilizó sargazo como biomasa sargazo a una temperatura de 180°C y un tiempo de isoterma de 2h se identificó con el nombre SA-180-2, esta misma nomenclatura se utilizó para identificar a los demás experimentos, es decir se nombran utilizando la nomenclatura: biomasa-temperatura(°C)- t_{it} (h).

Tabla 4.4 Diseño de experimentos empleando en la HTC

	Temperatura [°C]	Tiempo de isoterma [h]
Punto 1	220	4
Punto 2	220	2
Punto 3	180	4
Punto 4	180	2
Punto 5	200	3

Una vez enfriado el reactor, los gases producidos durante el proceso son ventilados y se abre el reactor. Dentro del recipiente se obtiene una mezcla de productos líquidos y sólidos. Los productos sólidos se separaron mediante filtración y fueron colectados para un posterior secado a 100°C durante 24h. A partir de la cantidad inicial de biomasa (m_{Bio}) y la cantidad obtenida de hidrocarbón (m_{hy}), se calculó el rendimiento másico del hidrocarbón (Y_i) empleando la Eq. (4.10).

$$Y_i = \frac{m_{hy}}{m_{Bio}} \quad (4.10)$$

Además, se determinó para cada muestra de hidrocarbón el poder calorífico superior (HHV_i) y el carbón orgánico total (TOC_i), ambos procedimientos se explican en secciones posteriores. Para analizar la influencia de los factores (T, t_{it}) sobre el desempeño del proceso, los resultados experimentales se ajustaron a un modelo lineal

Eq. (4.11). Posteriormente, se realizó una prueba de significancia estadística de los coeficientes de regresión, para comprobar la utilidad del modelo sobre la interpretación de los datos. La prueba de significancia del modelo consiste en determinar la dependencia lineal entre las variables y la respuesta, empleando la prueba F descrita mediante la Eq. (4.12). Esta prueba implica el cálculo del cuadrado medio del error (MS_{err}) y cuadrado medio del modelo (MS_{mod}). Para esto, es necesario plantar dos hipótesis, así como una hipótesis nula (H_0) y una alternativa (H_1). La hipótesis nula consiste en que los valores de los coeficientes calculados son todos iguales a cero Eq. (4.13), mientras que la hipótesis alternativa establece que al menos un coeficiente tiene un valor diferente de cero Eq. (4.13). El análisis mencionado se realizó con un nivel de confianza de 95% ($\alpha = 0.05$).

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_1x_2 \quad (4.11)$$

$$F = \frac{MS_{mod}}{MS_{err}} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \text{a) } H_0 &= \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0 \\ \text{b) } H_1 &= \beta_i \neq 0 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Posteriormente, en caso de tener significancia se realizó una prueba para determinar la importancia de los coeficientes del modelo, haciendo uso de la prueba marginal t expresada mediante la Eq. (4.14), donde β_i es el valor del coeficiente y $se(\beta_i)$ es su error estándar. Igualmente, se debe plantear la hipótesis nula y la alternativa. Aquí, la hipótesis nula establece que el valor del coeficiente en cuestión es igual a cero Eq. (4.15), mientras que la hipótesis alternativa fija que el valor del coeficiente analizado tiene un valor diferente de cero Eq. (4.15). Es importante mencionar que todos los cálculos, para el análisis de los datos, se realizaron empleando variables codificadas, dando un valor de 1 al límite superior y un valor de -1 al límite inferior de cada variable.

$$t = \frac{\beta_i}{se(\beta_i)} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \text{a) } H_0 &= \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0 \\ \text{b) } H_1 &= \beta_i \neq 0 \end{aligned} \quad (4.15)$$

Finalmente, se evaluó la capacidad de predicción del modelo tanto en el caso de las biomazas puras como para la mezcla. Es decir, se empleó el modelo cinético desarrollado en la primera parte del proyecto y se contrastaron los resultados de la simulación con los experimentales. La simulación se realizó empleando las mismas condiciones de operación en que fueron realizados los experimentos ($B/W, T, t$). Se utilizó como base de cálculo 10 g de biomasa, para finalmente calcular el rendimiento másico hacia los principales productos (S, L, G). Posteriormente, se calculó el error absoluto (AE) mediante la Eq (4.5).

4.2.1. Determinación de poder calorífico superior

Para cada muestra de hidrocarbón se determinó el poder calorífico superior (HHV), utilizando una bomba calorimétrica Parr modelo 1261. El equipo cuenta con un reactor de metal, dentro del cual se coloca una cantidad conocida de la muestra (200-500 mg) y se llena con un exceso de oxígeno (30 bar). Dicho cilindro se sumerge completamente en un recipiente con 2 kg de agua. La temperatura del agua es monitoreada con la ayuda de un termopar. Posteriormente, se provoca la ignición del material dentro del reactor, lo que dará como resultado una liberación de calor y provocando un aumento de temperatura del agua. El equipo registra la temperatura antes de la ignición y la temperatura de equilibrio después de la ignición. A partir de estos datos y de la constante calorimétrica de la bomba, es posible calcular el calor liberado por la combustión de la muestra. Este análisis se hizo de acuerdo con la norma UNE-EN 1418:2011.

4.2.2. Determinación del carbón orgánico total

Para cada líquido procedente de la filtración se determinó la cantidad el carbón orgánico total contenido en la muestra (TOC). Esta técnica consiste en cuantificar la cantidad de CO₂ producido proveniente de oxidar completamente los átomos de carbono contenidos en el líquido, ya que dicha cantidad de CO₂ se considera proporcional a la cantidad de carbono contenida el líquido. Para esta determinación se utilizó un analizador TOC Vario modelo TOC ANALYZER Elementar.

5. Resultados y discusión

Los resultados de esta tesis se encuentran sujetos a un acceso restringido debido a su naturaleza confidencial. Con el objetivo de salvaguardar la información sensible contenida en esta investigación, se establece un mecanismo de seguridad que limita su difusión y disponibilidad. Esta medida garantiza la exclusividad y la protección de los hallazgos obtenidos, permitiendo que sean utilizados únicamente por aquellos individuos autorizados, como miembros del comité evaluador y personal directamente involucrado en el desarrollo del proyecto.

6. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos podemos decir que la función objetivo de sólidos agrupados tiene un mejor desempeño que la función de sólidos independientes. Esto se puede comprobar a partir de los valores de los coeficientes de regresión, donde se observa que el coeficiente de la función de sólidos agrupados es mayor $R_1^2(0.94) < R_2^2(0.96)$. Además, los errores predicción de los rendimientos máxicos de los principales productos de la reacción son menores para esta misma función: $MAE_{St_1} = 2.65 > MAE_{St_2} = 2.448$, $MAE_{liq_1} = 4.23 > MAE_{liq_2} = 3.60$, $MAE_{pred_1} = 4.21 > MAE_{pred_2} = 3.62$. Esto se debe probablemente a la dificultad de realizar el análisis detallado de la fracción sólida obtenida al final del proceso, lo que introduce errores en la determinación de los componentes independientes.

Se propuso en primera instancia, un modelo de reacción basado en los trabajos de Lucian *et al.* (2019) y Sangaré *et al.* (2021), para describir la degradación de los principales compuestos de la biomasa durante el proceso de la HTC. Además, se

calcularon los parámetros cinéticos de descomposición de cada compuesto en función de la temperatura. La energía de activación obtenida fue de $EA_H = 7.76 \frac{kJ}{mol}$, $EA_C = 91.67 \frac{kJ}{mol}$, $EA_L = 271.37 \frac{kJ}{mol}$ para la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, respectivamente. Esto concuerda con la termoestabilidad de cada compuesto y los valores son consistentes con los reportados en la literatura.

Se propuso en segunda instancia el modelo de holocelulosa sólida activa para predecir el rendimiento de hidrocarbón de diferentes biomásas en función de su composición. Los resultados mostraron un buen ajuste de los datos experimentales ya obtenidos en el grupo de investigación ($R^2 > 0.94$). Este modelo se validó, al mostrar la capacidad de predicción para el caso de 15 sistemas reportados en la literatura, lo cual se demostró con un gráfico de paridad con valores de ajuste de $R^2 = 0.97$ y $m = 1.09$. Además, se determinaron los límites de aplicación del modelo, en función de la composición de la biomasa y el tiempo de reacción.

Finalmente, se demostró la predictibilidad del modelo a partir de resultados experimentales de dos biomásas complementarias (sargazo y bagazo de caña), así como de mezclas de ellas. Los parámetros de ajuste del gráfico de paridad fueron $m = 0.98$ y $R^2 = 0.995$.

7. Bibliografía

Abas, N., Kalair, A., & Khan, N. (2015). Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*, 69, 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.futures.2015.03.003>.

Ai, N.; Jiang, Y.; Omar, S.; Wang, J.; Xia, L.; Ren, J. Rapid. (2022). Measurement of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin Content in *Sargassum horneri* by Near-Infrared Spectroscopy and Characteristic Variables Selection Methods. *Molecules*, 27, 335. <https://doi.org/10.3390/molecules27020335>.

Bajpai, P. (2016). Structure of Lignocellulosic Biomass. In: Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. SpringerBriefs in Molecular Science(). Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6_2.

Bridgwater, T. (2006). Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1755–1768. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2605>.

Canilha, L., Santos, V. T. O., Rocha, G. J. M., Almeida e Silva, J. B., Giulietti, M., Silva, S. S., ... Carvalho, W. (2011). A study on the pretreatment of a sugarcane bagasse sample with dilute sulfuric acid. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 38(9), 1467–1475. <https://doi.org/10.1007/s10295-010-0931-2>.

Coronella, C.J., Lynam, J.G., Reza, M.T., Uddin, M.H. (2014). Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass. In: Jin, F. (eds) Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion. Green Chemistry and Sustainable Technology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-54458-3_12.

Damartzis, T., & Zabaniotou, A. (2011). Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 366–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.003>.

Danso-Boateng, E., Holdich, R. G., Shama, G., Wheatley, A. D., Sohail, M., & Martin, S. J. (2013). Kinetics of faecal biomass hydrothermal carbonisation for hydrochar

production. *Applied Energy*, 111, 351–357.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.090>.

Dyatlov, S. A., Didenko, N. I., Ivanova, E. A., Soshneva, E. B., & Kulik, S. V. (2020). Prospects for Alternative Energy Sources in Global Energy Sector. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 434, 012014.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/434/1/012014>.

Falco, C., Baccile, N., & Titirici, M.-M. (2011). Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, 13(11), 3273. <https://doi.org/10.1039/C1GC15742F>.

Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160–177. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>.

Guo, M., Song, W., & Buhain, J. (2015). Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 712–725.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.013>.

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

Jenkins, B. M., Baxter, L. L., & Koppejan, J. (2019). Biomass Combustion. *Thermochemical Processing of Biomass*, 49–83.
<https://doi.org/10.1002/9781119417637.ch3>.

Jurasz, J., Canales, F. A., Kies, A., Guezgouz, M., & Beluco, A. (2020). A review on the complementarity of renewable energy sources: Concept, metrics, application and future research directions. *Solar Energy*, 195, 703–724.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.11.087>.

Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel.

Energy Conversion and Management, 105, 746–755.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.08.031>.

Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2012). Characterization of Hydrocarbons Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, d-Xylose, and Wood Meal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26), 9023–9031.
<https://doi.org/10.1021/ie300565d>.

Keiller, B. G., Muhlack, R., Burton, R. A., & van Eyk, P. J. (2019). Biochemical Compositional Analysis and Kinetic Modeling of Hydrothermal Carbonisation of Australian Saltbush. *Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02931>.

Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J.-W., & Kim, H.-J. (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, 130, 105384.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>.

Long, H., Li, X., Wang, H., & Jia, J. (2013). Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.035>.

Lucian, M., Volpe, M., & Fiori, L. (2019). Hydrothermal Carbonization Kinetics of Lignocellulosic Agro-Wastes: Experimental Data and Modeling. *Energies*, 12(3), 516.
<https://doi.org/10.3390/en12030516>.

Lynam, J.G., Reza, M.T., Yan, W. et al. (2015) Hydrothermal carbonization of various lignocellulosic biomass. *Biomass Conv. Bioref.* 5, 173–181.
<https://doi.org/10.1007/s13399-014-0137-3>.

Machado, N. T., de Castro, D. A. R., Santos, M. C., Araújo, M. E., Lüder, U., Herklotz, L., ... Hoffmann, T. (2018). Process analysis of hydrothermal carbonization of corn Stover with subcritical H₂O. *The Journal of Supercritical Fluids*, 136, 110–122.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.01.012>.

Maradin D (2021) Advantages and Disadvantages of Renewable Energy Sources Utilization, *International Journal of Energy Economics and Policy*, 11(3), 176-183.

Mendoza Martinez, C. L., Sermyagina, E., Saari, J., Silva de Jesus, M., Cardoso, M., Matheus de Almeida, G., & Vakkilainen, E. (2021). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues. *Biomass and Bioenergy*, 147, 106004. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106004>.

Missaoui, A., Bostyn, S., Belandria, V., Cagnon, B., Sarh, B., & Gökalp, I. (2017). Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.022>.

Nussbaumer, T., & Hustad, J. E. (1997). Overview of Biomass Combustion. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, 1229–1243. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_98.

Olivier, J. G. J. and Peters, J. A. H. W. (2020) Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions 2020 Report. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 4331, 13.

Panwar, N. L., Kothari, R., & Tyagi, V. V. (2012). Thermo chemical conversion of biomass – Eco friendly energy routes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 1801–1816. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.024>.

Qazi, A., Hussain, F., Rahim, N. A., Hardaker, G., Alghazzawi, D., Shaban, K., & Haruna, K. (2019). Towards Sustainable Energy: A Systematic Review of Renewable Energy Sources, Technologies, and Public Opinions. *IEEE Access*, 7, 63837–63851. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2906402>.

Reza, M. T., Uddin, M. H., Lynam, J. G., Hoekman, S. K., & Coronella, C. J. (2014). Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 4(4), 311–321. <https://doi.org/10.1007/s13399-014-0115-9>.

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.028>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.009>.
- Rosellón-Druker, J.; Calixto-Pérez, E.; Escobar-Briones, E.; González-Cano, J.; Masiá-Nebot, L.; Córdova-Tapia, F. (2022) A Review of a Decade of Local Projects, Studies and Initiatives of Atypical Influxes of Pelagic Sargassum on Mexican Caribbean Coasts. *Phycology*, 2, 254-279. <https://doi.org/10.3390/phycology2030014>.
- Sangaré, D., Bostyn, S., Moscosa-Santillan, M., Belandria, V., Gökalp, I. (2021) Quantification and kinetic of the main compounds in biocrude produced by hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology Reports* 15(2021) 100770. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100770>.
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673–687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>.
- Xiao, L.-P., Shi, Z.-J., Xu, F., & Sun, R.-C. (2012). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 118, 619–623. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.060>.
- Xu, C., & Ferdosian, F. (2017). Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials. *Green Chemistry and Sustainable Technology*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9>.
- Yan, W., Acharjee, T. C., Coronella, C. J., & Vásquez, V. R. (2009). Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28(3), 435–440. <https://doi.org/10.1002/ep.10385>.

Anexos

Fuente	Biomasa	composición %					Rendimiento		
		Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Temperatura	Sólido	Líquido	Gas	
Lynam <i>et al</i> 2014	Rice hulls	14.9	39.8	11.3	230	77.44	---	---	
Lynam <i>et al</i> 2014	Corn stover	26.3	29.7	11.3	230	73.5	---	---	
Lynam <i>et al</i> 2014	Tahoe mix	18.2	50.7	23.8	230	75.2	---	---	
Lynam <i>et al</i> 2014	Switch Grass	28.1	37.1	5.6	230	64.8	---	---	
Lynam <i>et al</i> 2014	Loblolly pine	11.5	55.4	30	230	71.71	---	---	
Missaoui <i>et al</i> 2017	Dried olive pomace	39.4	12.6	29.3	215	65.86	32	2.14	
Missaoui <i>et al</i> 2017	Dried olive pomace	39.4	12.6	29.3	215	69.61	26.51	3.88	
Missaoui <i>et al</i> 2017	Dried olive pomace	39.4	12.6	29.3	215	68.67	27.85	3.48	
Missaoui <i>et al</i> 2017	Dried olive pomace	39.4	12.6	29.3	215	66.67	28.38	4.95	
Missaoui <i>et al</i> 2017	Dried olive pomace	39.4	12.6	29.3	215	60.91	33.2	5.89	
Missaoui <i>et al</i> 2017	Dried olive pomace	39.4	12.6	29.3	230	63.09	32.45	4.46	
Missaoui <i>et al</i> 2017	Dried olive pomace	39.4	12.6	29.3	250	55.73	37.76	6.51	
Missaoui <i>et al</i> 2017	Dried olive pomace	39.4	12.6	29.3	230	66.75	29.49	3.76	
Missaoui <i>et al</i> 2017	Dried olive pomace	39.4	12.6	29.3	250	64.32	30.83	4.85	
Falco <i>et al</i> 2011	Rye Straw	21.2	41.2	19.5	220	43.76	---	---	
Falco <i>et al</i> 2011	Rye Straw	21.2	41.2	19.5	240	42.18	---	---	
Falco <i>et al</i> 2015	Alcell lignin	0	0	100	220	80.97	---	---	
Falco <i>et al</i> 2016	Alcell lignin	0	0	100	240	76	---	---	
Yan <i>et al</i> 2009	Loblolly pine	11.9	54	25	230	70.6	---	---	
Kang <i>et al</i> 2012	Pine wood meal	22.3	50.3	26.1	225	62.6	---	---	
Kang <i>et al</i> 2012	Pine wood meal	22.3	50.3	26.1	245	59.29	---	---	
Kang <i>et al</i> 2012	Cellulose	100	0	0	225	53.54	---	---	
Kang <i>et al</i> 2012	Cellulose	100	0	0	245	52.76	---	---	

Fuente	Biomasa	Composicion %				Rendimiento		
		Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Temperatura	Sólido	Líquido	Gas
Kang <i>et al</i> 2012	D-xylose	0	100	0	225	57.4	---	---
Kang <i>et al</i> 2012	D-xylose	0	100	0	245	55.75	---	---
Kang <i>et al</i> 2012	Lignin	0	0	100	225	64.33	---	---
Kang <i>et al</i> 2012	Lignin	0	0	100	245	61.18	---	---
Roman <i>et al</i> 2011	Walnut shell	20.7	40.1	18.2	230	36.3	---	---
Roman <i>et al</i> 2011	Walnut shell	20.7	40.1	18.2	230	32.8	---	---
Roman <i>et al</i> 2011	Walnut shell	20.7	40.1	18.2	230	35.2	---	---
Roman <i>et al</i> 2011	Sunflower stem	14.5	45.6	10.6	230	29.2	---	---
Roman <i>et al</i> 2011	Sunflower stem	14.5	45.6	10.6	230	28.3	---	---
Roman <i>et al</i> 2011	Sunflower stem	14.5	45.6	10.6	230	29	---	---
Mendoza Martinez <i>et al</i> 2021	Coffe wood	17.75	31.65	29.57	220	56.7	---	---
Mendoza Martinez <i>et al</i> 2021	Coffe wood	17.75	31.65	29.57	240	46.5	---	---
Mendoza Martinez <i>et al</i> 2021	Coffe parchmt	20.65	29.6	26.59	220	46	---	---
Mendoza Martinez <i>et al</i> 2021	Coffe parchmt	20.65	29.6	26.59	240	34.4	---	---
Mendoza Martinez <i>et al</i> 2021	Eucalyptus	46.5	22.5	31.4	220	56.9	---	---
Mendoza Martinez <i>et al</i> 2021	Eucalyptus	46.5	22.5	31.4	240	51.6	---	---
Mendoza Martinez <i>et al</i> 2021	Bamboo	21.5	50.4	23.4	220	54.3	---	---
Mendoza Martinez <i>et al</i> 2021	Bamboo	21.5	50.4	23.4	240	52.5	---	---
Kambo & Dutta 2015	Miscanthus	36.3	38.8	11.5	225	66.8	---	---
Kambo & Dutta 2015	Miscanthus	36.3	38.8	11.5	225	63.9	---	---
Kambo & Dutta 2015	Miscanthus	36.3	38.8	11.5	225	62.4	---	---
Kambo & Dutta 2015	Miscanthus	36.3	38.8	11.5	225	65.5	---	---
Kambo & Dutta 2015	Miscanthus	36.3	38.8	11.5	225	61.1	---	---
Kambo & Dutta 2015	Miscanthus	36.3	38.8	11.5	225	57.5	---	---

Fuente	Biomasa	composición %				Rendimiento		
		Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Temperatura	Sólido	Líquido	Gas
Machado <i>et al</i> 2022	Corn stover	27.9	37.9	19.95	225	41.2	52.35	6.44
Machado <i>et al</i> 2023	Corn stover	27.9	37.9	19.95	250	35.82	54.59	9.58
Xiao <i>et al</i> 2012	Corn stalk	32.02	37.42	20.96	250	35.48	---	---
Xiao <i>et al</i> 2013	Tamarix Rammosissima	44.17	24.11	15.69	250	38.1	---	---