



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA - SOLAR FOTOTÉRMICA

REACTOR QUÍMICO SOLAR PARA LA VALORIZACIÓN
DE BIOMASA EN CONDICIONES CERCANAS AL PUNTO
CRÍTICO DEL AGUA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ALEJANDRO AYALA CORTÉS

TUTOR PRINCIPAL:
DRA. HEIDI ISABEL VILLAFÁN VIDALES
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes

Secretario: Dr. Oscar Alfredo Jaramillo Salgado

1^{er.} Vocal: Dra. Heidi Isabel Villafán Vidales

2^{do.} Vocal: Dr. Pedro Manuel Arcelus Arrillaga

3^{er.} Vocal: Dr. Marcos Millán Agorio

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Energías Renovables, UNAM
Temixco Morelos

TUTOR DE TESIS

DRA. HEIDI ISABEL VILLAFÁN VIDALES
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM

FIRMA

Dedicatoria

*A María Concepción Cortés, mamá.
... a Brenda Cansino.*

Agradecimientos

En la elaboración de una tesis hay muchas personas detrás, a todos ustedes que me asesoraron, cuestionaron, apoyaron, no me basta esta hoja para decirles gracias. A todos ustedes les agradezco enormemente por permitirme continuar mi camino y aspirar a convertirme en aquello que admiro.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por apoyar la formación de posgrado, al darme el recurso para seguirme preparando.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto de Energías Renovables (IER) por abrirme sus puertas una vez más.

Al proyecto PAPIIT-DGAPA-UNAM IN110118 "Producción de bioaceites a través del uso de microalgas y energía solar concentrada" y al Fondo CONACYT-SENER Sustentabilidad Energética, número 207450, proyecto estratégico 120.

Al mejor grupo de sinodales:

Mi agradecimiento a la Dra. Heidi Isabel Villafán Vidales por su constante y puntual asesoría, sus recomendaciones y guía, así como por la libertad para proponer y desarrollar el tema.

Al Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes mi gratitud por todas sus recomendaciones a lo largo de la investigación, por su apoyo para poder desarrollar la investigación en sus diferentes etapas.

Para el Dr. Pedro Manuel Arcelus Arrillaga mi agradecimiento por sus asesorías y explicaciones, imprescindibles para poder converger el tema de tesis, también le agradezco enormemente por su ayuda para realizar diversas estancias de investigación y fichaje.

Al Dr. Marcos Millán Agorio mi gratitud y reconocimiento, sus comentarios siempre puntuales hicieron que el enfoque a la investigación resultara lo mejor posible.

Por todo el apoyo de los técnicos académicos y ayuda que fue indispensable para que el trabajo quedara lo mejor posible, a la M.C María Luisa Ramón García, Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello, Ing. Rogelio Morán Elvira, al M.C. José Martin Baas López y al Ing. José de Jesús Quiñones Aguilar por su asesoría, comentarios y recomendaciones en rayos X, termogravimetría, microscopía y análisis de caracterización.

Al Ing. José Jaime Villalobos Gómez por su ayuda y asesoramiento para la maquinación y soldadura de piezas en el taller.

A los Dres. Isabel Suelves y José Luis Pinilla Ibarz con quienes pude realizar una estancia en el Instituto de Carboquímica en Zaragoza.

A todos los amigos del club de la siesta que de alguna u otra manera tuve la suerte de conocer y formaron una pequeña familia en Temixco, amigos que quisiera seguir viendo crecer

siempre: Aldo Javier Guardarrama Mendoza, José Camilo Jiménez García, Ernesto Suárez Martínez, Isaías Moreno Cruz, Tomás Sánchez Silva, Pedro Arturo Guillermo de Jesús Soto Parra y Juan Carlos Castro.

A los amigos que hice dentro y fuera del laboratorio Fabiola De Bray Sánchez, Carlos David Leal, Diego Ramón Lobato Peralta y Estefanía Duque Brito.

A los amigos que tuve la fortuna hacer en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en Zaragoza, el maño más majo: Daniel Torres Gamarra, Sara Pérez Rodríguez y Juan Daniel Martínez Angel.

Resumen

En la presente tesis se estudio el uso de un prototipo de reactor solar irradiado directamente para el procesamiento hidrotermal de biomasa (bagazo de agave *angustifolia* y mazorca de maíz) en condiciones por debajo del punto crítico del agua. El reactor solar utilizado consistió en un autoclave de 644 mL con un grosor de pared de 4.14 cm, dicho reactor fue calentado por medio de la tecnología de concentración solar denominada “horno solar”.

Entre los principales resultados se encontró que un reactor con una gran masa (65 kg) y de un grosor de pared grande (4.14 cm) promueve gradientes térmicos cercanos a 300 °C. La principal ventaja que se encuentra en este prototipo de reactor solar es una mayor inercia térmica asociada a su gran tamaño, lo que repercute en una mayor estabilidad térmica cuando hay variaciones de irradiancia por tiempos menores a 20 min, por el contrario, en los principales retos asociados al reactor están la baja tasa de calentamiento (2 °C/min) y distribución de calor no homogéneo, ambos aspectos limitan, por un lado, la rapidez del proceso, estrés en los materiales, la temperatura máxima alcanzable en condiciones estables, y finalmente, la migración de la tecnología hacía un proceso continuo con un sistema de calentamiento solar directo. Asimismo, los parámetros operacionales que permitieron obtener mayores rendimientos a bioaceites (28 %) fueron a 300 °C, con un tiempo de residencia cero, concentración de sólidos de 10 wt. %, 50 bar de presión inicial a temperatura ambiente y rampa de calentamiento de 1.6 °C/min. Enseguida, se realizó un mejoramiento de tres muestras de bioaceites producidas por procesamiento hidrotermal solar por hidrodeshidrogenación con un catalizador de Mo₂C soportado en nanofibras de carbono a diferentes temperaturas (250, 300, 350 y 400 °C). Se observaron rendimientos en el aceite mejorado de hasta 63 % y 73 % para el agave y maíz, respectivamente. Una mejora en el poder calorífico cercana al 17 %, con valores iniciales de poder calorífico en los aceites de agave y maíz de 29 y 30 MJ/kg y 34 y 35 MJ/kg, respectivamente a la temperatura de 300 °C y tiempo de residencia de 2 h.

Contenido

Lista de Figuras	IX
Lista de Tablas	XIII
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Justificación	7
1.3. Objetivo general	7
1.3.1. Objetivos particulares	7
2. Estado del Arte	9
2.1. Reactores solares hidrotermales	9
2.2. Estudios teóricos de plantas de procesamiento hidrotermal de biomasa	11
2.3. Estudios experimentales de plantas de procesamiento hidrotermal de biomasa	16
2.4. Mejoramiento por hidroxigenación catalítica de bioaceites	20
3. Metodología Experimental	25
3.1. Materiales y Reactivos	25
3.2. Procesamiento hidrotermal solar	25
3.2.1. Experimentos de Procesamiento Hidrotermal Solar	27
3.2.2. Separación de productos del PHT	28
3.3. Mejoramiento del bioaceite	30
3.3.1. Síntesis del Catalizador de Mo_2C en nanofibras de carbono	30
3.3.2. Experimentos realizados de HDO	32
3.3.3. Separación de productos de HDO	32
4. Análisis y resultados	35
4.1. Caracterización térmica del reactor	35
4.2. Pruebas con agua en el reactor	38
4.3. Biomasa	39
4.4. Operación con fluctuaciones de la energía solar	42
4.5. Procesamiento hidrotermal de biomasa	45
4.5.1. Influencia de la concentración de sólidos	47

4.5.2. Influencia del tiempo de residencia	47
4.5.3. Influencia de la temperatura	49
4.5.4. Composición química del carbón y bioaceite	50
4.6. Simulación de las fases durante el procesamiento hidrotermal y mejoramiento	51
4.7. Mejoramiento del bioaceite	55
4.8. Discusión de resultados	58
5. Conclusiones y Recomendaciones	61
A. Selección de la presión de carga inicial	63
B. Procesamiento hidrotermal	65
C. Hidrodesoxigenación catalítica	67
Referencias	69

Lista de Figuras

1.1. Procesos termoquímicos de conversión. Tomada y editada de Demirbas (2009)	2
1.2. Subdivisiones del procesamiento hidrotermal. Tomada de Ayala-Cortés et al. (2021)	4
2.1. Reactor hidrotermal para la gasificación de agua supercrítica en torre solar, propuesto por Venkataraman et al. (2019, 2017). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).	10
2.2. Esquema de una planta de gasificación solar de biomasa en agua supercrítica, propuesto por Lu et al. (2011). "A: alimentación; B, E y G: intercambiadores de calor; C1: unidad de mezclado; C2: reactor solar; D: sistema de precalentamiento; F: unidad para incremento de presión; H, I J: sistema de separación; K: sistema de concentración solar". Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).	12
2.3. Diagrama de una planta de licuefacción hidrotermal solar, propuesta por Giacomonia et al. (2017). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).	13
2.4. Diagrama de una planta solar de gasificación de biomasa en agua supercrítica para la producción de combustibles líquidos, mediante el proceso de Fischer-Tropsch, propuesta por Rahbari et al. (2019). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).	14
2.5. Diagrama de flujo de un reactor solar para gasificación de biomasa en agua supercrítica acoplado a un proceso de electrólisis alimentado por un sistema fotovoltaico, propuesto por Rahbari et al. (2018). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).	15
2.6. Esquema de una planta solar para producción de gas de síntesis, propuesta por Chen et al. (2019). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).	16
2.7. Esquema del segundo concentrador como mejora del canal parabólico. Tomada y editada de Almond et al. (2019).	17
2.8. Pretratamiento solar de biomasa, propuesto por Xiao et al. (2019). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).	18

2.9. Esquema de los principales componentes de un proceso de gasificación de agua supercrítica solar de biomasa (izquierda) y prototipo de reactor, propuesto por Liao & Guo (2015), Liao et al. (2013). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).	19
2.10. Configuración de gasificación solar hidrotermal (izquierda) y prototipo de reactor, propuesto por Chen et al. (2010). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).	20
2.11. Esquema de un reactor de plato parabólico para la carbonización hidrotermal solar, propuesto por Ischia et al. (2020). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).	21
3.1. Diagrama de la metodología experimental para caracterizar el reactor, biomasa inicial, carbón y bioaceite, y el aceite mejorado proveniente de agave.	25
3.2. a) Reactor solar para el procesamiento hidrotermal y b) foto del reactor.	26
3.3. Diagrama de instrumentación del reactor solar para PHT. Componentes 1, 2: válvula de bola; 3, 4: válvula de aguja; 5: transductor de presión; 6: termopar tipo “K”; y 7: válvula de alivio.	27
3.4. Diagrama de separación del bioproducto.	29
3.5. Metodología para fabricación de CNFs y catalizador de Mo ₂ C.	31
3.6. Ciclos térmicos y atmósferas requeridas para a) síntesis de NFs de carbono y b) carboreducción del catalizador.	31
3.7. Esquema del reactor utilizado para el mejoramiento por hidredesoxigenación catalítica.	32
3.8. Diagrama de separación de productos después del tratamiento de hidredesoxigenación catalítica.	33
4.1. Esquema del posicionamiento de los termopares.	36
4.2. Distribución de temperatura en el exterior del reactor: a) frontal y b) trasera.	37
4.3. Distribución de temperatura radial a) frontal y b) trasera.	38
4.4. Distribución de temperatura interna del reactor.	38
4.5. Prueba de expansión de agua y nitrógeno. Presión inicial: a) 20 bar y b) 12 bar.	40
4.6. Termogramas en atmósfera de nitrógeno para a) el agave <i>angustifolia</i> y b) la mazorca de maíz.	41
4.7. Variables principales para dos experimentos hechos a las mismas condiciones a) Exp-1 y b) Exp-2: Temperatura promedio de 257 °C, 60 min de residencia, 10 wt. %, presión inicial promedio 51 bar, presión final promedio de 133 bar y Radiación Directa Normal (DNI). c) Gradientes térmicos entre la pared frontal irradiada y la pared trasera no irradiada del reactor.	43
4.8. Morfología superficial de dos muestras diferentes de carbón realizadas a las mismas condiciones: a) Experimento 1 b) Experimento 2 (más detalles en la Tabla 4.2) y c) su difractograma.	45

4.9. Comportamiento representativo de los parámetros operacionales en un experimento de PHT solar con el % de apertura del atenuador. Radiación directa normal promedio (DNI) = 856 W/m ² , desviación estándar $\sigma = 29$ W/m ² . . .	46
4.10. Influencia de diferentes parámetros operacionales en los rendimientos en función de a) concentración de sólidos ($T_{\text{prom}} = 259$ °C, $P_0 = 51$ bar / $P_f = 99$ bar, and $\tau = 60$ min), b) tiempo de residencia (257 °C, $P_0 = 52$ bar / $P_f = 101$ bar y una concentración de sólidos de 10 wt. %,) y c) temperatura ($P_0 = 52$ bar, $\tau = 0$ min y concentración de sólidos de 10 wt. %).	48
4.11. Comparación de a) los diferentes carbones y b) bioaceites mediante el diagrama de Van Krevelen. Temperatura ($P_0 = 52$ bar / $P_f = 92$ bar, $\tau = 0$ min y concentración de 10 wt. %). Concentración de sólidos (259 °C, $P_0 = 51$ bar / $P_f = 99$ bar y $\tau = 60$ min). Tiempo de residencia (257 °C, $P_0 = 52$ bar / $P_f = 101$ bar y concentración de sólidos de 10 wt. %).	50
4.12. Influencia de a) la temperatura en las fracciones molares durante el PHT (150, 200, 250 y 300 °C, $P_0 = 50$ bar / $P_f = 71, 82, 98$ y 117 bar, $\tau = 0$ min, moles de agua = 20.18 y moles de argón = 0.44), b) influencia de la presión de carga inicial a temperatura ambiente en las fracciones molares en el PHT (250 °C, $P_0 = 10, 30$ y 50 bar / $P_f = 70, 100$ y 133 bar, $\tau = 60$ min, moles de agua = 20.18 y argón = 0.09, 0.27 y 0.44), c) influencia de la temperatura en el proceso de mejoramiento por hidrogenación catalítica (250, 300, 350 y 400 °C, $P_0 = 10$ bar / $P_f = 65, 89, 117$ y 164 bar, $\tau = 120$ min, moles de etanol = 0.52 e hidrógeno = 0.04) y d) Comparación de entre un experimento representativo de mejoramiento por HDO y un blanco con etanol a 400 °C.	54
4.13. Influencia de la temperatura en los rendimientos y el grado de desoxigenación para los aceites de a) Mazorca de maíz producido a 200 °C (M-200), b) Mazorca de maíz a 250 °C (M-250), c) Bagazo de agave producido a 250 °C (A-250) y d) Diagrama Van Krevelen de los aceites originales y mejorados de mazorca y agave.	57
A.1. Estimación de presiones operacionales para una atmósfera de argón a diferentes presiones iniciales en <i>Aspen Plus</i>	64

Lista de Tablas

3.1. Componentes para la instrumentación del reactor.	28
3.2. Parámetros operacionales de los diferentes experimentos de PHT de biomasa.	28
4.1. Análisis químico de la biomasa.	41
4.2. Condiciones operacionales promedio de las dos biomasa.	42
4.3. Propiedades químicas de los carbones y bioaceites a las mismas condiciones.	44
4.4. Condiciones experimentales de los diferentes experimentos de PHT y las propiedades de sus carbones y bioaceites.	49
4.5. Características de los bioaceites iniciales y mejorados de agave.	55
4.6. Características de los bioaceites iniciales y mejorados de maíz.	55
4.7. Rendimientos y características de diferentes bioaceites de pirólisis.	58
4.8. Rendimientos y características de carbones y bioaceites del PHT con calentamiento convencional y solar.	59
4.9. Rendimientos y características de bioaceites mejorados por HDO con calentamiento convencional y solar.	59

1.1. Antecedentes

Antes del extendido uso global de los combustibles fósiles, durante muchos siglos la biomasa fue una de las principales fuentes de energía (Akhtar & Amin 2011). Sin embargo, durante mucho tiempo el uso de biomasa estuvo limitado a la generación de luz y producción de calor, uso que incluso hoy en día sigue presente aunque en menor medida. Sin embargo, la biomasa también puede ser la fuente para la formación de otros productos, como el gas de síntesis, metano, combustibles líquidos y carbón amorfo o activado. No obstante, para que estos productos puedan ser obtenidos a partir de biomasa, es necesario transformar la biomasa mediante procesos de conversión de biomasa. Los procesos de conversión de biomasa pueden clasificarse en bioquímicos y termoquímicos (Zhang et al. 2010).

Los procesos bioquímicos usualmente están asociados a degradación aeróbicas y anaeróbicas, su principal ventaja está asociada a la baja temperatura de operación. Por el contrario, sus desventajas están relacionadas a tiempos prolongados de operación, así como la degradación parcial de los componentes que forman la biomasa, especialmente la lignina. Los procesos de conversión termoquímica presentan ventajas como: mayor eficiencia, periodos de tiempo cortos, como minutos o un par de horas, mayor capacidad de descomponer los componentes de la biomasa, como la lignina, comúnmente considerada como no fermentable y, por lo tanto, no se puede descomponer completamente a través de métodos biológicos. La principal desventaja asociada a los procesos termoquímicos de conversión de biomasa es el requerimiento de una mayor cantidad de energía para llevarse a cabo (Zhang et al. 2010, Hemmes et al. 2003, Jenkins et al. 1998). Sin embargo, esa desventaja puede resolverse si se usa alguna fuente alterna de energía.

Los procesos termoquímicos de conversión de biomasa se clasifican en cuatro: combustión, pirólisis, gasificación y procesamiento hidrotermal (Fig. 1.1) (Zhang et al. 2010, Demirbas 2009, Tekin & Karagöz 2013, Ni et al. 2006), los cuales se describen a continuación:

- **Combustión.** Es uno de los métodos más antiguos y más ampliamente usados para la generación de calor e iluminación. Actualmente, también se emplea para la generación de potencia. Este método consiste en una reacción exotérmica entre los átomos de carbono e hidrógeno con el oxígeno, y, debido a que nuestra atmósfera es rica en oxígeno,

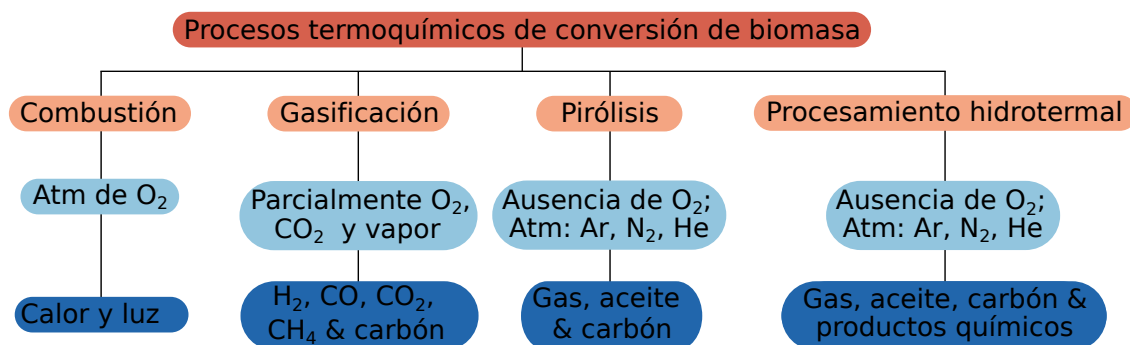


Figura 1.1: Procesos termoquímicos de conversión. Tomada y editada de Demirbas (2009)

esta reacción suele llevarse a cabo con un exceso estequiométrico de oxígeno, por lo que la reacción continúa hasta que la biomasa se ha reducido totalmente. La reacción de descomposición completa para el caso del hidrocarburo más sencillo (metano) se muestra en la ecuación 2.1.



- **Pirólisis.** A diferencia de la combustión la pirólisis es la degradación de la biomasa en una atmósfera inerte (carente de oxígeno), generalmente en argón o nitrógeno. Usualmente se emplea para la producción de combustibles líquidos (Tekin et al. 2014). Sin embargo, los rendimientos de aceite, gas y carbón pueden favorecerse dependiendo de los parámetros operacionales (temperatura, rampa de calentamiento y tiempo de residencia). La pirólisis puede llevarse a cabo en rangos de temperatura de 400 °C hasta 2000 °C, con rampas de calentamiento de 5-450 °C/min y de presiones atmosféricas hasta 30 bar (Lédé 1999, Mok & Antal Jr 1983, Okumura et al. 2009).
- **Gasificación.** Por otro lado, la gasificación también es un proceso de baja presión, en el rango de 1-50 bar y temperaturas de hasta 1400 °C (Tremel et al. 2012). Sin embargo, está orientado a la producción de gas, usualmente mezclas de H₂ y CO, y en menor cantidad CH₄ y CO₂. Durante la gasificación se utiliza una atmósfera con contenido limitado de oxígeno en mezcla con otros gases (H₂O y CO₂) como agente gasificante.
- **Procesamiento hidrotermal.**

Los tres procesos mencionados hasta ahora (combustión, pirólisis y gasificación) son atractivos para la producción de calor, carbón o combustibles líquidos y gaseosos. No obstante, cuando la biomasa contiene gran cantidad de humedad (>20 %wt.), el proceso de secado consume mucha energía y por ello, se vuelve costoso. El procesamiento hidrotermal es capaz de transformar biomasa húmeda en combustibles líquidos, sólidos, gaseosos, así como sustancias de alto valor agregado.

La palabra “hidrotermal” viene del campo de la geología (Jin & Enomoto 2009), y consiste en usar reactores para imitar el proceso natural por el cual se forman los combustibles

fósiles, en una escala de tiempo mucho menor (en algunos casos horas o minutos) (Patil et al. 2008). El procesamiento hidrotermal, pueden ser descrito como una serie de procesos que utilizan el agua en condiciones sub o supercríticas, como solvente y medio reactivo, en temperaturas de 200-600 °C y altas presiones (50-400 bar) en ausencia de oxígeno (Kan et al. 2014, Pavlovic et al. 2013, Peterson et al. 2008). Muchos productos pueden ser obtenidos cuando se procesa biomasa mediante procesamiento hidrotermal, algunas de estas sustancias son bioaceites, carbón, un gas rico en hidrógeno, monóxido de carbono, metano y productos de alto valor agregado como: grupos furfúricos o compuestos base (5-hidroximetilfurfural) para la industria farmacéutica y de polímeros, la distribución de estos productos varía según los parámetros operacionales usados.

El procesamiento hidrotermal se basa en el diagrama de fases de agua pura (Fig. 1.2). Arriba de la curva de saturación, el agua se encuentra en fase líquida. Es importante mantenerse arriba de la curva de saturación del agua, en el rango subcrítico, con el propósito de promover la mayor cantidad de agua en estado líquido. En estas condiciones subcríticas el agua presenta algunas características diferentes a condiciones estándar de temperatura y presión, entre ellas: su densidad disminuye de 1000 kg/m³ hasta 600 kg/m³, así como su constante dieléctrica de -10 hasta -16, en escala log₁₀, por el contrario, a medida que se acerca al punto crítico del agua, la constante de disociación del agua incrementa, lo que produce una mayor cantidad de iones reactivos. Durante el procesamiento hidrotermal de biomasa, toman lugar reacciones de hidrólisis, donde el agua se disocia en sus iones (hidrógeno e hidroxilo) para reaccionar con los enlaces glucosídicos de la hemicelulosa y celulosa con lo que se forma xylosa y glucosa, entre otros (Cherian et al. 2010, Li et al. 2007).

El procesamiento hidrotermal usualmente se clasifica en tres subprocesos, carbonización hidrotermal, licuefacción hidrotermal y gasificación hidrotermal o gasificación de agua supercrítica (Ayala-Cortés et al. 2021), estos procesos se clasifican de acuerdo a los parámetros operacionales de temperatura y presión, de menor a mayor magnitud. No obstante, a menores condiciones de temperatura y presión, existe un proceso conocido como explosión de vapor, que produce un incremento en la reactividad y accesibilidad de enzimas para un tratamiento siguiente (Hongzhang & Liying 2007). Algunos autores (Tekin et al. 2014, Biller & Ross 2012, Tran 2016, Kruse 2008) lo consideran como un paso de pretratamiento para ayudar a separar la biomasa en sus componentes principales: celulosa, hemicelulosa, y lignina (este pretratamiento se lleva a cabo en condiciones aproximadas de 15 bar y 75 °C). A condiciones subcríticas mayores, las macromoléculas se rompen para formar moléculas de menor tamaño, las cuales son las que favorecen los altos contenidos de carbón. Este es otro proceso conocido como “carbonización” (Fig. 1.2), el cual ocurre a temperaturas de 180-250 °C y en presiones de 20-100 bar. Simultáneamente, algunos fragmentos, generalmente aquellos más reactivos e inestables, se polimerizan para formar sustancias aceitosas (Toor et al. 2011, Peterson et al. 2008, Demirbaş 2000). En este punto, la descomposición de la biomasa puede inclinarse a formar mayores rendimientos de carbón o aceite, dependiendo de la temperatura y presión (Fig. 1.2), y dependiendo de esto, puede llamarse “carboniza-

ción hidrotermal” o “licuefacción hidrotermal”. Si la licuefacción hidrotermal se lleva a cabo, el proceso se realiza en presiones de 50-200 bar y temperaturas de 200-374 °C. Por el contrario, en condiciones supercríticas, el agua cambia sus propiedades y recibe el nombre de “gasificación de agua supercrítica” (SCWG), por sus siglas en inglés. Este último proceso se realiza en temperaturas arriba del punto crítico del agua (374 °C y 220 bar), con el objetivo de obtener un gas rico en metano (CH_4), hidrógeno (H_2), CO y otros compuestos (Kruse 2008). Sin embargo, el principal interés es obtener un gas rico en hidrógeno, para lo cual se requieren temperaturas de 600 °C y 300 bar. No obstante, en cualquiera de estos subprocesos, existe una competencia entre los productos sólidos, líquidos y gaseosos, por lo tanto, los rendimientos se verán favorecidos dependiendo de los parámetros operacionales.

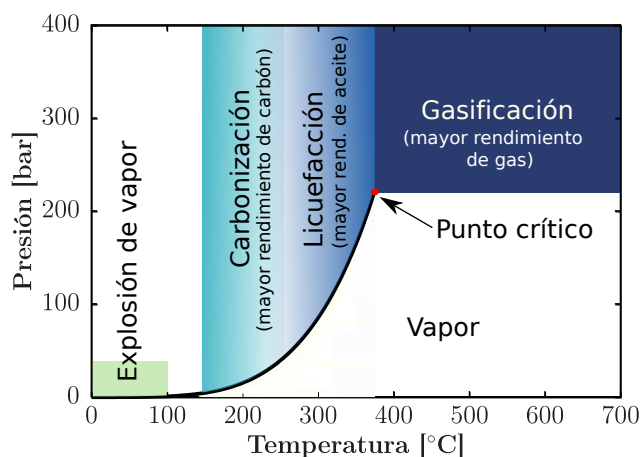


Figura 1.2: Subdivisiones del procesamiento hidrotermal. Tomada de Ayala-Cortés et al. (2021)

El procesamiento hidrotermal (PHT) es una tecnología ampliamente estudiada, contiene bastantes y diferentes retos en la ingeniería del proceso, la mayoría de las áreas del proceso aún se encuentran en investigación (Toor et al. 2011, DiLeo et al. 2007, 2008, Resende et al. 2008, Barreiro et al. 2015, Sawayama et al. 1999, Biller & Ross 2011, Jena et al. 2011). Uno de esos de retos es, la cantidad de energía necesaria para calentar la mezcla de agua y biomasa es mayor que en otros procesos. De acuerdo a Yoo et al. (2015), la licuefacción hidrotermal de microalgas requiere mucha más energía que la energía necesaria para realizar la pirólisis (para elevar la temperatura del agua en el PHT se requiere cerca de 768-1655 kJ/kg, mientras que para la pirólisis en base seca se necesitan 82 kJ/kg). Con el propósito de reducir esta demanda energética, se han propuesto sistemas de recuperación de calor de diferentes corrientes, mediante intercambiadores de calor. No obstante, todavía se requeriría una demanda de energía externa neta, el trabajo de Anastasakis et al. (2018) menciona que la energía requerida para abastecer el reactor de 22.17 L, es cercana a 10 kW, sin embargo, al considerar un sistema de recuperación energética por intercambiadores de calor, la demanda

mínima de energía se reduce a un flujo de 2 kW. En un proceso convencional, la energía faltante se suministraría mediante la combustión parcial de los productos obtenidos del PHT, bioaceite o biogas. Sin embargo, esto reduce la eficiencia energética del proceso, así como de los productos. Por lo tanto, el uso de fuentes renovables de energía, como la concentración solar de energía, es una opción atractiva para el suministro de la demanda externa de energía, además de aumentar la eficiencia del proceso y reducir las emisiones de CO₂.

Con el propósito de evaluar la viabilidad técnica del PHT solar, así como abordar los desafíos que ello implica, diferentes autores han estudiado la posibilidad de la incorporación de energía solar concentrada al PHT en años recientes (Giaconia et al. 2017, Almond et al. 2019, Pearce et al. 2019, Chen et al. 2010, 2019, Liao & Guo 2015, Liao et al. 2013, Venkataraman et al. 2019, 2017, Xiao et al. 2019, 2013, Ischia et al. 2020, Lu et al. 2011). Esta incorporación ha sido abordada por dos diferentes rutas: i) el uso de una tecnología de concentración solar para calentar un fluido térmico de trabajo, que sirva a su vez, para transferir el calor hacia un reactor hidrotermal. ii) La segunda opción involucra el desarrollo de un reactor/receptor solar que sea calentado directamente por radiación solar concentrada. Es importante conocer y mencionar las diferentes propuestas de esta incorporación de tecnologías de concentración solar al PHT, debido a que se abordan algunos temas emergentes de este acoplamiento, como el almacenamiento de energía para disminuir la intermitencia de la energía solar, así como los retos que se presentan.

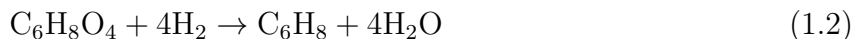
Las tecnologías de concentración solar (CST, por sus siglas en inglés) pueden alcanzar altas temperaturas y rampas de calentamiento (de 200-3000 °C y de 5-450 °C/s, dependiendo del concentrador solar); por ello las CST resultan atractivas para su integración en el PHT.

De acuerdo al rango de operación térmica en el que opera el PHT (200-600 °C), cinco tecnologías de concentración solar pueden ser utilizadas: concentrador de canal parabólico, concentrador Fresnel, horno solar, torre solar y disco parabólico, descripciones más detalladas sobre estas tecnologías pueden ser encontradas en diferentes manuscritos y libros (Villafán-Vidales et al. 2017, Calise et al. 2019, Kalogirou 2013).

Por otra parte, aunque el uso de bioaceites ofrece diversas ventajas sobre los combustibles fósiles, los bioaceites no pueden ser utilizados directamente en la infraestructura actual, debido a su alto contenido de oxígeno y bajo poder calorífico comparado con el crudo de petróleo, por ello, se requiere el mejoramiento de los mismos (Wang et al. 2017). Independientemente del origen, los bioaceites deben someterse a un proceso de mejoramiento para aumentar su estabilidad. Requieren transformaciones químicas para incrementar su volatilidad, estabilidad térmica y reducir su viscosidad, a través de la remoción de oxígeno y disminución de su peso molecular (Graca et al. 2013, Dang et al. 2013).

Se han propuesto dos rutas principales para la eliminación parcial o total de átomos de oxígeno: craqueo catalítico e hidrot ratamiento catalítico. Un par de reacciones representativas de ambos procesos se muestran a continuación (Graca et al. 2013):

Hidrot ratamiento:



Craqueo:



El craqueo catalítico de bioaceites remueve el oxígeno mediante deshidratación simultánea, a través de reacciones de decarboxilación que se lleva a cabo con catalizadores específicos para el craqueo (zeolitas y silica-alúmina) a presión atmosférica. El oxígeno se elimina en forma de agua, CO, CO₂ y cadenas cortas de ácidos. La muestra oxigenada de aceite inicial se transforma a una fracción de hidrocarburos más ligeros.

El otro método propuesto es el hidrotreamiento catalítico (HDT), el cual involucra una variedad de subprocesos para remover diferentes elementos presentes en los combustibles líquidos, los cuales son procesos establecidos en la industria del refinamiento del petróleo. La hidroxigenación (HDO, por sus siglas en inglés) se utiliza para disminuir el contenido de oxígeno, mientras que otros procesos como hidrosulfuración (HDS) o hidrogenación (HDN) son utilizados para reducir el contenido de azufre o nitrógeno en los combustibles, respectivamente, elementos asociados a la formación de NO_x y SO_x, compuestos indeseados durante la combustión que generan lluvia ácida. Tradicionalmente, los procesos de HDO, HDS o HDN emplean sulfuros de metal como catalizadores, (por ejemplo: disulfuro de molibdeno). El mejoramiento de bioaceites por HDO usualmente se realiza a temperaturas de 250-500 °C, presiones de hidrógeno de 20-300 bar, en presencia de un catalizador heterogéneo metálico como: Pt/C, Ru/C, Pd/C, Rh/ZrO₂, Ni-Mo/Al₂O₃ (Cheng, Wei, Julson, Muthukumarappan, Kharel, Cao, Boakye, Raynie & Gu 2017, Cheng, Wei, Julson & Rabnawaz 2017, Valle et al. 2019, Wang et al. 2017, Graca et al. 2013). El uso de catalizadores minimiza la pérdida de carbono e incrementa la eficiencia del hidrógeno en el mejoramiento por hidroxigenación. Esto es importante debido a que el proceso requiere una gran cantidad de hidrógeno en el proceso de HDO. Por lo tanto, el uso de catalizadores es esencial para reducir el costo total en el mejoramiento del bioaceite (Lee, Kim, Lee, Jeon, Jung, Chung, Choi & Park 2016). Las reacciones durante el proceso de HDO desprenden el oxígeno del hidrocarburo en forma de agua, CO₂ y CO mediante reacciones de deshidratación, decarboxilación y decarbolización, mientras que el nitrógeno se desprende del bioaceite como amoníaco, finalmente, la hidrogenación e hidrocraqueo de moléculas largas forma hidrocarburos en el rango del diésel (Graca et al. 2013, Jin et al. 2020, Valle et al. 2019).

Entre las ventajas que ofrece sobre el hidrotreamiento se encuentran menores costos de operación, debido a que no requiere una atmósfera rica en hidrógeno, además, opera a presión atmosférica. Sin embargo, los bajos rendimientos en los hidrocarburos resultantes, largos periodos de operación y calidad de los combustibles obtenidos (cantidades considerables de compuestos fenólicos) son retos que requieren solucionarse (Graca et al. 2013, Zhang et al. 2012).

Una barrera técnica en el refinamiento de los bioaceites es su alta viscosidad y problemas cuando el fluido se enfría, por ello, una sugerencia para minimizar esto es la adición de un solvente en la alimentación. Una cierta cantidad de solvente reduce la formación de coque,

ayuda a mejorar las propiedades del bioaceite como fluido, e incrementa la eficiencia de la reacción de HDO, como consecuencia que el solvente participe en la reacción y actúa como fluido supercrítico (Lee, Kim, Lee, Jeon, Jung, Chung, Choi & Park 2016, Wang et al. 2017, Xu et al. 2014).

Los fluidos supercríticos en la HDO con solventes son una propuesta llamativa en el mejoramiento de bioaceites. Los fluidos supercríticos presentan propiedades del estado gaseoso, como baja viscosidad y alta difusividad. Y propiedades de los líquidos como densidades similares y alta solubilidad, estas características únicas favorecen la transferencia de masa y calor, promoviendo un ambiente homogéneo de reacción. El uso de alcoholes de cadena corta son usualmente usados, como metanol y etanol, ya que se estima que los alcoholes actúan no solo como solvente, sino como reactivo y forma parte de los productos. Por ello, se considera que el mejoramiento de bioaceites con solventes como metanol o etanol pueden producir combustibles líquidos de alta calidad (Ahmadi et al. 2017, Chen et al. 2014, Xu et al. 2014, Zhang et al. 2012)

En general, estos estudios disponibles en la literatura sobre el PHT solar evalúan la viabilidad técnica del procesamiento hidrotermal solar usando el método de calentamiento directo, es decir, un reactor irradiado directamente. Sin embargo, estos estudios han sido desarrollados a baja temperatura, especialmente carbonización hidrotermal y explosión de vapor, analizando diferentes factores y haciendo experimentos demostrativos. Por ello, en el presente trabajo se plantea i) analizar y demostrar una prueba de concepto con un reactor irradiado directamente y ii) examinar diferentes parámetros operacionales durante el proceso, como temperatura, tiempo de residencia, radiación solar incidente y concentración de sólidos. La influencia de los parámetros operacionales en los rendimientos, los productos sólidos y líquidos.

Por otro lado, el mejoramiento de aceites se encuentra ampliamente reportado (Graca et al. 2013, Dang et al. 2013). Muchos de estos estudios involucran diferentes fuentes para su refinamiento: aceites pesados provenientes de combustibles fósiles (Arcelus-Arrillaga 2014), bioaceites provenientes de pirólisis o liquefacción (Cheng, Wei, Julson & Rabnawaz 2017, Cheng, Wei, Julson, Muthukumarappan, Kharel, Cao, Boakye, Raynie & Gu 2017, Ahmadi et al. 2017, Wang et al. 2022), o incluso compuestos modelo (Ochoa et al. 2018), sin embargo, no hay ningún trabajo reportado sobre el mejoramiento de bioaceites provenientes del procesamiento hidrotermal solar de biomasa.

1.2. Justificación

Hasta el momento no se ha realizado con detalle, algún estudio experimental de procesamiento hidrotermal de biomasa con energía solar concentrada, en condiciones subcríticas del agua. Por lo tanto, la principal contribución de la tesis radica en el desarrollo de un reactor específico para llevar a cabo el procesamiento hidrotermal de biomasa con energía solar concentrada. Con esto se pretende generar conocimiento útil en la tecnología capaz de trabajar con energía solar concentrada y altas presiones.

Adicionalmente, el potencial del horno solar de altos flujos radiativos del IER permite alcanzar las condiciones de temperatura para llevar a cabo el procesamiento hidrotermal. Por

otro lado, se realiza por primera vez un proceso de mejoramiento de bioaceites solares por hidroxigenación catalítica.

1.3. Objetivo general

El principal objetivo de este trabajo de tesis consiste en estudiar el procesamiento hidrotermal solar de biomasa, con el propósito de obtener productos líquidos de alto valor agregado, como biocombustibles, así como estudiar por primera vez el mejoramiento de bioaceites solares por hidroxigenación catalítica.

1.3.1. Objetivos particulares

- Llevar a cabo una revisión del estado del arte de la tecnología desarrollada para el procesamiento hidrotermal de la biomasa.
 - Operar un reactor solar hidrotermal y generar conocimiento útil.
 - Probar el reactor en el horno solar del IER.
 - Analizar el efecto de diferentes condiciones de operación con energía solar concentrada (irradiancia solar, temperatura, tiempo de residencia y relación agua/biomasa).
 - Identificar las condiciones de operación que permitan obtener productos de alto valor agregado.
 - Analizar el efecto de la temperatura en el proceso de mejoramiento de los bioaceites solares por hidroxigenación catalítica.
 - Reportar en la literatura especializada los principales hallazgos de la investigación.
-

2.1. Reactores solares hidrotermales

El acoplamiento de CST al PHT puede resultar en dos rutas diferentes; una requiere la modificación del receptor para soportar altas presiones dentro del reactor, mientras que, la otra opción es utilizar un fluido como medio de transporte para transferir calor a un reactor de PHT convencional. Además, es importante considerar que la distribución de energía solar concentrada es heterogénea e intermitente. Por lo tanto, el comportamiento térmico del reactor solar es diferente de reactores convencionales (Calise et al. 2019).

Los reactores solares están diseñados para el uso efectivo a la exposición de altos flujos radiativos, y de acuerdo a la interacción de los reactivos con la radiación, los reactores solares pueden clasificarse en dos categorías: reactores irradiados directamente y reactores irradiados indirectamente. En la primera clasificación, los reactivos tienen contacto directo con los altos flujos radiativos, lo que permite alcanzar mayores temperaturas y rampas de calentamiento (Yadav & Banerjee 2016, Mokhtar et al. 2012, Villafan-Vidales 2009). Por el contrario, en los reactores irradiados indirectamente se requieren materiales opacos, que absorban la radiación incidente y la transfieran hacia los reactivos. En los reactores irradiados directamente, comúnmente se utiliza una ventana de cuarzo o borosilicato, debido a que son materiales con alta transmitancia, que permiten el paso de la energía solar concentrada hacia los reactivos. No obstante, el PHT requiere altas presiones. Como consecuencia, los trabajos de investigación se enfocan en el diseño de reactores hidrotermales irradiados indirectamente capaces de trabajar a altas presiones. En esta propuesta, un reactor diseñado específicamente para trabajar en contacto directo con energía solar concentrada, se podría llamar como un método de calentamiento directo.

Otra opción es usar un fluido de transferencia de calor (HTF, por sus siglas en inglés), en un proceso separado. Este HTF fluye a través del receptor solar para aumentar su temperatura, y después es usado para suministrar el calor necesario para el procesamiento hidrotermal. La principal ventaja de esta alternativa es que permite el uso de reactores hidrotermales convencionales. A este método de acoplamiento se le denomina método de calentamiento indirecto. El trabajo de Venkataraman et al. (2019) lleva a cabo un estudio teórico donde propone el uso de un campo de helióstatos y una torre central de 50 MW, con un reactor tubular que consta de un arreglo de 8 tubos verticales, dentro de una cavidad semicilíndrica, para la gasificación

hidrotermal de microalgas a 240 bar y 400-605 °C . El trazado de rayos para la distribución de potencia y la simulación de la planta de torre central, lo realiza en los programas *SolTRACE* y *SolarPILOT*. Su trabajo se centra en el diseño del reactor que se utiliza como receptor del campo de helióstatos, y la optimización del mismo a las condiciones del proceso. El reactor propuesto es una cavidad semicilíndrica (Fig. 2.1). La forma de la apertura y dimensiones está dada de acuerdo a los resultados con los que se obtuvo una distribución de flujo más homogénea. En la cavidad se propusieron 8 bancos de tubos, cada uno compuesto por 125 tubos paralelos acomodados verticalmente, donde la mezcla de agua y microalgas circula. Los principales resultados muestran que el estrés equivalente (relacionado a los gradientes de estrés por la presión y temperatura) en los bancos de tubos tienen un pico cerca de 5300 bar, lo cual está muy por encima de las capacidades actuales de cualquier aleación metálica (siendo el estrés equivalente máximo para el acero cercano a 700 bar (Li et al. 2019)). Es más, debido a las condiciones drásticas de presión, se requieren tubos gruesos, lo que incrementa los gradientes térmicos y disminuye la rapidez en el calentamiento de los tubos hacia los reactivos. Por lo tanto, como trabajo futuro, los autores proponen evaluar nuevas configuraciones para los receptores/reactores, así como optimizar la forma de la cavidad y la configuración de los tubos para disminuir el estrés equivalente.

Debido a la necesidad que tienen los reactores solares hidrotermales para soportar corrosión y alto estrés ocasionado a los gradientes térmicos y las altas presiones de operación, la mayoría de los reactores solares hidrotermales consisten en geometrías simples (regulares).

En relación con lo anterior, una manera de disminuir los gradientes térmicos en los reactores hidrotermales tubulares, podría ser cambiar el método de calentamiento directo por uno indirecto (que utilizan un fluido de transporte para proveer el calor), con el objeto de reducir el diámetro para maximizar la conversión de la biomasa (Alshammari & Hellgardt 2017).

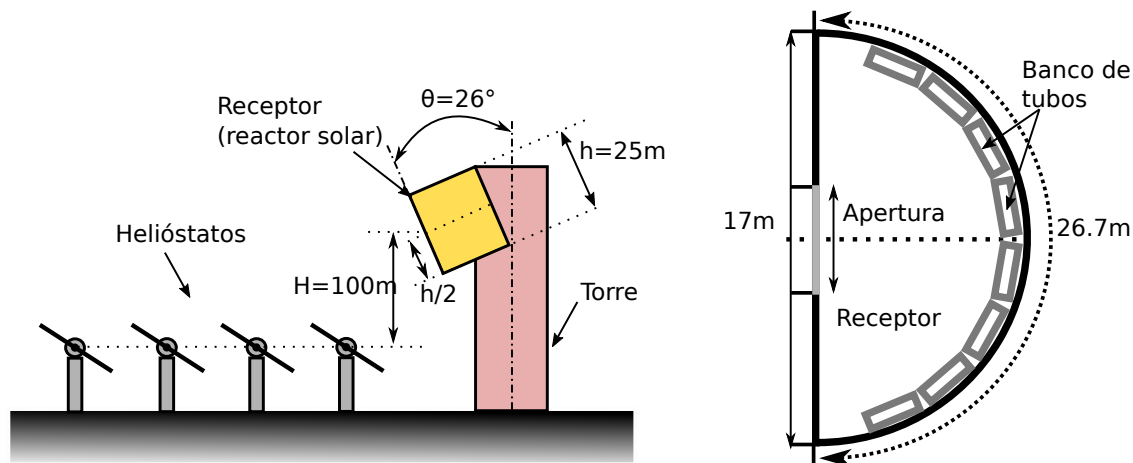


Figura 2.1: Reactor hidrotermal para la gasificación de agua supercrítica en torre solar, propuesto por Venkataraman et al. (2019, 2017). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).

2.2. Estudios teóricos de plantas de procesamiento hidrotermal de biomasa

Los análisis técnicos y económicos del procesamiento hidrotermal solar es un tema de investigación de alta relevancia en la literatura, como el trabajo de Lu et al. (2011), quien desarrolló un estudio de producción de hidrógeno a través de la gasificación solar de biomasa en agua supercrítica, con el objetivo de analizar la viabilidad e implementación de diferentes condiciones de operación en el costo del hidrógeno formado. En las simulaciones se propone una planta capaz de transformar 1 t/h de biomasa. El sistema está compuesto por una unidad de alimentación de agua y biomasa, tres intercambiadores de calor, una unidad de reacción, compuesta por el receptor solar y el reactor, una sección de purificación y separación de gases (Fig. 2.2). En el proceso se alimenta el lodo de biomasa presurizada a 250 bar, en seguida se calienta por debajo de 300 °C (intercambiador de calor B) y finalmente, se mezcla con la corriente de agua precalentada y presurizada (mezclador C1). La presión del agua se incrementa con una bomba de alta presión y su temperatura aumenta con un intercambiador de calor y un calentador hasta 600 °C (D y E). El precalentamiento, reactor, receptor y mezclador (C1, C2 y D) están en el reactor solar de cavidad. Los resultados principales de este trabajo muestran que se puede alcanzar una eficiencia exergética ideal máxima de 0.5-0.55 a temperaturas de 427-627 °C con flujos de concentración solar cercanos a 150-300 soles (1 sol = 1 kW/m²). En este análisis, el hidrógeno resultante tendría un costo de producción estimado cercano a 38.46 RMB (5.48 \$US, 1 US = 7.02 RMB) por kg. Sin embargo, si la capacidad de la planta aumentara a 10 t/h, los costos se podrían disminuir hasta 25.1 RMB (3.58 \$US) por kg. El análisis de sensibilidad muestra que los costos de producción dependen principalmente de dos parámetros: el tiempo de operación y del capital total de inversión. En el último caso, aumentar 30 % el costo total de inversión ocasiona un aumento de 25.7 % de los costos de producción del hidrógeno (CPH), mientras que al aumentar 30 % el tiempo de operación los CPH incrementan 21 %.

El trabajo de Pearce et al. (2016) muestra un análisis tecnoeconómico de una planta que usa la tecnología de concentración solar de canal parabólico para producir bioaceite, mediante la licuefacción hidrotermal con microalgas como biomasa. El estudio se realiza para evaluar la viabilidad tecno-económica de tal integración en una planta. Los autores proponen una planta capaz de transformar 200 kg de microalga por día. Los principales resultados indican que el acoplamiento de ambas tecnologías es una propuesta atractiva para producción sostenible de biocrudo con un precio de venta de 1.23 \$/kg, además de un flujo positivo de ganancias después del tercer año. En comparación el precio de biocrudo proveniente de una planta de licuefacción hidrotermal convencional, de acuerdo a Beal et al. (2015) es de 2 \$/L.

Giaconia et al. (2017) desarrolló un estudio económico de un sistema que acopla el uso de tecnologías de concentración solar, con licuefacción hidrotermal de microalgas para producir bioaceite. La planta propuesta de licuefacción es capaz de transformar 10 kT/año de microalga, bajo la siguiente configuración: dos corrientes de almacenamiento, una con un lodo concentrado de microalga al 30 %wt. y 1.07 kg/s, la segunda, con agua a temperatura

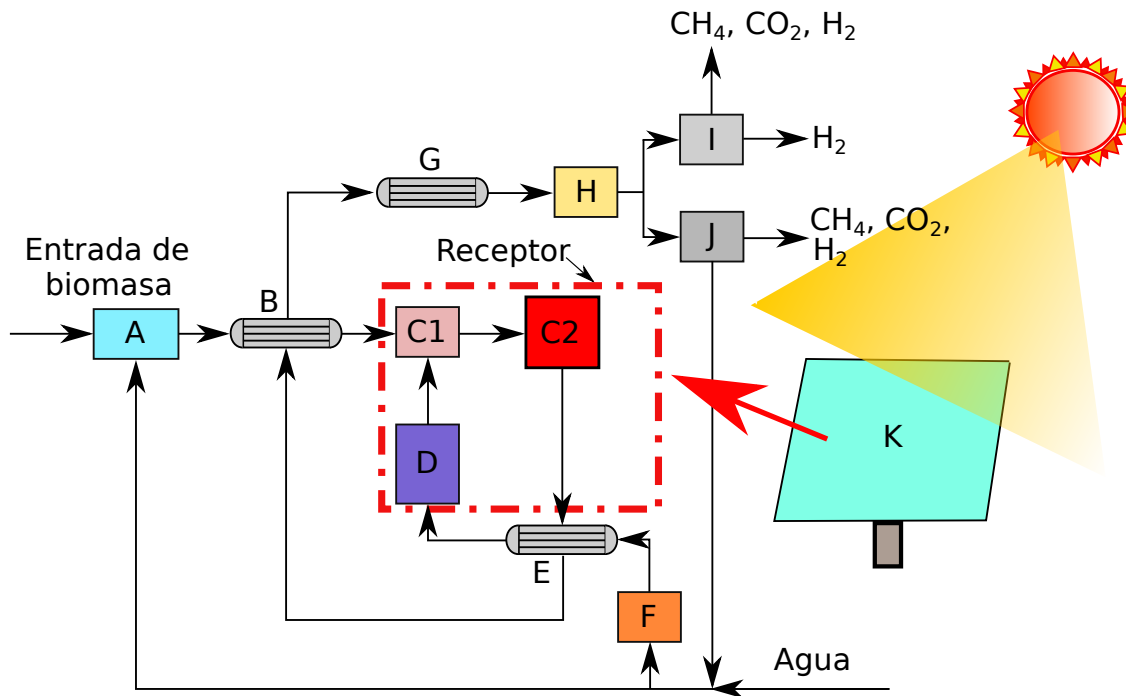


Figura 2.2: Esquema de una planta de gasificación solar de biomasa en agua supercrítica, propuesto por Lu et al. (2011). "A: alimentación; B, E y G: intercambiadores de calor; C1: unidad de mezclado; C2: reactor solar; D: sistema de precalentamiento; F: unidad para incremento de presión; H, I J: sistema de separación; K: sistema de concentración solar". Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).

ambiente y 1 bar de presión a un flujo de 1.07 kg/s. La presión en ambas líneas se incrementa hasta 230 bar a 25 °C, en seguida, se calientan mediante un arreglo de intercambiadores de calor (HX1, HX2 y HX3). La temperatura de la corriente del agua incrementa por los intercambiadores (HX1 y HX2). El sistema HX1 usa sales fundidas calentadas en el campo solar (Fig. 2.3). La temperatura de la corriente de microalgas aumenta con el intercambiador HX3. Después de calentar y presurizar, las corrientes resultantes de lodo de microalgas están a temperatura de 350 °C y concentración de 15 %wt. Los autores realizaron un análisis económico para estimar el costo de la planta solar, mediante el método de Guthrie. El flujo de efectivo permitió calcular el precio mínimo de venta del biocrudo. Los principales resultados muestran que, considerando una planta solar compuesta por tres líneas de canal parabólico de 100 m de longitud, se puede llegar a un precio mínimo a la venta del biocrudo (2.19 \$/kg) similar al producido por métodos de calentamiento convencional (2 \$/L), demostrando que el procesamiento hidrotermal solar puede ser económicamente atractivo, a la vez de reducir el impacto ambiental.

El trabajo de Rahbari et al. (2019) propone un análisis tecno-económico de una planta de gasificación solar de agua supercrítica (SCWG) y reformado de metano (SMR) con microal-

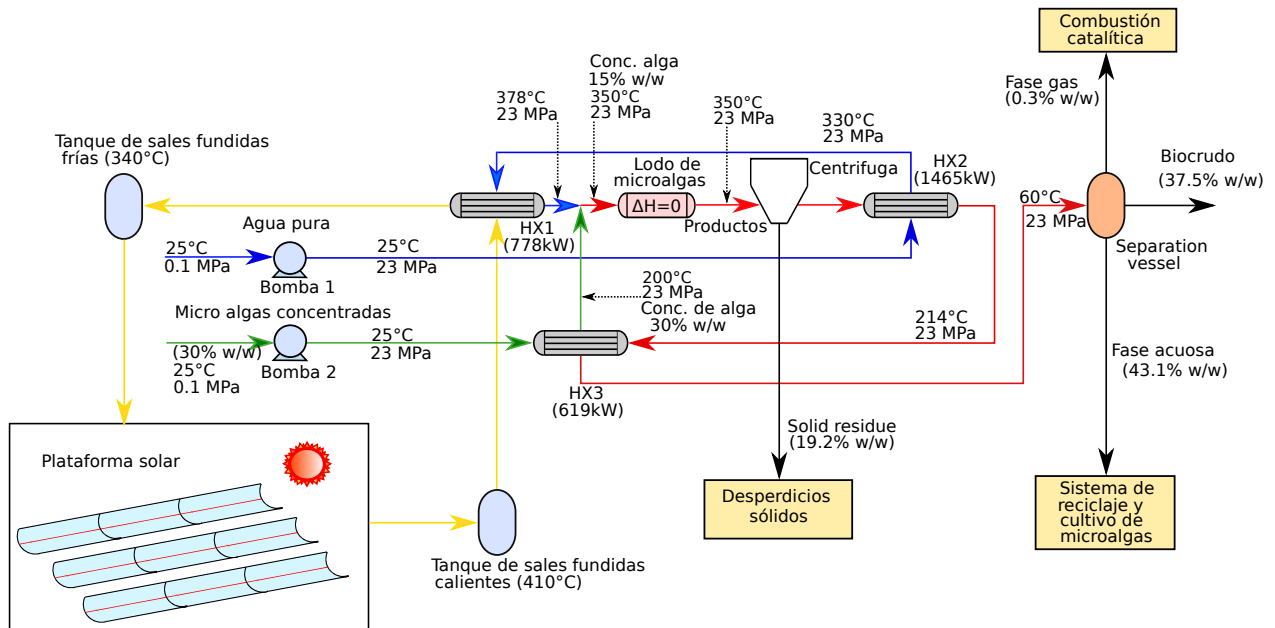


Figura 2.3: Diagrama de una planta de licuefacción hidrotermal solar, propuesta por Giaconia et al. (2017). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).

gas como biomasa, para la producción de gasolina y diésel. La planta se divide en dos partes: la primera involucra un sistema de torre solar de 50 MW que provee la energía requerida para el proceso de SCWG y SMR, el reactor solar consiste en una cavidad semicilíndrica, la cual fue previamente reportada por (Venkataraman et al. 2019, 2017). Con el objetivo de tener un sistema de respaldo en el suministro de hidrógeno, se integró una unidad de electrólisis, la cual se mezcla a su vez con el gas de síntesis formado de la planta solar de SCWG y SMR (Fig. 2.4). La segunda parte del proceso es una unidad de Fischer-Tropsch (FT) utilizada para transformar el gas de síntesis en combustibles líquidos. La simulación de la planta solar se realizó en el software comercial de *Aspen Plus*. La principal diferencia entre este trabajo y análisis tecno-económicos previos es que este trabajo propone una planta solar para la gasificación supercrítica de microalgas acoplada a una unidad de FT, para producir gasolina y diésel. Los resultados principales muestran una conversión de 45.4%wt. de microalga a gasolina. Un precio mínimo del combustible de 2.44 \$US/L con un factor de capacidad de 70%. Los costos indicaron que la unidad de FT es el componente más costoso de la planta, sobrepasando los costos del campo solar y almacenamiento. Por otro lado, los costos operacionales anuales mostraron junto al análisis de sensibilidad, que el uso de microalgas como biomasa representa hasta 30.5% de los costos anuales de operación. En consecuencia, los costos finales del combustible pueden variar entre 2.21-2.74 \$US/L, valor que al compararse con los costos actuales en el mercado, vuelven esta configuración de planta solar económicamente inviable, especialmente cuando se compara con el precio actual (año 2021) del combustible, proveniente de fuentes fósiles (0.66 \$US/L).

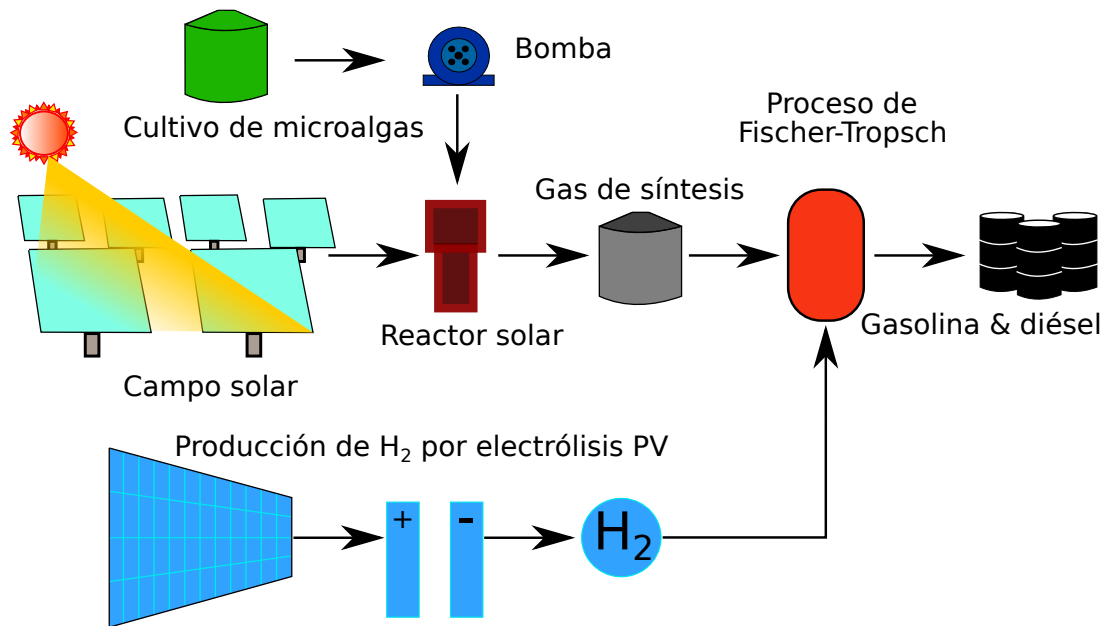


Figura 2.4: Diagrama de una planta solar de gasificación de biomasa en agua supercrítica para la producción de combustibles líquidos, mediante el proceso de Fischer-Tropsch, propuesta por Rahbari et al. (2019). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).

Adicionalmente, el trabajo de Rahbari et al. (2018) y Rahbari et al. (2019) analizan diferentes mejoras a la primera parte del proceso de la planta de SCWG propuesta por Rahbari et al. (2019), la cual se centra en la producción de gas de síntesis. Ambos estudios realizan un análisis energético y exergético, con el objetivo de identificar los principales elementos del proceso que impactan en la exergía del proceso. Este trabajo también realiza una optimización en OpenModelica para acoplar diferentes componentes clave del proceso (energía/flujos másicos y eficiencias) con el desempeño de la planta solar. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Fig. 2.5, esquema que consiste en un reactor solar para la SCWG y la unidad de SMR, ambos calentados por energía solar, así como del equipo fotovoltaico para la electrólisis. Los principales hallazgos muestran que la unidad de separación debe trabajar a 120 °C y 10 bar, mientras que la unidad de SMR a 1050 °C y 1 bar, lo anterior con el propósito de incrementar la eficiencia exergética del proceso. Además, la eficiencia exergética más alta obtenida fue con el valor más alto en la concentración de microalgas (15.2 %wt. a la entrada del reactor y 25 %wt. a la entrada del proceso). Sin embargo, mayores concentraciones de microalgas promueven la aparición de problemas de transporte en las tuberías, junto a una mayor demanda energética para incrementar la concentración del lodo. La destrucción de la exergía es más evidente en los reactores, intercambiadores de calor y en el separador, que en las válvulas, mezcladoras y bombas, como consecuencia de las pérdidas de calor radiativo, absorción e irreversibilidad química.

Chen et al. (2019) realizó un análisis de ciclo de vida (LCA, por sus siglas en inglés), de

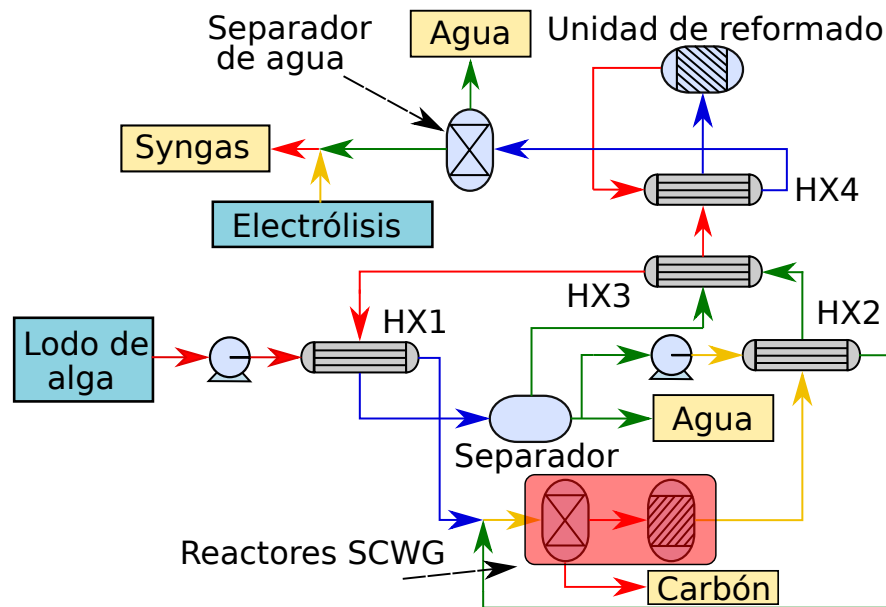


Figura 2.5: Diagrama de flujo de un reactor solar para gasificación de biomasa en agua supercrítica acoplado a un proceso de electrólisis alimentado por un sistema fotovoltaico, propuesto por Rahbari et al. (2018). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).

una planta solar de SCWG capaz de procesar 1 t/h. El estudio permite evaluar el impacto ambiental de la tecnología e identificar los principales desafíos en materia ambiental para reducir su huella ecológica. La planta, está compuesta por una unidad de alimentación, un intercambiador de calor, así como un sistema de reacción y uno de recuperación del producto. Esta planta piloto (Fig. 2.6) utiliza un horno solar que consiste en tres helióstados planos de $121 \text{ m}^2 \text{ c/u}$, un concentrador parabólico secundario de 300 m^2 que concentra la radiación solar en tres diferentes partes del receptor, por ello, cada helióstado tiene su propia zona focal. Esta configuración, permite tener flujos uniformes de calor en la zona de reacción. La planta de SCWG emplea agua precalentada y presurizada al sistema, misma que es inyectada al reactor a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y 250 bar . Debido a esto, la biomasa es calentada rápidamente hasta condiciones supercríticas del agua y gasificada. Después de la reacción, el producto caliente pasa a través de un intercambiador de calor, esta energía recuperada del producto se utiliza nuevamente para calentar el agua suministrada al proceso. Finalmente, los productos circulan a través de un separador de alta presión que aísla el hidrógeno y metano. El reactor consiste en un reactor de lecho fluidizado, donde la biomasa entra, se calienta y mezcla instantáneamente, disminuyendo la formación de carbón, para promover los rendimientos a gas. El análisis de ciclo de vida, considera tres posibles métodos de calentamiento para el reactor y el precalentamiento: i) el reactor y el precalentador calentados por energía solar; ii) calentar el reactor y el precalentador con energía solar y eléctrica, respectivamente; iii) ambas unidades calentadas con energía solar y por la quema de metano (un subproducto) como suministro adicional de calor. Los principales resultados sugieren que el 58 % de toda la huella ecológica se debe a la operación de la planta solar de SCWG. Adicionalmente, aunque la manufactura del sistema

de concentración solar representa 78% del potencial de calentamiento global (medida relativa de cuánto calor puede ser atrapado por un gas de efecto invernadero, comparado usualmente con el CO_2), es 12% menor que el impacto ambiental al precalentar con electricidad.

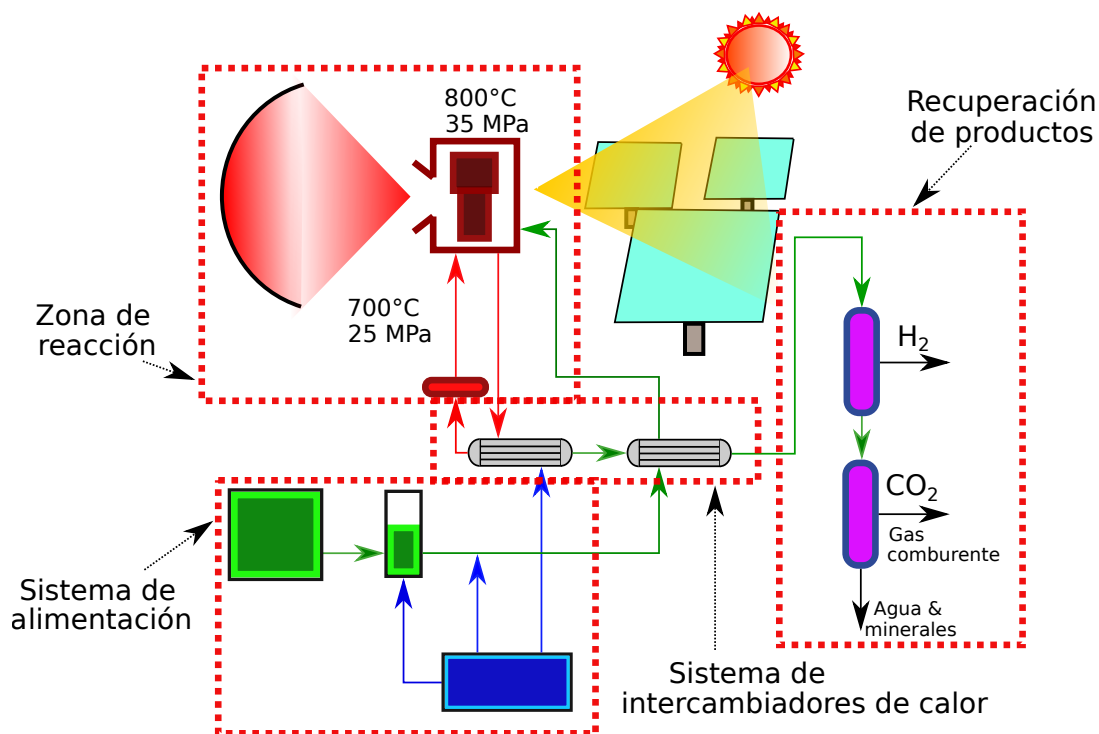


Figura 2.6: Esquema de una planta solar para producción de gas de síntesis, propuesta por Chen et al. (2019). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).

2.3. Estudios experimentales de plantas de procesamiento hidrotérmico de biomasa

Almond et al. (2019) desarrolló una “prueba de concepto” de la integración de licuefacción hidrotérmica de diferentes materias primas. Los autores usaron un canal parabólico. La apertura del canal parabólico posee una cubierta de vidrio para mantener el área reflectiva limpia. El receptor original del colector fue reemplazado por un reactor solar capaz de soportar altas presiones y temperaturas para la licuefacción hidrotérmica de biomasa (150-200 bar y 250-350 °C). Este reactor solar está compuesto por un concentrador secundario, conformado por un espejo de aluminio, que ayuda a mejorar la transferencia de calor hacia el reactor, asimismo, un tubo de borosilicato para reducir las pérdidas de calor, dentro de éste, se colocó un arreglo de tubos cuya superficie se pintó de negro lo cual incrementa la absorptividad del receptor por donde circula el lodo. En el trabajo de Almond et al. (2019) se probaron diferentes configuraciones de tubería, con el objetivo de encontrar una configuración de la

posición de tubos capaz de tener la menor cantidad de área sombreada, lo cual promueve la reducción de temperatura en la zona de reacción. La mejor configuración se obtuvo con los cuatro tubos colocados en forma romboidal. El espejo secundario de aluminio fue colocado sobre el arreglo de tubos, junto a la zoca focal y debajo del tubo de vidrio (Fig. 2.7).

El canal parabólico descrito fue usado experimentalmente por Pearce et al. (2019). Los autores realizaron la licuefacción hidrotermal solar con concentraciones de sólidos de 20 %wt. de alga, PET, bagazo y estiércol animal. Los experimentos fueron hechos a 320 °C durante 30 min con rampas de calentamiento entre 2 y 15 °C/min. Al finalizar la experimentación, la composición del biocrudo fue caracterizado por un cromatografo acoplado a un espectrómetro de masas. Los principales resultados indican que más del 80 % de la biomasa se transformó en un líquido compuesto por diferentes compuestos orgánicos, especialmente grupos alifáticos y aromáticos.

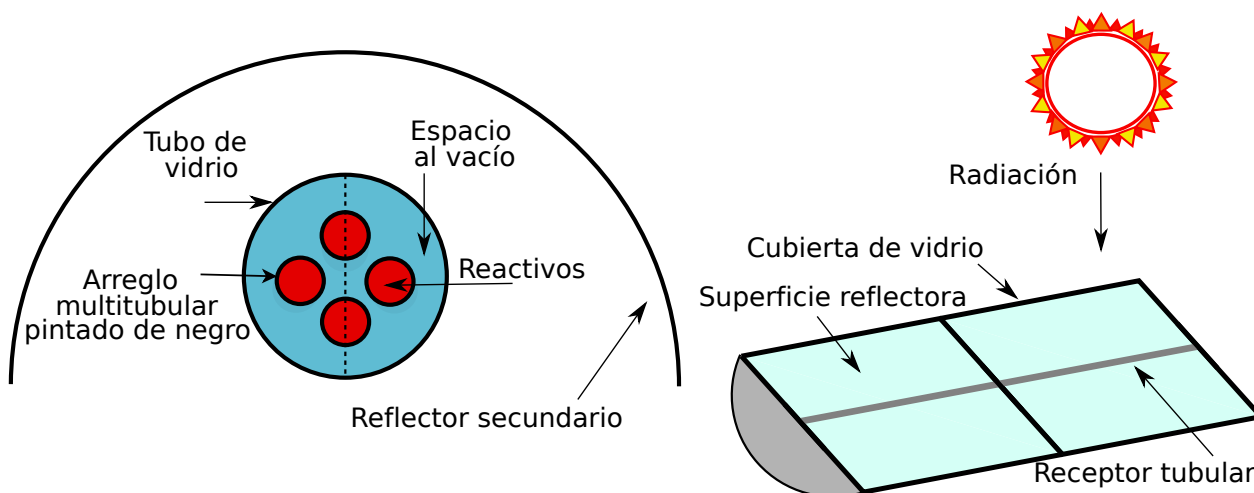


Figura 2.7: Esquema del segundo concentrador como mejora del canal parabólico. Tomada y editada de Almond et al. (2019).

Otro ejemplo que usa la tecnología de concentración solar de canal parabólico para el procesamiento hidrotermal fue reportado por Xiao et al. (2019). Su trabajo propone un pretratamiento en microalgas para la producción de metano. El canal parabólico y el receptor solar usados en este estudio consisten en un reflector solar de 6 m de longitud y 2.55 m de apertura, el receptor es un tubo revestido con un material selectivo para incrementar su absorptividad. El reactor está rodeado de tubería de vidrio, donde el espacio intermedio está vacío para reducir las pérdidas de calor por convección. A través del reactor circula el lodo de microalgas. Este receptor está diseñado para operar a máximas condiciones de temperatura y presión de 200 °C y 40 bar. El sistema experimental completo se muestra en la Fig. 2.8, donde el lodo de microalga es bombeado hacia el canal parabólico y luego almacenado. Diferentes parámetros operacionales fueron evaluados como: velocidad de flujo, tiempo de residencia y radiación solar directa. El efecto de estos parámetros en los rendimientos de proteínas y

carbohidratos también fueron analizados. Los resultados principales indican que los rendimientos más altos de proteínas y carbohidratos son a 150 °C y 170 °C, respectivamente. Al aumentar la concentración de algas en el lodo a la entrada del reactor, ambos rendimientos se ven disminuidos. Los autores sugieren que este efecto está asociado principalmente a la disminución en el coeficiente de difusividad. Debe ser señalado que el pretratamiento incrementa la producción de metano 57% comparada con un proceso que usa directamente microalga sin tratamiento térmico.

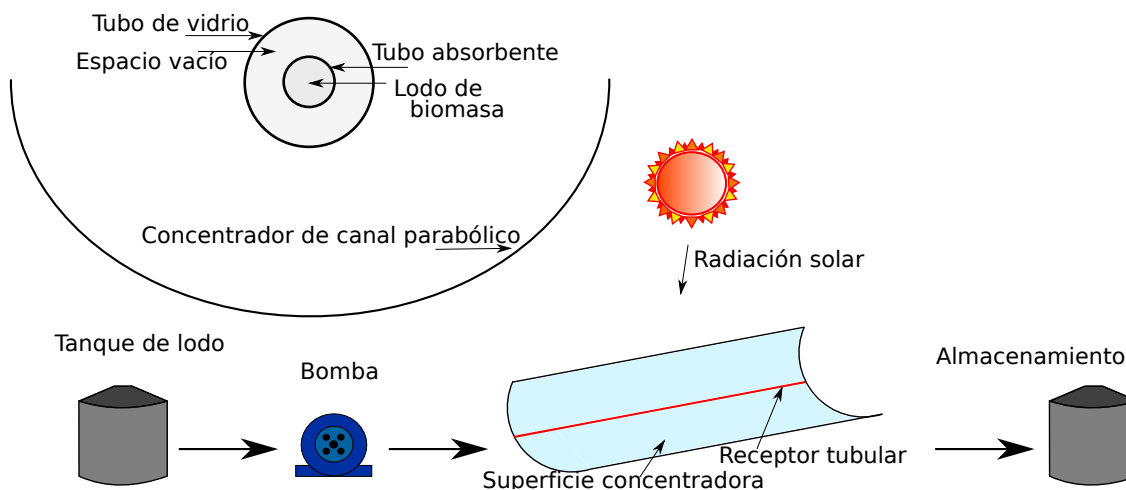


Figura 2.8: Pretratamiento solar de biomasa, propuesto por Xiao et al. (2019). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).

La mayoría de los trabajos experimentales asociados a la implementación de tecnologías de concentración solar en el procesamiento hidrotermal están concentrados en la gasificación de biomasa en agua supercrítica, donde diferentes configuraciones de reactores han sido propuestas.

Liao & Guo (2015) y Liao et al. (2013) desarrollaron un reactor solar de cavidad para la producción de hidrógeno por gasificación de agua supercrítica de algunos compuestos (etilen-glicol, etanol, glucosa y glicerol) a temperaturas de 500-650 °C y 240 bar. Su reactor consiste en dos cavidades separadas por un aislamiento, una de ellas es el reactor solar y la otra es un sistema de calentamiento eléctrico (Fig. 2.9). El reactor es una cavidad cilíndrica de 350 mm de longitud, 300 mm de diámetro externo y 250 mm de diámetro interno. En la apertura del reactor se colocó una ventana de cuarzo para reducir las pérdidas convectivas en el reactor. Los reactivos se hacen pasar a través de tubería de acero inoxidable 316 (5 mm d.i. y 18 m de longitud). La biomasa es precalentada de 200-250 °C y presurizada a 240 bar para después colocarse en la zona focal del concentrador compuesto de 16 reflectores parabólicos.

En los experimentos se logró mantener la temperatura del reactor a 500 °C durante 4 h. Asimismo, mencionan que fueron requeridas 2 h para alcanzar 650 °C y cuando se opera el reactor sin precalentamiento de agua, se favorece la formación de carbón. Los gases producidos fueron principalmente H₂, CH₄ y CO₂, con trazas de CO, C₂H₆ y C₂H₄. La menor concentración de producción de hidrógeno fue alrededor de 40% (fracción molar), mientras

que la mayor fue de 75 %, utilizando glicerol como biomasa. También se estudió la influencia del caudal de 41.4-119 g/min y encontraron que el menor flujo (41.4 g/min) produce el mayor rendimiento de hidrógeno (27.2 mol/kg). Por otra parte, caudales altos (119 g/min) reducen el rendimiento de hidrógeno a 5.5 %. Esto se debe al breve tiempo de residencia que no permite la descomposición total de la biomasa, ya que mayores tiempos de residencia permiten una mayor descomposición de los reactivos.

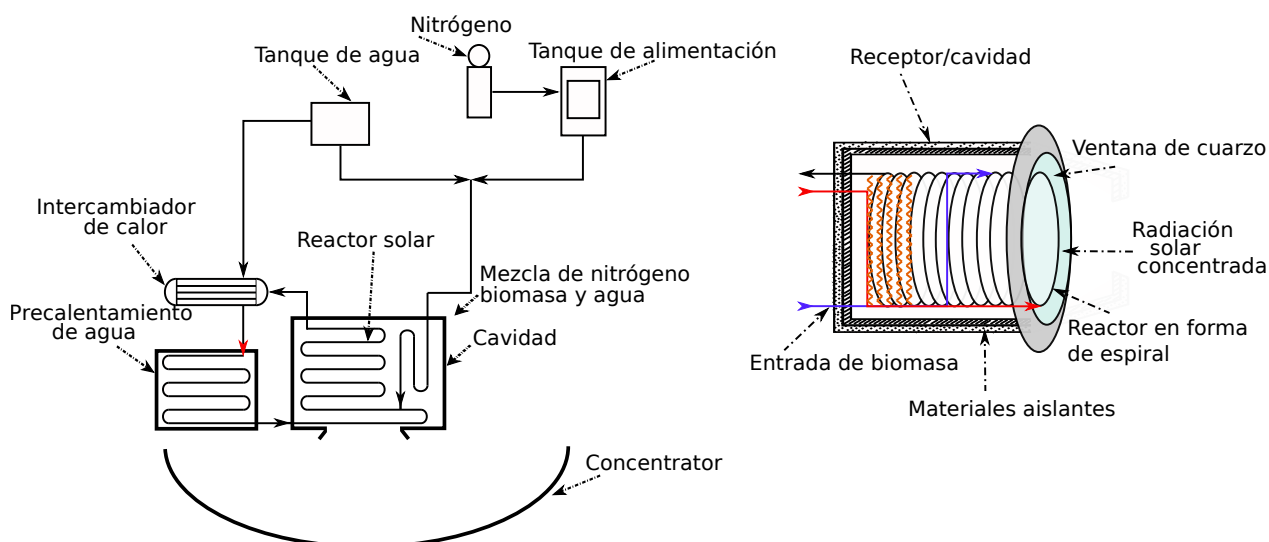


Figura 2.9: Esquema de los principales componentes de un proceso de gasificación de agua supercrítica solar de biomasa (izquierda) y prototipo de reactor, propuesto por Liao & Guo (2015), Liao et al. (2013). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).

El trabajo de Chen et al. (2010) también se enfocó a la producción de un gas rico en hidrógeno por gasificación hidrotermal de glucosa, maíz y tallos de trigo. Los experimentos se llevaron a cabo en un concentrador solar de 6 kW y un reactor solar de tipo cavidad. El sistema de concentración consta de un helióstato toroidal compuesto de 16 espejos toroidales y un concentrador secundario colocado en la apertura del reactor (Fig. 2.10). El cuerpo exterior del reactor está hecho de ladrillo refractario y fibra de silicato de alúmina para aislar el sistema y reducir pérdidas convectivas, ya que dentro de la cavidad se coloca un tubo de acero inoxidable 316 en forma de serpentín (10 mm d.e. x 6 mm d.i. x 18 m de longitud) por donde circulan los reactivos. Este reactor está diseñado para operar hasta 650 °C y 300 bar, con objetivo de aumentar la eficiencia de la gasificación. Este prototipo se divide en dos secciones: una sección de precalentamiento y otra de reacción. En la primera, el agua es calentada hasta el punto crítico y después mezclada con la biomasa, para después entrar en la zona de reacción. Los resultados principales indican que a 450 °C se promueve el mayor rendimiento de hidrógeno, por lo tanto, esa temperatura debe permanecer estable durante el tiempo que dure el experimento. Por ello, y considerando que la energía solar es una fuente intermitente por tiempos prolongados, los autores proponen un sistema de almacenamiento

de sales y la quema de una parte del gas que se produce para mejorar el proceso y la estabilidad térmica en un proceso continuo.

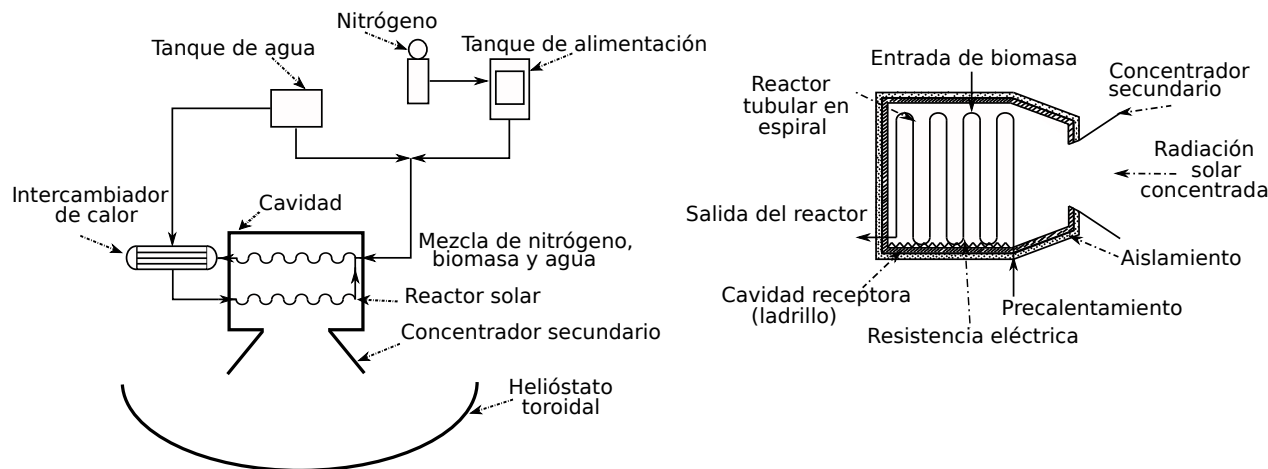


Figura 2.10: Configuración de gasificación solar hidrotérmica (izquierda) y prototipo de reactor, propuesto por Chen et al. (2010). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).

Otro procesamiento hidrotérmico, como la carbonización ha sido explorado recientemente. Ischia et al. (2020) desarrolló una tecnología de cero energía para producir un carbón húmedo, mediante carbonización hidrotérmica. Los autores construyeron un reactor solar por lotes con capacidad de 300 mL. Este reactor fue diseñado para operar a máximas condiciones de 280 °C y 190 bar. Con el propósito de aumentar la absorción de energía solar en el reactor, la cara irradiada del mismo fue cubierta por una delgada capa de CuO_x . Posteriormente, el reactor es colocado en la zona focal de un plato parabólico, que consiste en 24 módulos de espejos parabólicos, con un diámetro total de 5 m y un factor de concentración de 870 soles. Sin embargo, para la campaña experimental, solamente un módulo fue usado (Fig. 2.11). Los experimentos fueron realizados a diferentes temperaturas (180, 220, y 250 °C por 2 h). Los resultados de este estudio se centran en evaluar la fiabilidad técnica y del potencial del uso de un concentrador solar de disco parabólico para llevar a cabo la carbonización hidrotérmica. Adicionalmente, los resultados muestran que los carbones producidos presentan propiedades químicas similares a aquellos formados por carbonización hidrotérmica convencional. No obstante, se requieren análisis más detallados, físicos y químicos de las propiedades de estos carbones, así como mejorar el sistema de control en el concentrador solar para ser capaz de operar en función de las temperaturas deseadas internas en el reactor.

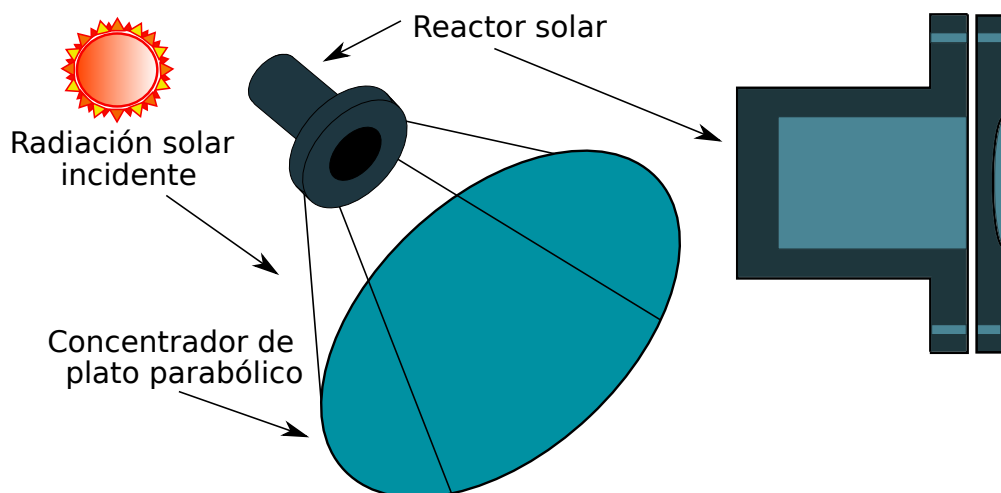


Figura 2.11: Esquema de un reactor de plato parabólico para la carbonización hidrotermal solar, propuesto por Ischia et al. (2020). Tomado y editado de Ayala-Cortés et al. (2021).

2.4. Mejoramiento por hidroxigenación catalítica de bioaceites

El mejoramiento de bioaceites es una opción llamativa para incrementar algunas propiedades de los aceites provenientes de procesos de conversión termoquímica de biomasa, como la pirólisis o el procesamiento hidrotermal. El mejoramiento de bioaceites por hidroxigenación catalítica ha sido ampliamente analizado, en cuanto sus parámetros operacionales, catalizadores, así como el uso de solventes, como fluidos supercríticos para favorecer la transferencia de calor y masa durante la reacción (Ahmadi et al. 2017, Chen et al. 2014, Xu et al. 2014, Zhang et al. 2012, Graca et al. 2013, Jin et al. 2020, Valle et al. 2019). Algunos trabajos representativos del mejoramiento de bioaceites de pirólisis y procesamiento hidrotermal de biomasa, así como compuestos modelo se describen a continuación:

Lee, Kim, Yu, Ko, Jeon, Jae, Park, Jung & Park (2016), Zhao et al. (2011), Lee, Kim, Lee, Jeon, Jung, Chung, Choi & Park (2016) proponen el uso de compuestos modelo para su tratamiento por HDO. Durante la pirólisis de lignina, muchos compuestos se forman (50-65 %wt. de compuestos orgánicos, entre ellos, ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas, furanos, guayacol, compuestos fenólicos y azucarados, así como 15-30 %wt. de agua), entre ellos el guayacol puede alcanzar proporciones de hasta 39 %. Por ello, el guayacol es considerado como un compuesto modelo o representativo para su estudio detallado. Entre los principales resultados, los autores mencionan que el ciclohexano es el principal producto del tratamiento por HDO, debido a las reacciones de compuestos intermediarios como el fenol y anisol.

Arun et al. (2021) analizó el mejoramiento por hidroxigenación catalítica de un aceite obtenido por procesamiento hidrotermal de microalgas obtenido a diferentes temperaturas (220-340 °C), durante una hora de residencia y 50 bar de carga inicial de nitrógeno. El proceso de HDO se realizó a temperaturas de 300 °C a diferentes tiempos de residencia (90-150

min). El mayor rendimiento de aceite (47 %) se obtuvo a 300 °C y 60 min, el aceite mejorado presentó un porcentaje de desoxigenación del 70 %, la diferencia en el poder calorífico entre el aceite inicial del PHT (32.5 MJ/kg) y el mejorado por HDO (44.74 MJ/kg) corresponde a un incremento del del 37 %.

Remón et al. (2021) realizó el mejoramiento de un aceite de pirólisis, proveniente de aserrín de pino, en un catalizador de Mo₂C/CNF previamente reportado Ochoa et al. (2018). El proceso de hidroxigenación se realizó a diferentes temperaturas (250, 300 y 350 °C), presiones iniciales a temperatura ambiente de hidrógeno (20, 30 y 40 bar), tiempos de residencia (0, 30 y 60 min) y relaciones de catalizador/bioaceite (0, 0.125 y 0.250). Entre los resultados más sobresalientes se reportan rendimiendo a bioaceite de hasta 72 %, poder calorífico de hasta 35 MJ/kg, siendo las condiciones más notorias que favorecen el proceso de HDO temperaturas de 350 °C y periodos prolongados de residencia (60 min).

El uso de alcoholes de cadena corta también se ha propuesto como solventes durante el mejoramiento por HDO de bioaceites. El trabajo de Dang et al. (2013) se centró en el mejoramiento de un bioaceite proveniente de la pirólisis de cáscara de arroz en etanol supercrítico. Su trabajo analiza diferentes presiones de hidrógeno inicial (5 y 20 bar), relaciones de de etanol/bioaceite (5:1, 3:1, 2:1 y 1:1) y temperaturas (260 °C, 280 °C y 300 °C). Entre sus principales resultados se encontró que una presión mayor de hidrógeno inicial (20 bar) puede inhibir la formación de coque. El incremento en la relación de etanol/aceite (5:1 y 3:1) mejoró los rendimientos de aceite mejorado, poder calorífico de los mismos y redujo el rendimiento de coque. Por otro lado, al aumentar la temperatura, el poder calorífico de los aceites mejorados incrementó, pero disminuyó su rendimiento, y la formación de coque aumentó casi un 300 % desde 260 °C hasta 300 °C.

Otro estudio que utiliza alcoholes supercríticos es el de Xu et al. (2014), en su trabajo analizó el uso de butanol como solvente, con un catalizador de Ru/C para el mejoramiento por HDO de un aceite de pirólisis proveniente de aserrín de pino. Sus principales resultados muestran que el uso de un solvente supercrítico mejora el aceite mejorado. El aceite mejorado sin uso de butanol como solvente a 250 °C y 300 °C muestra un poder calorífico de 25 MJ/kg y 28 MJ/kg, respectivamente, y un grado de desoxigenación de 36 % y 48 %. En contraste, a las mismas condiciones de temperatura, al usar butanol supercrítico los poderes caloríficos ascienden a 29 % y 32 %, con grados de desoxigenación de 46 % y 68 %. Adicionalmente, los rendimientos de coque se redujeron de 2.5 % y 9.9 % hasta 0.3 % y 0.2 %, para las temperaturas de 250 °C y 300 °C, respectivamente.

La mayoría de estos estudios involucran el uso de aceites provenientes de procesos de conversión termoquímica de biomasa, en reactores para pirólisis y procesamiento hidrotermal calentados de manera convencional. Por ello, se propone analizar por primera vez el efecto de la temperatura en el mejoramiento de bioaceites por HDO, en bioaceites provenientes del procesamiento hidrotermal solar de biomasa, con el uso de un catalizador heterogéneo de carburo de molibdeno soportado en nanofibras de carbono (Mo₂C/CNF), previamente reportado (Remón et al. 2021).

Las ventajas que conlleva el uso de carburos metálicos como catalizadores en hidrotratamientos están relacionadas a su similitud con catalizadores a base de metales nobles, tales como

estabilidad y alta actividad. El carburo de molibdeno (Mo_2C) presenta mayor estabilidad comparado con catalizadores a base de sulfitos. Asimismo, ha demostrado una mayor capacidad para remoción de oxígeno y reduce el consumo de hidrógeno. Por otro lado, comúnmente estos catalizadores a base de carburos son soportados sobre óxidos metálicos (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 y zeolitas), lo cual resulta en las desventajas convencionales de catalizadores tradicionales, como la desactivación del mismo, debido a la formación de coque y la excesiva acidez en el medio de reacción. Con el propósito de mitigar esto, el uso de nanofibras de carbono (CNF, por sus siglas en inglés) se han propuesto como soporte de catalizador, ya que pueden ser producidas a partir de procesos neutros de carbono, considerados amigables con el medio ambiente, mismas fibras que sirven como fuente de carbono para la carboreducción de las sales de molibdeno, que finalmente, serán utilizados como catalizador y soporte (Remón et al. 2021). Adicionalmente, trabajos previos (Choi et al. 2000, Houston et al. 1974) mencionan que un mayor contenido de carbono en catalizadores a base de carburos metálicos, incrementa la tendencia a comportarse como metal noble. Este tipo de catalizadores se abordan desde el concepto de biorrefinería y economía circular, donde no solamente la materia prima debe ser renovable y reducir su impacto ambiental, sino también lo deben ser los reactivos y procesos (Ochoa et al. 2018).

Metodología Experimental

3.1. Materiales y Reactivos

Las biomásas utilizadas para la campaña experimental fueron fibras de bagazo de agave *angustifolia* procedentes del estado de Guerrero y mazorca de maíz del estado de Morelos. El agave después de su empleo para la obtención de mezcal se convierte en un bagazo residual, que no tiene un uso definido y representa un desecho agroindustrial. La mazorca de maíz una vez extraída los granos también representa un desecho agroindustrial. En el presente trabajo se planteó el uso de ambas como fuente para la producción de biocombustibles mediante procesamiento hidrotermal, así como el mejoramiento del bioaceite por hidrodesoxigenación catalítica. En la Fig. 3.1 se muestran la metodología y ramificación del trabajo, dividido en cada una de las partes analizadas para el procesamiento hidrotermal solar.

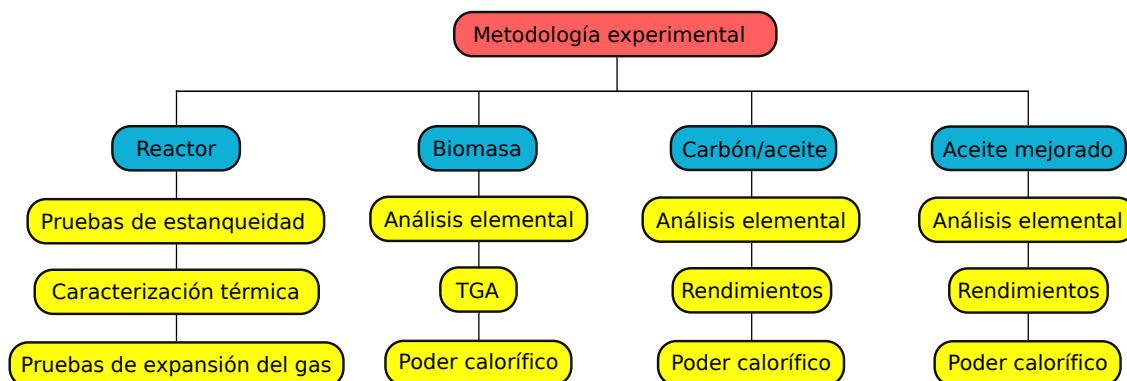


Figura 3.1: Diagrama de la metodología experimental para caracterizar el reactor, biomasa inicial, carbón y bioaceite, y el aceite mejorado proveniente de agave.

3.2. Procesamiento hidrotermal solar

Los experimentos de procesamiento hidrotermal solar de biomasa, fueron realizados en un prototipo de reactor solar operado por lotes, diseñado específicamente para operar a altas

presiones (hasta 250 bar) y energía solar concentrada como fuente de calor. El reactor opera con un método de calentamiento directo, es decir, las paredes externas del reactor son irradiadas directamente con energía solar concentrada, por ello, se espera que haya gradientes térmicos entre las paredes del reactor. El reactor consiste en un cilindro de acero inoxidable 304, con un volumen total de 644 mL y un grosor de pared de 4.12 cm (Fig. 3.2). La cabeza del reactor está equipada con un transductor de presión, un termopar tipo “K” que está en contacto directo con la mezcla de biomasa y agua, un detector de temperatura por resistencia (PT-100) para medir la temperatura interna del gas en la tubería, una válvula de alivio y un arreglo de válvulas para la entrada y salida del gas (Fig. 3.3). Este último arreglo de válvulas consiste en una válvula de bola y otra de aguja a la entrada y salida para prevenir posibles fugas, así como para la presurización o despresurización del sistema paulatinamente. Adicionalmente, algunas características de los componentes que fueron requeridos para la instrumentación del reactor solar, se muestran en la Tabla 3.1, junto con sus presiones máximas de operación.

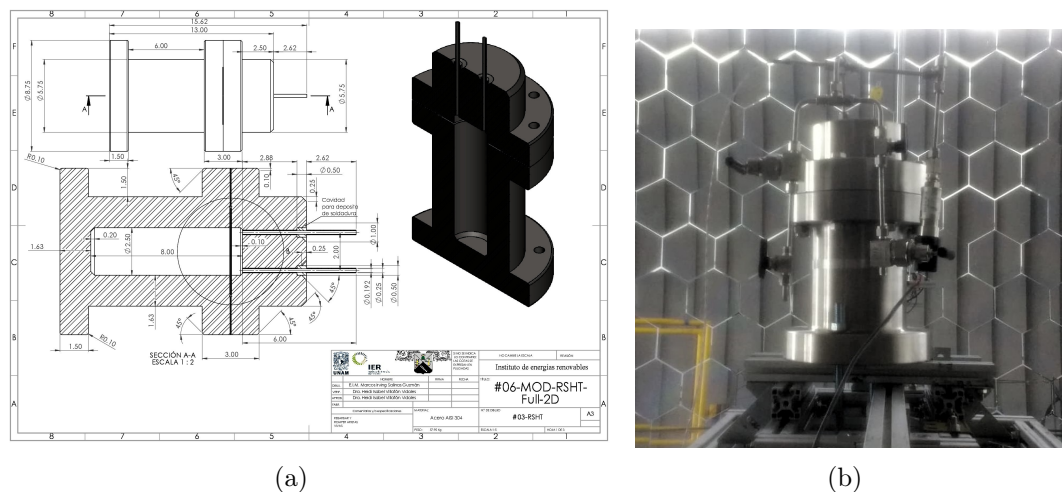


Figura 3.2: a) Reactor solar para el procesamiento hidrotermal y b) foto del reactor.

Durante los experimentos, el reactor es colocado a 5 cm detrás de la zona focal del horno solar del IER-UNAM, con la finalidad de tener una mejor distribución de la intensidad del flujo radiativo. Este arreglo promueve condiciones menos drásticas de operación al reducir los gradientes térmicos. Los principales componentes, características y operación del horno solar IER-UNAM se encuentran reportados previamente (Ayala-Cortés et al. 2019).

Los experimentos fueron realizados en días despejados o semidespejados, con una irradiancia directa mínima de 600 W/m^2 . La irradiancia directa fue medida cada dos segundos usando un pirheliómetro *Eppley*. Si durante los experimentos, nubes cubrían el sol por periodos de más de 20 min el experimento se suspendía.

El agave y el maíz son biomásas abundante en México y fuentes atractivas de biomasa. En consecuencia, fibras de bagazo de agave *angustifolia* y mazorca de maíz granulada fueron

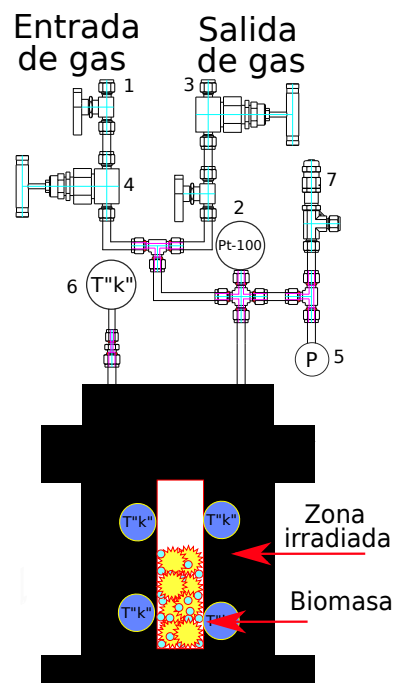


Figura 3.3: Diagrama de instrumentación del reactor solar para PHT. Componentes 1, 2: válvula de bola; 3, 4: válvula de aguja; 5: transductor de presión; 6: termopar tipo "K"; y 7: válvula de alivio.

usadas como materia prima para el procesamiento hidrotérmico solar. El agave cultivado en el estado de Guerrero y usado para la producción de mezcal en México, después de su uso industrial, al no tener una utilidad definida, se vuelve un residuo agroindustrial, al igual que la mazorca de maíz desgranada. Ambas muestras de fibras de agave y mazorca fueron secadas al sol, para eliminar la humedad residual y tener un mejor control en la conserva de la muestra. Sin embargo, en una operación a escala comercial, en el caso del agave es deseable utilizar directamente muestras húmedas directas del proceso de producción de mezcal. En los experimentos, aproximadamente 20 g de fibras de bagazo de agave o mazorca granulada fueron agregadas al reactor junto con la cantidad requerida de agua desionizada para alcanzar una proporción específica, relación masa/agua (%wt.) para cada ensayo. Al principio de cada experimento, el reactor se cierra y se purga con argón, para remover el oxígeno presente en la atmósfera del reactor, por dilución.

3.2.1. Experimentos de Procesamiento Hidrotérmico Solar

Durante los experimentos, seis termopares tipo "K" fueron colocados en las paredes externas del reactor para medir la temperatura. Cuatro en la parte frontal irradiada y dos en la parte trasera no irradiada. Los experimentos se realizaron a aproximadamente temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C y una rampa de calentamiento promedio de 1.7 °C/min (Ta-

Tabla 3.1: Componentes para la instrumentación del reactor.

Producto	Proveedor	Código del proveedor	P (bar)
Válvula de aguja 1/4 in	Swagelok	SS-3HNRS4-G	375
Válvula de alivio 1/4 in	Swagelok	SS-4R3A-NE	321
Unión T inoxidable 1/4 in	Swagelok	SS-400-3	551
Unión de cruz inoxidable 1/4 in	Swagelok	SS-400-4	551
Válvula de bola 1/4 in	Swagelok	SS-42GS4	172
Tubo sin soldadura 1/4 in	Swagelok	SS-T4-S-049-20	517
Unión reductora inoxidable 1/4 a 1/8 in	Swagelok	SS-400-6-2	551
Resorte amarillo	Swagelok	177-R3A-K1-B	24.1-51.7
Resorte morado	Swagelok	177-R3A-K1-C	51.7-103
Resorte naranja	Swagelok	177-R3A-K1-D	103-155
Resorte café	Swagelok	177-R3A-K1-E	155-206
Galga de inspección 1/4	Swagelok	MS-IG-468	-
Líquido detector de fugas Snoop	Swagelok	MS-SNOOP-8OZ	-

bla 3.2). Estas temperaturas y rampas de calentamiento (las cuales están relacionadas con la intensidad de flujo radiativo que recibe la superficie del reactor) fueron logradas al controlar la apertura del atenuador que está entre el concentrador solar y el heliostado. Este arreglo permite una máxima desviación estándar de temperatura $\sigma = 4.9$ °C durante el tiempo de residencia. Otras condiciones operacionales fueron analizadas, como tiempo de residencia ($\tau = 0, 30, 60$ y 90 min), considerado como el tiempo al que el lodo se mantiene a la temperatura objetivo y concentración de sólidos (5, 10, 15 y 20 %wt.) a una presión inicial de 50 bar a temperatura ambiente.

Tabla 3.2: Parámetros operacionales de los diferentes experimentos de PHT de biomasa.

N	Biomasa	T_{prom} (°C)	Conc. (%w)	τ (min)	P_0/P_f (bar)	Rampa (°C/min)
1	Agave	150	10	0	52/71	1.3
2	Agave	200	10	0	50/82	1.5
3	Agave	250	10	0	52/98	1.8
4	Agave	300	10	0	52/117	1.8
5	Agave	256	5	60	50/100	1.5
6	Agave	258	10	60	51/102	1.6
7	Agave	262	15	60	51/95	1.8
8	Agave	260	20	60	53/100	1.8
9	Agave	250	10	60	52/98	1.8
10	Agave	260	10	60	51/94	2.3
11	Agave	258	10	60	51/102	1.6
12	Agave	260	10	60	53/110	1.8
13	Maíz	259	20	90	52/107	1.6
14	Maíz	271	20	90	52/95	1.6
15	Maíz	269	20	90	53/94	2.2
16	Maíz	216	20	90	51/61	1.7
17	Maíz	210	20	90	51/65	1.6

3.2.2. Separación de productos del PHT

Después del procesamiento hidrotermal, y frío el reactor, se procede a la separación de productos. Primero se abre paulatinamente el reactor y se ventean los gases a la atmósfera.

El producto, es una mezcla de carbón, bioaceite y la fase acuosa. Este producto se retira sin la adición de solventes, en un frasco. Enseguida, se filtra el producto para separar el carbón sólido y bioaceite de la fase acuosa. A continuación, el carbón se deposita en dedales de celulosa con acetona, como solvente, para extraer el aceite adherido al carbón, por extracción Soxhlet durante 12 h. Finalmente, ambos productos se secan hasta peso constante a 60°C, para remover el solvente remanente (Fig. 3.4).

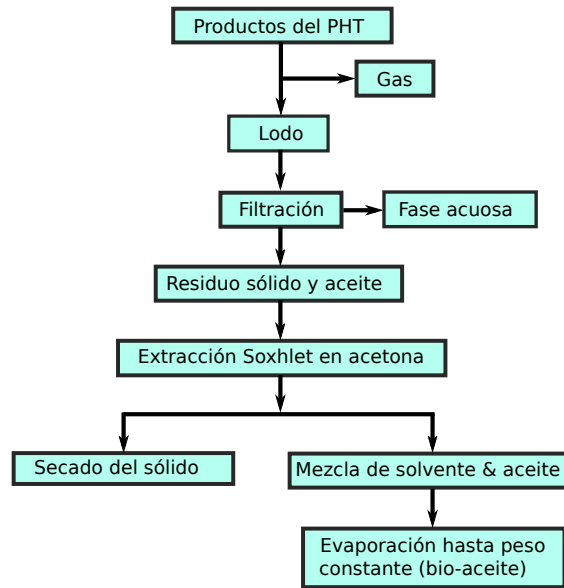


Figura 3.4: Diagrama de separación del bioproducto.

La cuantificación de rendimientos se realizó de acuerdo a las Ecs. 3.1, 3.2 y 3.3, donde $m_{\text{Carbon},\#C}$ es la masa obtenida de carbón seco multiplicada por el contenido de carbono proveniente del análisis elemental del carbón; $m_{\text{Aceite},\#C}$ es la masa de bioaceite a peso constante multiplicada por el contenido de carbono del análisis elemental del bioaceite, libre de solvente; $m_{\text{Bagazo},\#C}$ es el producto de la cantidad de biomasa inicial de agave y la cantidad de carbono presente en su análisis elemental.

$$Y_{\text{F. Ac. \& gas}} = (1 - Y_{\text{Aceite}} - Y_{\text{Carbon}}) \times 100 \quad (3.1)$$

$$Y_{\text{Aceite}} = \frac{m_{\text{Aceite},\#C}}{m_{\text{Bagazo},\#C}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$Y_{\text{Carbon}} = \frac{m_{\text{Carbon},\#C}}{m_{\text{Bagazo},\#C}} \times 100 \quad (3.3)$$

El poder calorífico de los carbones y bioaceites obtenidos se calcula por la ecuación de Channiwala & Parikh (2002) (Ec. 3.4) mediante el análisis elemental de los productos. Por otro lado, la recuperación energética para el carbón y el bioaceite, fue de acuerdo a la Ec. 3.5, así como la Ec. 3.6 para el cálculo de conversión reportadas por Seehar et al. (2021).

$$\text{HHV}[\text{MJ/kg}] = 0.3491\text{C} + 1.1783\text{H} + 0.1005\text{S} - 0.1034\text{O} - 0.0151\text{N} - 0.0211\text{Ash} \quad (3.4)$$

$$\text{Energy Recovery, ER (\%)} = \frac{\text{HHV del producto}}{\text{HHV de la biomasa}} \times \text{Rendimiento del producto} \quad (3.5)$$

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{m_{\text{Bagazo}} - m_{\text{Carbon}}}{m_{\text{Bagazo}}} \times 100 \quad (3.6)$$

El análisis próximo de la biomasa se realizó con una balanza termogravimétrica (TGA) *Q500-TA Instruments*, así como los cálculos para el análisis próximo, de acuerdo a Cai et al. (2017). El análisis elemental de los productos fue con un analizador *Thermo Scientific*, modelo 2000. Difracción de rayos X con un difractómetro *d/max 2200 Rigaky* y la microscopía electrónica de barrido con un *Ultra-high SEM Hitachi S-5500*.

3.3. Mejoramiento del bioaceite

En el presente trabajo, se propuso el mejoramiento del bioaceites de agave y mazorca de maíz, mediante hidredesoxigenación (HDO) catalítica, en solución con etanol. De las diferentes muestras obtenidas mediante PHT, se seleccionó el bioaceite de agave a 250 °C, 2 °C/min, 50 bar de presión de carga inicial, relación de sólidos 10 % y tiempo de residencia de 60 min, así como ambos aceites de maíz a 200 °C y 250 °C, 20 % sólidos y tiempo de residencia de 90 min para su mejoramiento por HDO, estas muestras fueron seleccionadas para su mejoramiento debido a que se encontraban en mayor proporción, esto como consecuencia de los diferentes experimentos realizados a las mismas condiciones para analizar la variación de las características en los productos. Previo al tratamiento por HDO, el primer paso consiste en la síntesis del catalizador, que se describe a continuación.

3.3.1. Síntesis del Catalizador de Mo_2C en nanofibras de carbono

Uno de los usos para las nanofibras de carbono (CNFs, por sus siglas en inglés) en el área de catálisis, es como soporte. Por ello, el primer paso para la fabricación del catalizador es la producción de las CNFs. Tres diferentes sales de nitratos ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) se pesaron en proporciones iguales y se mezclaron. En seguida, se calcinaron en una mufla durante 4 h a 450 °C (Fig. 3.5). Las cenizas resultantes se tamizan hasta un tamaño de partícula entre 100-200 μm . Para la formación de NFs por descomposición catalítica de metano, se pesan 3 g de estas cenizas tamizadas y se llevan a un reactor rotatorio, diseñado por Pinilla et al. (2009). La descomposición catalítica de metano (DCM) a 650°C, sigue el cambio de atmósferas y tratamiento térmico mostrado en la Fig. 3.6a). El producto a la salida del reactor rotatorio y descomposición catalítica de metano, presenta una mezcla de nanofibras con sales de Ni, Al y Co. Por ello, se requiere retirar las sales metálicas con

lavados en HCL y HNO₃ hasta pH neutro.

En seguida, 0.66 g de sal de Molibdeno se disuelve en 6 mL de agua destilada, con esta solución se impregnan 3 g de CNFs, y se lleva a una mufla a 100°C para eliminar humedad. Posteriormente, esta mezcla se deposita en un tubo de cuarzo, que actúa como reactor de lecho fijo para la carboreducción de la sal de Mo, de acuerdo al ciclo y atmósferas ilustrados en Fig. 3.6b). Finalmente, una vez carboreducido el catalizador Mo₂C/CNF, se somete durante 3 h a una atmósfera 99% de nitrógeno y 1% de oxígeno, para pasivar la oxidación del catalizador carboreducido.

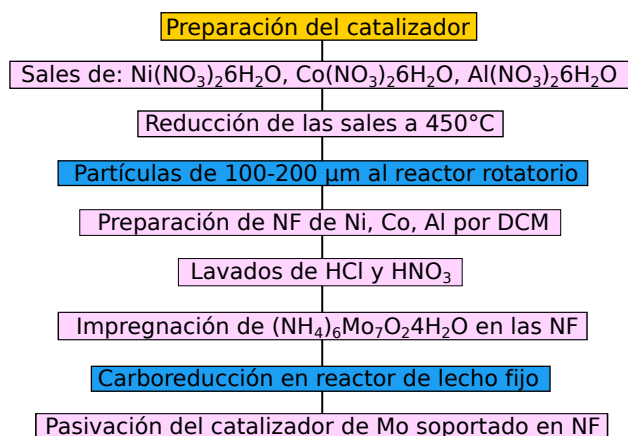


Figura 3.5: Metodología para fabricación de CNFs y catalizador de Mo₂C.

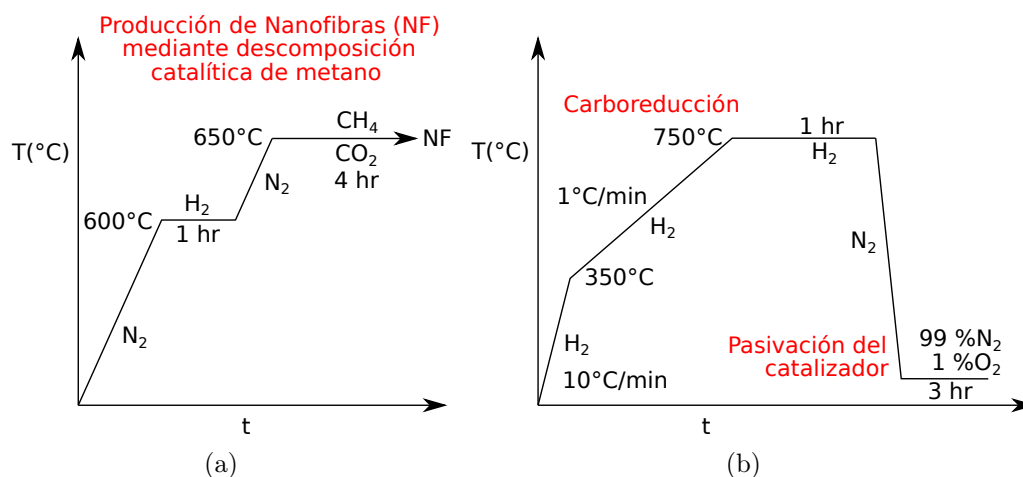


Figura 3.6: Ciclos térmicos y atmósferas requeridas para a) síntesis de NFs de carbono y b) carboreducción del catalizador.

3.3.2. Experimentos realizados de HDO

Los experimentos de mejoramiento por HDO se realizaron en un reactor comercial de tipo autoclave, diseñado y construido por Parker Autoclave Engineers de 120 mL. El reactor es calentado por una chaqueta térmica controlada por un sistema PID que permite regular la temperatura, agitación y monitorear la presión (Fig. 3.7). Durante los experimentos, alrededor de 2.3 g de bioaceite, se mezcló con 23 g de etanol grado HPLC y 0.23 g de $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$, diferentes temperaturas se analizaron (250, 300, 350 y 400 °C), a una tasa de calentamiento de 1.7 °C/min, 2 h de tiempo de residencia, una vez alcanzada la temperatura objetivo, con una presión de carga inicial de H_2 de 10 bar, y una agitación de 300 rpm en el transcurso de la etapa de calentamiento, al llegar a la temperatura objetivo la agitación se incrementó hasta 1000 rpm hasta finalizar el tiempo de residencia.

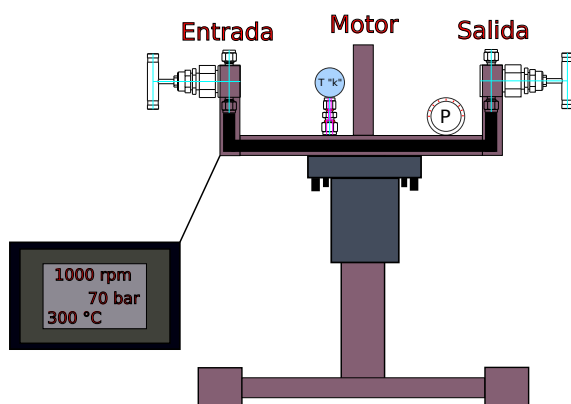


Figura 3.7: Esquema del reactor utilizado para el mejoramiento por hidrogenación catalítica.

3.3.3. Separación de productos de HDO

Al finalizar el mejoramiento por HDO y enfriado el reactor, se despresurizaba el sistema. El producto en el reactor compuesto por etanol, aceite mejorado y el residuo sólido (catalizador + carbón) se filtra y lava con acetona para desprender la mayor cantidad de aceite adherido al sólido (Fig. 3.8). El residuo sólido se lleva a una mufla y se seca hasta peso cte. Por otro lado, la mezcla de líquidos se coloca en un rotavapor y se evapora la mayor cantidad. Finalmente, la muestra restante se seca en N_2 hasta peso cte.

El cálculo de rendimientos se realizó de acuerdo a las ecuaciones usadas por Dang et al. (2013) (Ecs. 3.7 y 3.8), donde $m_{\text{Residuo sólido}}$ es la mezcla de catalizador con el carbón formado después del proceso de mejoramiento, que representa la formación de coque después del tratamiento por HDO; $m_{\text{Catalizador}}$ es la masa de catalizador introducido al reactor; $m_{\text{Aceite inicial}}$ es el aceite después del procesamiento hidrotermal. El poder calorífico y la recuperación energética se estimaron de acuerdo a las Ecs. 3.4 y 3.5. Finalmente, el grado de desoxigenación (DOD, por sus siglas en inglés) se calculó de acuerdo a la Ec. 3.9, donde $\text{wt \%O}_{\text{Aceite mejorado}}$

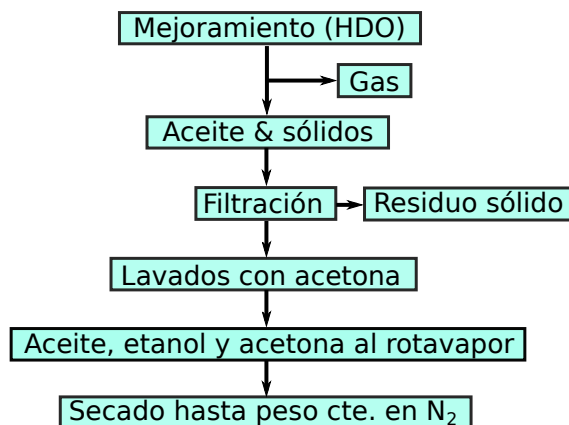


Figura 3.8: Diagrama de separación de productos después del tratamiento de hidrogenación catalítica.

es el contenido de oxígeno del del aceite mejorado y $\text{wt \%O}_{\text{Aceite inicial}}$ es el oxígeno en el aceite inicial, el grado de desoxigenación representa el porcentaje de remoción de oxígeno entre la muestra inicial y final.

$$Y_{\text{Carbon}} = \frac{m_{\text{Residuo solido}} - m_{\text{Catalizador}}}{m_{\text{Aceite inicial}}} \times 100 \quad (3.7)$$

$$Y_{\text{Aceite mejorado}} = (1 - Y_{\text{Carbon}}) \times 100 \quad (3.8)$$

$$Y_{\text{DOD}} = \left(1 - \frac{\text{wt \%O}_{\text{Aceite mejorado}}}{\text{wt \%O}_{\text{Aceite inicial}}}\right) \times 100 \quad (3.9)$$

Capítulo 4

Análisis y resultados

4.1. Caracterización térmica del reactor

Con el propósito de conocer si el reactor tenía las capacidades térmicas para llevar a cabo el procesamiento hidrotermal, el cual se caracteriza por temperaturas máximas cercanas a 600 °C, se calentó el reactor con energía solar concentrada. El objetivo final de esta prueba es saber, si la temperatura interna del reactor, es decir, la del fluido de trabajo, alcanza la temperatura crítica del agua 374 °C, ya que en el presente trabajo se propone, solamente operar el procesamiento hidrotermal de manera subcrítica.

Para reducir el estrés térmico en la pared metálica del reactor, ocasionado por gradientes térmicos, el reactor se colocó 10 cm fuera de su foco (3.68 m), quedando el foco 10 cm atrás de la pared del reactor (3.78 m).

La configuración de los termopares en el reactor solar se conforma de: 16 termopares en contacto con el reactor, un termopar a través de la tapa del reactor para medir la temperatura del fluido dentro del reactor y un sensor de temperatura PT-100 en la tubería. Esta prueba fue realizada a presión atmosférica, sin un sello hermético. La posición de los 16 termopares colocados en el reactor se dividen en 8 externos y 8 internos. A su vez, del grupo de los 8 termopares externos, 4 se situaron de frente al concentrador y 4 en la pared trasera, como se muestra en la Fig. 4.1. Los termopares 1-4 están de frente al concentrador, del 5-8 están en la parte trasera del reactor, expuesta a una menor cantidad de flujo radiativo. Los termopares 9-12 están a colocados en la pared interna del reactor, a 10 cm de altura del fondo del reactor, a su vez, simétricamente con T1, T2, T5 y T6. Por otra parte, los termopares 13-16 están colocados dentro del reactor, a 5 cm del fondo, y están simétricamente posicionados a sus correspondientes radiales externos (T3, T4, T7 y T8). Esta configuración permite medir de manera angular y radial la transferencia de calor dentro y fuera del reactor, para analizar los gradientes térmicos ocasionados a la distribución de flujo no homogéneo en el reactor solar.

En la Fig. 4.2 se muestra la distribución de temperaturas en la superficie externa del reactor. En la Fig. 4.2a) se observan las lecturas de los termopares frontales al concentrador (cara irradiada), se muestra un comportamiento similar para los termopares T2, T3 y T4, aún con sus diferencias máximas cercanas a 100 °C. Los termopares T3 y T4 muestran la menor diferencia de los 4 (30 °C), esto está asociado a que la zona focal estaba cargada lige-

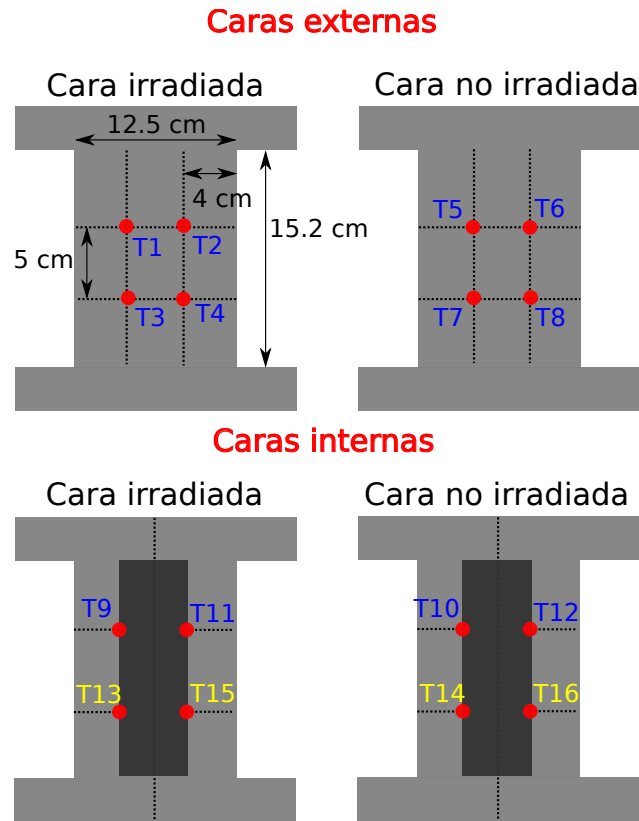


Figura 4.1: Esquema del posicionamiento de los termopares.

ramente más hacia la parte superior del cuerpo del reactor, más próximas a los termopares T1 y T2, asimismo, al tener el concentrador una mancha focal de aproximadamente 6 cm, los termopares T1 y T2 están siendo expuestos al cono de radiación solar concentrada, que tiene una distribución de calor gaussiana, mientras que los termopares restantes, T3 y T4 están siendo afectados también por la exposición al alto flujo radiativo pero también a la transferencia de calor por conducción, promoviendo lecturas más parecidas entre ellos. Por otra parte, la discrepancia entre los termopares T1 y T2 puede estar asociada a una posible desviación de algunos espejos del concentrador que apunten directamente a T1.

Por otra parte, la Fig. 4.2b) grafica la distribución trasera superficial de temperatura en el reactor. La primera diferencia entre estos termopares, corresponde a T6, el cual presenta un comportamiento fuera de la tendencia de los T5, T7 y T8. Probablemente, debido a un desprendimiento del termopar, al mover la mesa de trabajo para focalizar la mancha solar. Las otras lecturas (T5, T7 y T8) muestran el mismo comportamiento pero con diferencias máximas cercanas a 100 °C, entre ellos.

Al comparar ambas Figs. 4.2a) y b) es notoria una pérdida cercana a 200 °C, entre las mayores lecturas en ambos lados, 600 °C (T1, T2 y T3) en la cara irradiada y 400 °C (T5) en la cara trasera, no irradiada. Estas diferencias pueden atribuirse a i) no haber alcanzado el equilibrio térmico en todo el reactor durante el periodo de experimentación, consecuencia

del gran tamaño del reactor y ii) pérdidas de calor ocasionadas a transferencia de calor por convección natural en el reactor, debido a la falta de aislamiento en el reactor.

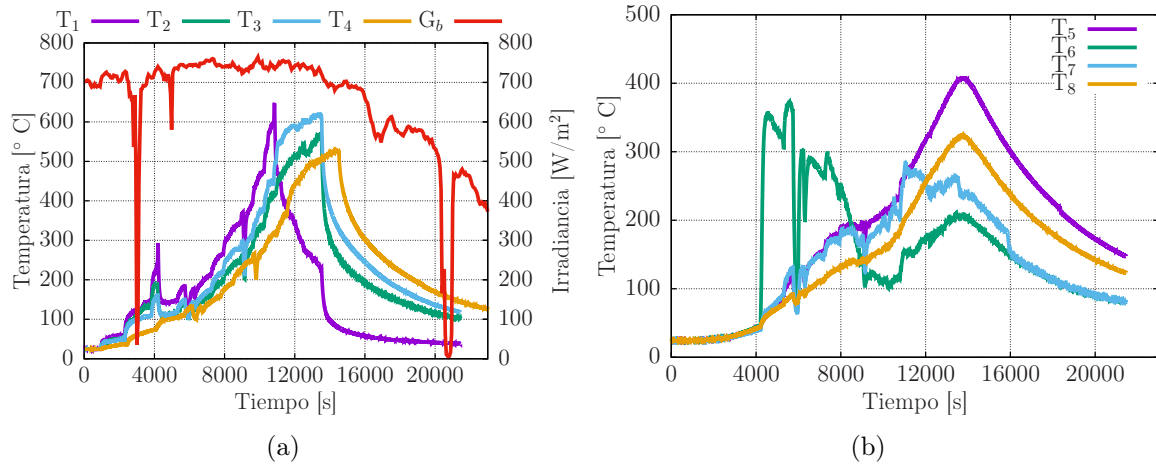


Figura 4.2: Distribución de temperatura en el exterior del reactor: a) frontal y b) trasera.

La transferencia de calor radial se muestra en la Fig. 4.3a) para la parte frontal frontal y parte trasera Fig. 4.3b). En la Fig. 4.3a) se observa un comportamiento similar durante la rampa de calentamiento y un rezago máximo aproximado de 30 min, en lo que la temperatura de la cara superficial irradiada frontal del reactor se empata con la temperatura interna radialmente simétrica. Por otra parte, en la Fig. 4.3b), no hay una demora aparente en tiempo para la distribución de temperatura. Lo que es notorio es la misma tendencia, con menores lecturas desde la parte interna hacia la externa trasera, con gradientes de al menos 100 °C. Esto se puede explicar debido a que la cara frontal se calienta por dos mecanismos principales, conducción y radiación, mientras que la trasera se calienta por conducción. Como es un sistema con una gran masa entonces tarda mucho en calentarse la parte de atrás. Algo remarcable es que la cara interna trasera se encuentra a mayor temperatura que la cara externa trasera por al menos 100 °C, lo cual podría deberse a la espesor del reactor, siendo un factor limitante en la distribución de calor homogéneo. Por otra parte, en ambos lados del reactor, frontal y trasero hay presencia de pérdidas de calor con convección natural, las cuales se podrían reducir en diseños futuros mediante aislamientos de alúmina.

Finalmente, la Fig. 4.4 muestra todas las temperaturas internas en el reactor, frontales, traseras y la del fluido de trabajo (aire). Las temperaturas correspondientes a los termopares frontales (T9, T11, T13 y T15) o traseras (T10, T12, T14 y T16) muestran un comportamiento idéntico a lo largo de todo el experimento, alcanzando una temperatura máxima de 600 °C en la parte interna frontal (cara más cercana al concentrador), seguida de una lectura a 500 °C correspondiente a la parte trasera interna del reactor. Eventualmente, tanto la cara interna frontal como trasera convergen en una temperatura de aproximadamente 450 °C durante la rampa de enfriamiento. Estas lecturas muestran que es más probable alcanzar

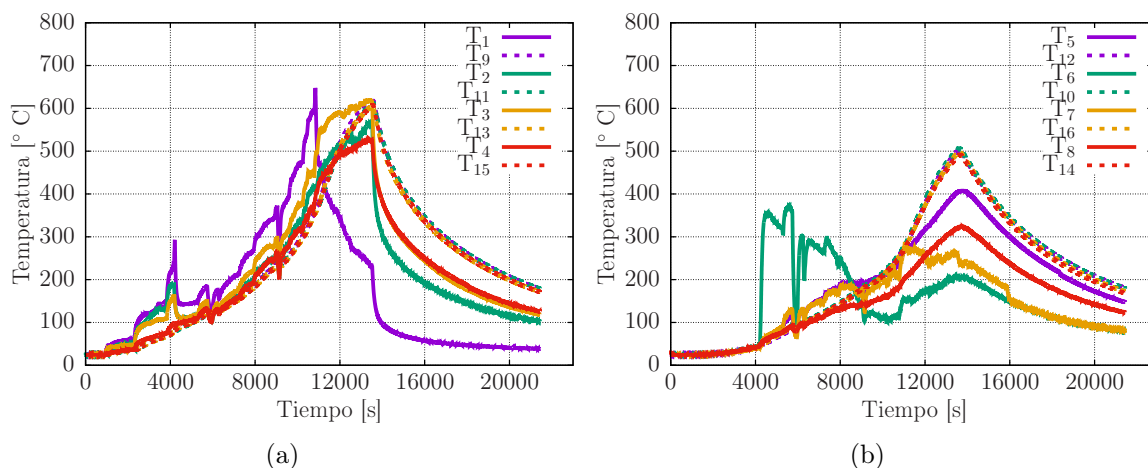


Figura 4.3: Distribución de temperatura radial a) frontal y b) trasera.

el equilibrio térmico dentro del reactor, que en todas la caras internas y externas del mismo. Adicionalmente, se observa que la temperatura máxima alcanzada por el fluido de trabajo (aire) fue por arriba de los 400 °C, lo cual comprueba que el reactor es capaz de alcanzar las temperaturas necesarias para operar el procesamiento hidrotermal de biomasa en condiciones subcríticas del agua.

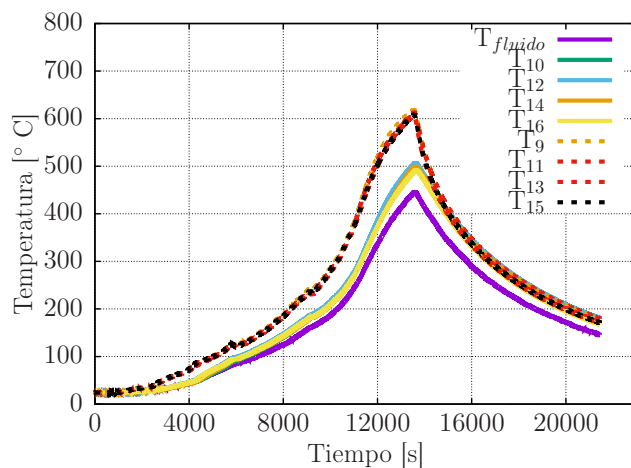


Figura 4.4: Distribución de temperatura interna del reactor.

4.2. Pruebas con agua en el reactor

Como se ha mencionado, el procesamiento hidrotermal subcrítico es un proceso que involucra temperatura y presión, por debajo del punto crítico del agua (374 °C y 220 bar). De

manera experimental, se debe procurar situarse por arriba la curva de saturación del agua, donde una presión suficientemente alta, es capaz promover la mayor cantidad de agua en estado líquido, evitando el cambio de fase ocasionado por la evaporación del agua líquida. Si bien en la literatura se considera la curva de saturación como una línea definida, donde ocurre el cambio de fases. La curva de saturación es más bien una región que al aproximarse a ella, promueve una evaporación parcial del agua líquida. Esta evaporación parcial o total provoca en el sistema un aumento de presión. Desde otra perspectiva, el aumento de la presión en el procesamiento hidrotermal se debe a dos motivos: la total/parcial evaporación del agua en el sistema y la expansión del gas inicial a medida que aumenta la temperatura. Por ello, con el objetivo de tener un pronóstico de la presión que se podría alcanzar de manera experimental a diferentes temperaturas de operación, se depositaron 210 ml agua desionizada (correspondiente a 1/3 del volumen interno del reactor) en el reactor, se cerró y se cargó nitrógeno a dos presiones diferentes (12 y 20 bar aproximadamente). Enseguida, se calentó el reactor en el horno solar. Cabe señalar, que las presiones obtenidas por el calentamiento del agua y la expansión del nitrógeno son un pronóstico de lo que se esperaría obtener, ya que al introducir una biomasa húmeda al reactor, la presión se debería ver incrementada por la formación de diferentes gases.

La Fig. 4.5a) muestra la distribución de temperatura superficial promedio de los termopares que son directamente irradiados, es decir T1-T4 (línea verde). La temperatura interna del agua (línea morada) y la presión dentro del sistema (línea azul). Este experimento se inició con una presión de carga de nitrógeno de 20 bar. Se calentó por 141 min hasta alcanzar 170 °C. En esta imagen (Fig. 4.5a)) se nota la oscilación de temperatura promedio, ocasionado por las variaciones en la irradiancia directa. No obstante, esas variaciones en la irradiancia no afectan la estabilidad térmica del agua interna. En general, hay un retraso de 30 min, en lo que la energía solar concentrada calienta la pared superficial y transfiere calor al fluido. Por último, en la Fig. 4.5a), se observa que el aumento en la presión interna ocurre a la par que la temperatura interna, alcanzando una presión final, cercana a 50 bar a 170 °C.

En otro experimento, con presión de carga inicial de nitrógeno diferente (12 bar), se analizó la presión de carga final al calentar el reactor hasta 150 °C (Fig. 4.5b). En esta prueba también se tuvo un recurso solar variable, producto de ello, es la variación en la temperatura superficial promedio del reactor. Sin embargo, nuevamente, se tuvo estabilidad térmica dentro del reactor. Una de las principales diferencias de la Fig. 4.5b) sobre la Fig. 4.5a), es que se logró estabilizar la temperatura interna y la presión dentro del sistema por aproximadamente 1 h. Por otra parte, la presión final de operación dentro del reactor llegó hasta 30 bar, logrando un incremento de 20 bar solamente por calentamiento.

4.3. Biomasa

El bagazo de agave *angustifolia* y la mazorca de maíz fueron sometidos a una prueba destructiva de descomposición termoquímica en una balanza termogravimétrica (TGA) (Fig. 4.6), donde se muestra la derivada de la masa con respecto al tiempo contra la tempe-

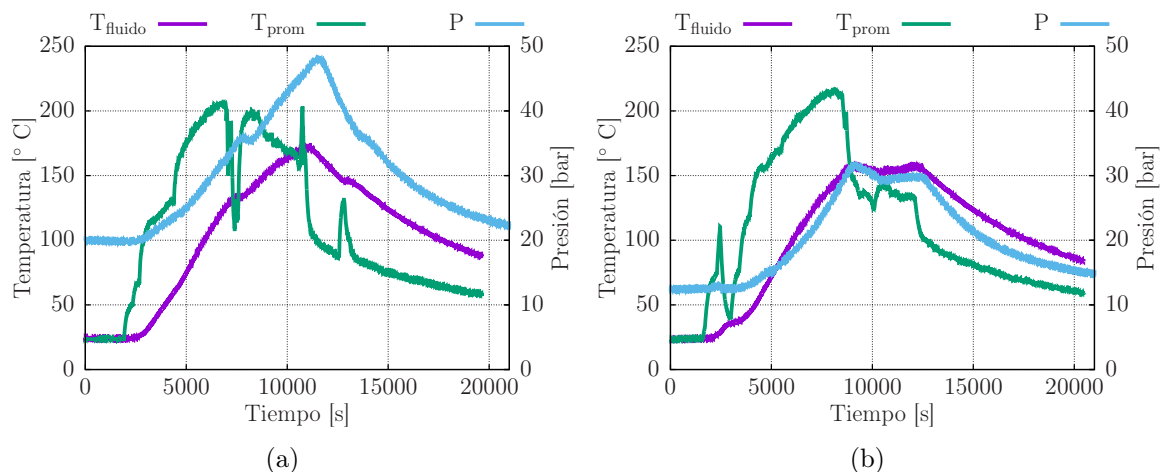


Figura 4.5: Prueba de expansión de agua y nitrógeno. Presión inicial: a) 20 bar y b) 12 bar.

ratura (% mg/min vs $^{\circ}\text{C}$), así como la variación de la masa respecto la temperatura (% mg vs $^{\circ}\text{C}$). Este experimento se realizó en una atmósfera controlada de nitrógeno, con una tasa de calentamiento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las primeras pérdidas de peso que se observan, por debajo de los $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ están asociadas a la humedad y compuestos volátiles presentes en la biomasa, para el agave y el maíz, los valores son cercanos a 6% y 2%, un motivo por el cual en el bagazo hay una mayor pérdida puede atribuirse a los componentes volátiles como alcoholes, provenientes del proceso de fermentación del agave (Chávez-Guerrero & Hinojosa 2010). Enseguida, se observa el mayor cambio en la curva de la derivada de la masa respecto del tiempo, lo que se asocia a una mayor descomposición de ambas biomazas en los rangos de $130\text{-}380\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $170\text{-}360\text{ }^{\circ}\text{C}$, para el agave y la mazorca, respectivamente, siendo de 14% y 6% para el bagazo de agave y la mazorca de maíz. En estos intervalos de temperatura diferentes compuestos se pueden desintegrar, sin embargo, los picos entre $130\text{-}194\text{ }^{\circ}\text{C}$ se asocian a la descomposición de hemicelulosa (Mohan et al. 2006). En la Fig. 4.6a) la separación de picos, de acuerdo a la curva por debajo de 150°C , indica la descomposición discontinua y puntual de componentes volátiles, seguida de la hemicelulosa en el bagazo de agave.

A temperaturas superiores ($231\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{-}360\text{ }^{\circ}\text{C}$), aparecen los picos principales de ambos termogramas para el agave y mazorca, respectivamente. Estos picos representan pérdidas de la mayor parte de la biomasa inicial (45% y 73%). Estas pérdidas están relacionados a la descomposición del componente dominante en la mayoría de las biomazas terrestres, la celulosa (Antal & Grønli 2003). De acuerdo a Mohan et al. (2006), la degradación celulosa ocurre en el rango de $240\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$, dando pie a la formación de anidrocélulosa y levoglucosano. Finalmente, la lignina tiene un rango de descomposición más amplio ($280\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$). A temperaturas arriba de los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, la presencia de picos se atribuyen a la descomposición de anillos cíclicos y/o la posterior carbonización de alquitranes formados (Andrade et al. 2012), en el termograma esos picos se localizan a las temperaturas de $452\text{-}502\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $585\text{-}662\text{ }^{\circ}\text{C}$, representando pérdidas de 3.63 y 3.19% para el agave. En cambio, a temperaturas superiores

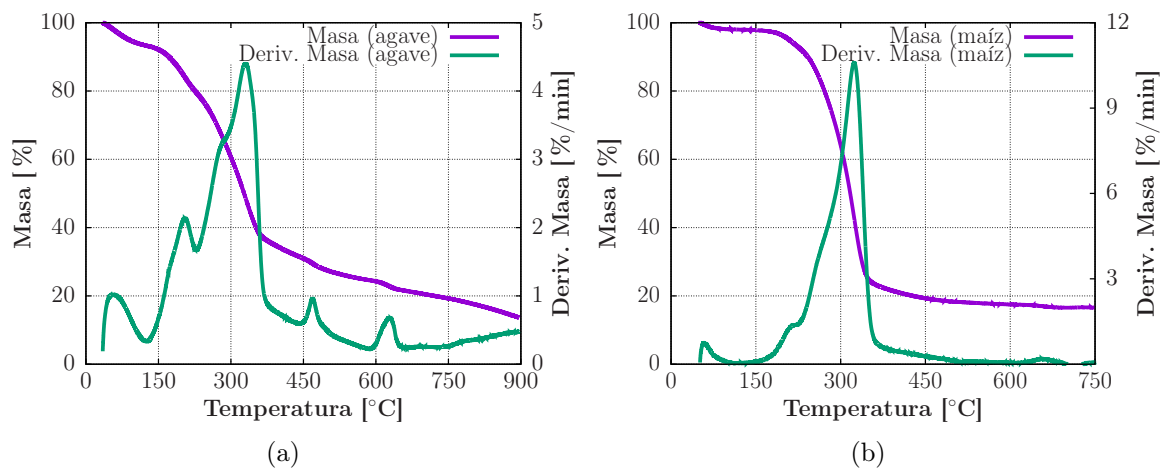


Figura 4.6: Termogramas en atmósfera de nitrógeno para a) el agave *angustifolia* y b) la mazorca de maíz.

de los 360 °C en el termograma de la mazorca de maíz no se observan picos representativos que puedan asociarse a la lignina.

En la Tabla 4.1 se muestra el análisis próximo y elemental de ambas biomásas. Se observa que ambas biomásas presentan un análisis elemental similar, al no presentar azufre y un casi nulo contenido de nitrógeno. En cambio, ambas muestras son ricas en carbono y oxígeno con casi un 50 % de ambos. Por otra parte, el contenido de humedad es ligeramente mayor en el bagazo de agave (6%), comparado con un 2% en la mazorca de maíz. En cambio, el maíz tiene una mayor cantidad de materia volátiles (85%), en contraste con las fibras de agave (80%).

Tabla 4.1: Análisis químico de la biomásas.

Análisis (%)	Agave	Mazorca
Humedad	6	2
Volátiles	80	85
Cenizas	11	10
Carbono fijo	3	3
C (%wt.)	45	44
H (%wt.)	5	6
O (%wt.)	49	50
N (%wt.)	1	0
S (%wt.)	0	0
HHV (MJ/kg)	16	17

4.4. Operación con fluctuaciones de la energía solar

Como se ha mencionado anteriormente, en un método de calentamiento directo con energía solar concentrada se producen gradientes térmicos en las paredes del reactor. Asimismo, las condiciones de operación (temperatura objetivo, rampa de calentamiento y presión final) cambian ligeramente en cada experimento, lo cual se relaciona con la intensidad del flujo solar (Tabla 4.2). En consecuencia, para analizar el impacto de estas fluctuaciones en los productos principales, cinco experimentos diferentes fueron realizados con las biomazas de agave y maíz, a una temperatura objetivo de 250 °C y en el caso del maíz 270 °C, 50 bar de presión inicial, 60 y 90 min de tiempo de residencia y con una concentración de sólidos de 10 y 20 % (Tabla 4.2). En la Fig. 4.7a) y Fig. 4.7b) se muestran la temperatura del lodo, la temperatura promedio en la cara irradiada y la no irradiada, presión interna y radiación directa normal (DNI, por sus siglas en inglés) para los experimentos 1 y 2 correspondientes a la biomasa de agave.

Tabla 4.2: Condiciones operacionales promedio de las dos biomazas.

Biomasa	Muestra	T _{prom} (°C)	T _{ext} (°C)	P _o /P _f (bar)	τ (min)	Conc. (wt. %)	HR _{av} (°C/min)
Agave	Exp-1	258	376	51/132	60	10	1.6
Agave	Exp-2	256	375	52/133	60	10	1.5
Maíz	Exp-3	259	362	52/107	90	20	1.6
Maíz	Exp-4	271	363	52/95	90	20	1.6
Maíz	Exp-5	269	381	53/94	90	20	2.2

En la Fig. 4.7a) (Exp-1) se observan menos fluctuaciones de irradiación normal directa que en la Fig. 4.7b) (Exp-2), lo cual resulta en un ligero cambio en la presión interna, una mayor cantidad de variaciones durante el experimento hacen que la presión final sea diferente entre diferentes experimentos realizados a las mismas condiciones, como el Exp-3 comparado con los Exp-4 y Exp-5, donde hay una diferencia cercana a 10 bar (Tabla 4.2). En los Exp-1 y Exp-2, se observa que las fluctuaciones de DNI de hasta 30 min, no tienen un impacto muy significativo en la estabilidad térmica y la presión en el reactor, esto se puede asociar a la inercia térmica del reactor producto del grosor de las paredes (4.12 cm). La temperatura promedio frontal de las paredes presenta mayores variaciones comparada con la parte trasera del reactor (no irradiada), la cual se calienta principalmente por conducción. La cara externa frontal del reactor es irradiada directamente con altos flujos radiativos, por ello, estas variaciones son esperadas. La Fig. 4.7a) y 4.7b) muestran como la temperatura frontal del reactor aumenta a medida que se abre el atenuador paulatinamente. Como se ha mencionado, el gran grosor de pared ayuda a mantener estable la temperatura en el lodo. Se calcularon los gradientes térmicos entre la cara frontal (irradiada) y la trasera (no irradiada) del reactor. Durante el tiempo de residencia de los experimentos (Exp-1 y Exp-2), se observó que los gradientes alcanzaban valores de hasta 300 °C (Fig. 4.7c). Este comportamiento revela que durante las 3:30 h de experimentación, el reactor no alcanzó el equilibrio térmico. Sin embargo, los gradientes empezaron a disminuir, desde 300 °C hasta 200 °C después de 2:30 h de experimentación, esto se puede asociar al periodo de residencia, donde el

flujo de energía solar concentrada se disminuyó para estabilizarse en la temperatura objetivo. Debido a esto, los valores de estrés térmico y asociado a la presión deben disminuirse para alcanzar periodos largos de operación en reactores solares hidrotérmales (Venkataraman et al. 2019).

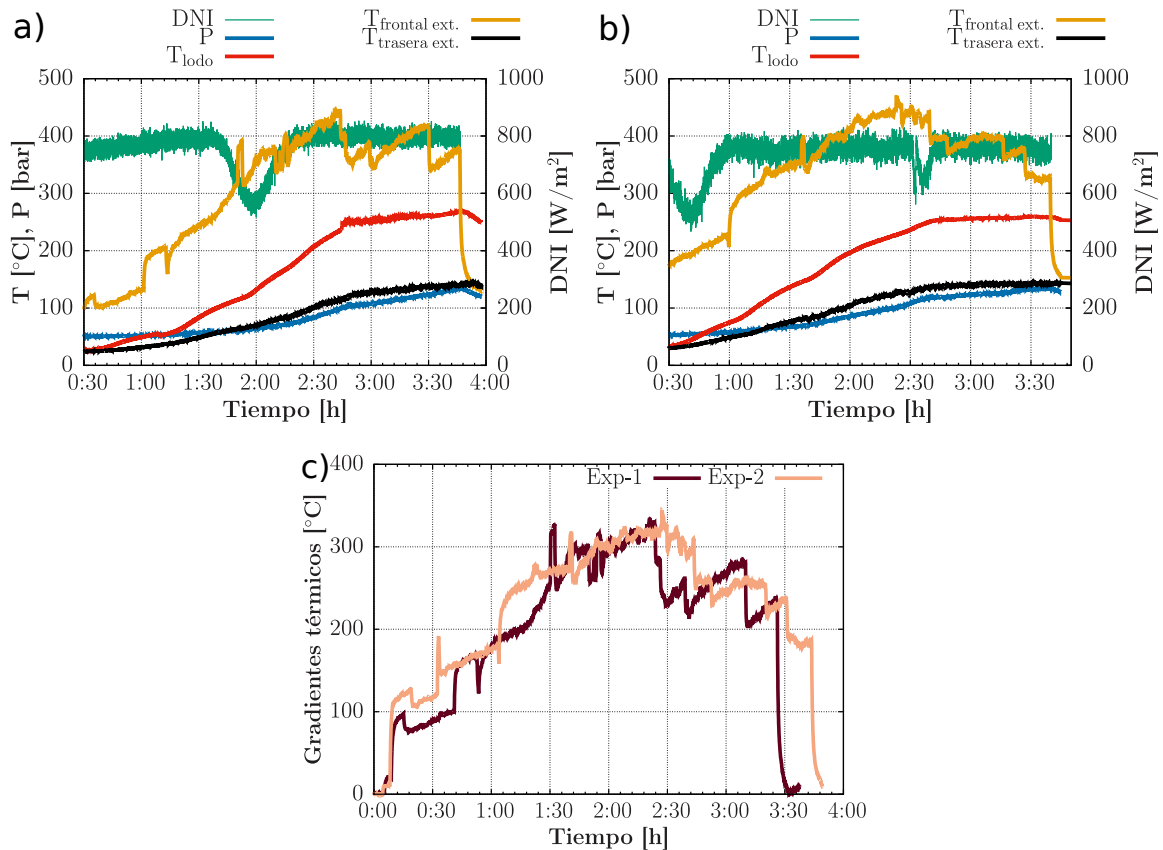


Figura 4.7: Variables principales para dos experimentos hechos a las mismas condiciones a) Exp-1 y b) Exp-2: Temperatura promedio de 257 °C, 60 min de residencia, 10 wt. %, presión inicial promedio 51 bar, presión final promedio de 133 bar y Radiación Directa Normal (DNI). c) Gradientes térmicos entre la pared frontal irradiada y la pared trasera no irradiada del reactor.

En la Tabla 4.3 se muestran los rendimientos, poder calorífico y análisis elemental del carbón y aceite producido en los experimentos (Exp-1-5). Las diferencias en los rendimientos del agave son del 1% (Exp-1 y Exp-2), mientras que estas diferencias máximas ascienden hasta 5% en los carbones de maíz 4% en los aceites (Exp-3, Exp-4 y Exp-5). Por otro lado, de acuerdo a su composición química, las variaciones máximas son de 1% para ambas biomásas, en el contenido de oxígeno y carbono del carbón. Por otro lado, los aceites de agave presentaron mayores diferencias, especialmente en su contenido de oxígeno y carbono (3%). Estas variaciones en el contenido de carbono y oxígeno son mucho mayores en los aceites de maíz (6%). De acuerdo a su poder calorífico, las desviaciones máximas fueron de 1% para

el aceite de agave y 3 % para el aceite de maíz. De la Tabla 4.3 se puede observar menores diferencias en los rendimientos, poder calorífico y composición química de los Exp-1 y Exp-2. En contraste, los Exp-3, 4 y 5 mostraron una mayor variación entre los rendimientos de aceites y carbón, de hasta 4 y 5 %, respectivamente, misma diferencia se aprecia con mayor notoriedad en el contenido químico y rendimientos asociados a los bioaceites, sin embargo, las variaciones de contenido elemental y HHV fueron mínimas en el carbón de los Exp-3, 4 y 5. Este comportamiento se puede atribuir a que hay mayor similitud en las condiciones de operación (temperatura promedio, temperatura externa, presión inicial y final, y rampa de calentamiento) de los Exp-1 y Exp-2. En cambio, aunque los Exp-3, Exp-4 y Exp-5 de mazorca de maíz se realizaron a condiciones similares, se presentaron variaciones en la presión final, rampa de calentamiento y temperatura promedio, las variaciones en los rendimientos máximas de 5 % podrían deberse a estos cambios en los parámetros operacionales. Asimismo, se observó que estas variaciones afectan mayormente la composición del aceite en su contenido de carbono y oxígeno (6 %) que el del carbón (4 %), en contraste, estos cambios no afectan significativamente en los poderes caloríficos del carbón, ya que su valor permaneció constante en los tres experimentos (27 MJ/kg).

Tabla 4.3: Propiedades químicas de los carbones y bioaceites a las mismas condiciones.

Biomasa	Muestra	Yield (%)	HHV(MJ/kg)	C(%w)	H(%w)	O(%w)
Agave	Carbón-1 (Exp-1)	22	18	52	4	44
Agave	Carbón-2 (Exp-2)	23	18	53	4	43
Agave	Bioaceite-1 (Exp-1)	23	28	69	6	25
Agave	Bioaceite-2 (Exp-2)	22	27	66	6	28
Maíz	Carbón-3 (Exp-3)	46	27	69	5	26
Maíz	Carbón-4 (Exp-4)	44	27	70	4	26
Maíz	Carbón-5 (Exp-5)	41	27	70	5	25
Maíz	Bioaceite-3 (Exp-3)	22	28	68	6	26
Maíz	Bioaceite-4 (Exp-4)	20	30	73	6	21
Maíz	Bioaceite-5 (Exp-5)	24	31	74	6	20

En las Fig. 4.8a) y Fig. 4.8b) se presenta la morfología superficial de los carbones de agave, Exp-1 y Exp-2 (Tabla 4.3). En cambio, las micrografías y análisis por XRD de los carbones de mazorca de maíz fueron omitidas, debido a que la estructura amorfa desde la biomasa inicial y carbones de maíz no permitió obtener algún pico definido de algún compuesto cristalina, esta misma electronegatividad dificultó tomar imágenes claras. Las dos micrografías en las Fig. 4.8a) y Fig. 4.8b) presentan una estructura superficial plana similar con poca presencia de porosidad. Ambos carbones también presentaron composición elemental y presencia de sales similares. Los análisis por difracción de rayos X (Fig. 4.8c) mostraron un único compuesto cristalino, la whewhellita ($C_2CaO_4H_2O$), con sus tres picos más representativos. La whewhellita es una estructura cristalina asociada a biomazas (*agave angustifolia*) sin tratamiento térmico, el cual puede ser transformado en $Ca(OH)_2$ a 450 °C mediante pirólisis a presiones atmosféricas (Ayala-Cortes 2018). Sin embargo, la presencia de esta sal por difracción indica que las condiciones de 257 °C, 133 bar de presión final y una hora de residencia son insuficientes para modificar la estructura cristalina original. Por lo tanto, de acuerdo a las similitudes en el contenido elemental de los Exp-1 y Exp-2,

morfología superficial y estructura cristalina, se puede mencionar que bajas fluctuaciones en los experimentos de procesamiento hidrotermal solar (temperatura y rampa de calentamiento) impactan ligeramente en las características de los productos. Sin embargo, como trabajo futuro es importante evaluar más a detalle el impacto de variaciones puntuales durante el procesamiento hidrotermal solar.

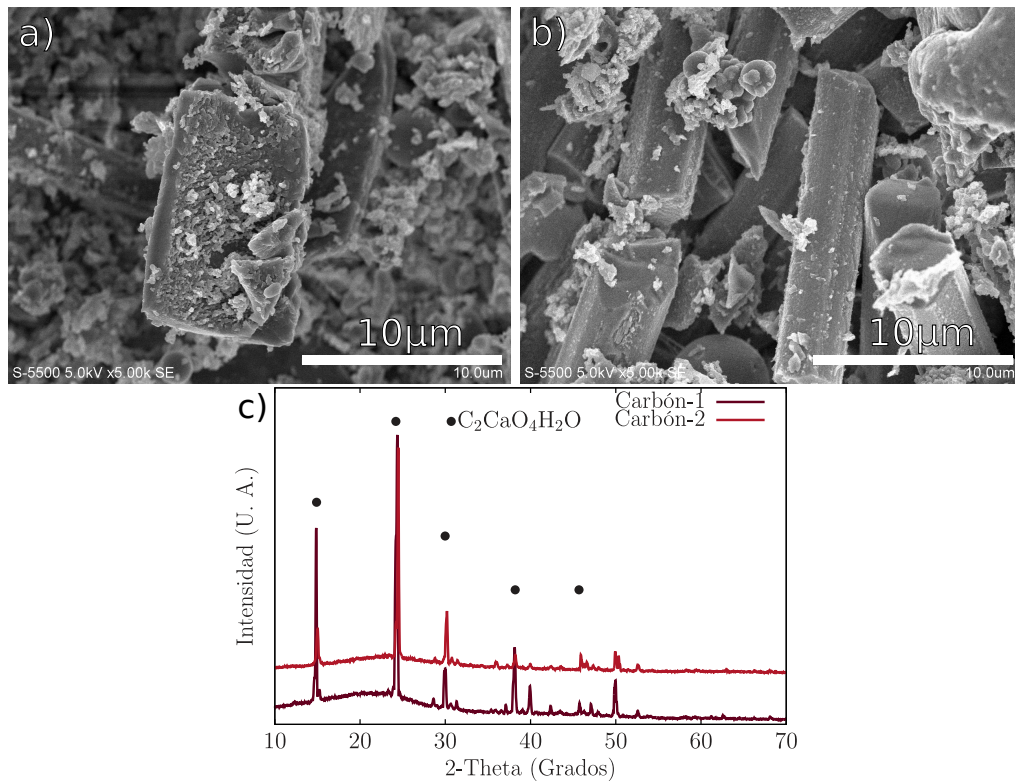


Figura 4.8: Morfología superficial de dos muestras diferentes de carbón realizadas a las mismas condiciones: a) Experimento 1 b) Experimento 2 (más detalles en la Tabla 4.2) y c) su difractograma.

4.5. Procesamiento hidrotermal de biomasa

En la Fig. 4.9 se muestra un experimento representativo, así como sus principales variables, temperatura del lodo (T_{lodo}), temperatura frontal promedio ($T_{\text{frontal ext.}}$), temperatura trasera ($T_{\text{trasera ext.}}$), gradientes térmicos entre las paredes externas (T_{grad}) y presión (P) en el reactor, para un experimento con una presión inicial a temperatura ambiente de 30 bar. Durante la etapa de calentamiento, la apertura del atenuador se realiza gradualmente para aumentar suavemente la temperatura en el reactor. En esta etapa, la presión interna en el reactor solar aumenta con la temperatura, como consecuencia de la expansión del gas inerte (argón), así como de la vaporización parcial del agua. Al analizar la temperatura del lodo, y de las

paredes externas (frontal y trasera) se observó un gradiente térmico promedio de $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $47\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente durante el periodo de calentamiento. Estos gradientes térmicos promedio disminuyen durante el tiempo de residencia para la cara frontal ($204\text{ }^{\circ}\text{C}$) y aumentan para la parte trasera ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los altos gradientes térmicos que presenta el reactor son producto del grosor de pared del mismo (4 cm), así como el calentamiento heterogéneo producido en el horno solar. Por esto, las temperaturas en el lodo, así como las rampas de calentamiento altas están limitadas por la resistencia térmica del reactor.

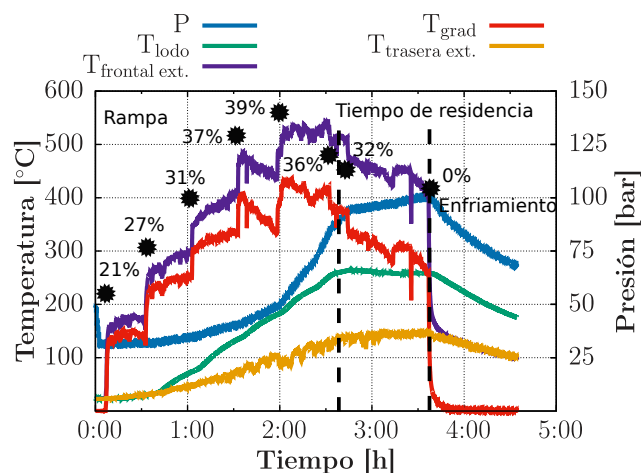


Figura 4.9: Comportamiento representativo de los parámetros operacionales en un experimento de PHT solar con el % de apertura del atenuador. Radiación directa normal promedio (DNI) = 856 W/m^2 , desviación estándar $\sigma = 29\text{ W/m}^2$

Adicionalmente, se espera tener diferentes temperaturas en el lodo, debido a la falta de un sistema de agitación constante, además de las diferencias entre las temperaturas de las paredes internas de la cara frontal y trasera. En este sistema, el termopar que mide la temperatura del lodo se encuentra en la parte media del volumen interno, sin contacto directo con las paredes, no obstante, en futuros diseños es importante considerar un sistema de mezclado para promover la homogeneidad de temperatura en el lodo. En la Fig. 4.9 el reactor alcanzó la temperatura objetivo después de 2:40 h. Enseguida, la apertura del atenuador se redujo para que el sistema alcanzara estabilidad térmica. La reducción de la irradiación solar incidente en el reactor también promovió la estabilidad en la presión. Finalmente, después del tiempo de residencia, el atenuador del horno solar se cerró y las temperaturas externas frontal y trasera disminuyeron drásticamente. Por otro lado, la temperatura en el lodo disminuyó lentamente, lo cual también es producto de la inercia térmica del reactor, ocasionado por la gran masa térmica del mismo.

Los experimentos de PHT solar fueron realizados a temperaturas de hasta $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperaturas más altas no fueron posibles debido a los gradientes térmicos tan altos, los cuales producían fugas de líquidos y gases, disminuyendo la presión del sistema. Aunque bajas rampas de calentamiento fueron utilizadas para mejorar la estabilidad del reactor, el gran grosor de pared (4 cm) puede promover zonas calientes, limitando la transferencia de calor, originan-

do alto estrés térmico, y por lo tanto, fugas. Es importante señalar que, grandes grosores de pared y altos gradientes térmicos provenientes de altos flujos radiativos, con una distribución inhomogénea de energía son problemas que requieren ser analizados en diseños futuros de reactores (Ayala-Cortés et al. 2021).

4.5.1. Influencia de la concentración de sólidos

La concentración de sólidos es un parámetro crucial y decisivo en el procesamiento hidrotermal de biomasa. El interés de analizarlo recae en encontrar el máximo rendimiento a bioaceite con mínima formación de carbón, de tal manera que se pueda bombear la mezcla de producto después del PHT en un sistema continuo, sin llegar a obstruirse la tubería. Asimismo, un aumento en el contenido de agua en el lodo incrementa los costos del PHT, especialmente en la parte de separación del proceso (Xue et al. 2016). Kruse (2008) propone un límite en la concentración de sólidos bombeable de hasta 20 wt. %. Por lo tanto, en este trabajo se propuso evaluar el efecto de diferentes concentraciones de sólidos en los rendimientos de los productos hasta la concentración máxima recomendable en la literatura.

En la Fig. 4.10a) se muestra el efecto de la concentración de sólidos en el rendimiento de los productos. Las condiciones operacionales completas se encuentran en la Tabla 4.4, con la presión inicial (P_0) cargada al reactor a temperatura ambiente y la presión máxima alcanzada al final (P_f) del tiempo de residencia. Estos experimentos fueron realizados a una temperatura promedio (T_{prom}) de 259 ± 5 °C, presión inicial (P_0) de 51 bar, presión final (P_f) de 99 bar y 60 min de tiempo de residencia (τ). El mayor rendimiento de bioaceite (28 %) se obtuvo con una concentración de sólidos de 0.05 (5 wt. %), a continuación, el bioaceite disminuyó hasta 22 % cuando la concentración de sólidos fue de 10 %. No obstante, mayores concentraciones de biomasa (20 wt. %) incrementaron el rendimiento a aceite hasta 25 %. Por otro lado, los rendimientos en carbón mostraron una tendencia contrastante: concentraciones altas de sólidos promueven la formación de carbón hasta 33 %. Este incremento en el rendimiento del carbón disminuye la conversión de la biomasa, desde 83 % hasta 73 % (Tabla 4.4). En cambio, el rendimiento de gas & la fase acuosa incrementa con el porcentaje de sólidos alcanzando su máximo valor (55 %) a 10 wt. %, enseguida, decrece linealmente hasta 41 % a una concentración de 20 wt. %. Por lo tanto, de acuerdo a estos resultados, una concentración de 10 wt. % es la mejor opción por alcanzar una alta conversión de la biomasa, un poder calorífico considerable (27 MJ/kg) y la menor formación de carbón.

4.5.2. Influencia del tiempo de residencia

El tiempo de residencia determina la eficacia de la biomasa para su transformación hacia los productos (Akhtar & Amin 2011). La influencia de este parámetro fue analizado en el reactor solar para PHT a las condiciones de $T_{prom} = 257 \pm 4$ °C, $P_0 = 52$ bar, $P_f = 101$ bar y una concentración de sólidos del 10 %. Un incremento en el tiempo de residencia ligeramente mejora el rendimiento hacia aceites, de 21 % a 25 %. Sin embargo, hay un mayor impacto en la conversión de biomasa, particularmente entre $\tau = 0$ min y 30 min (Tabla 4.4). Por el contrario, la formación de carbón disminuye a medida que aumenta el tiempo de residencia

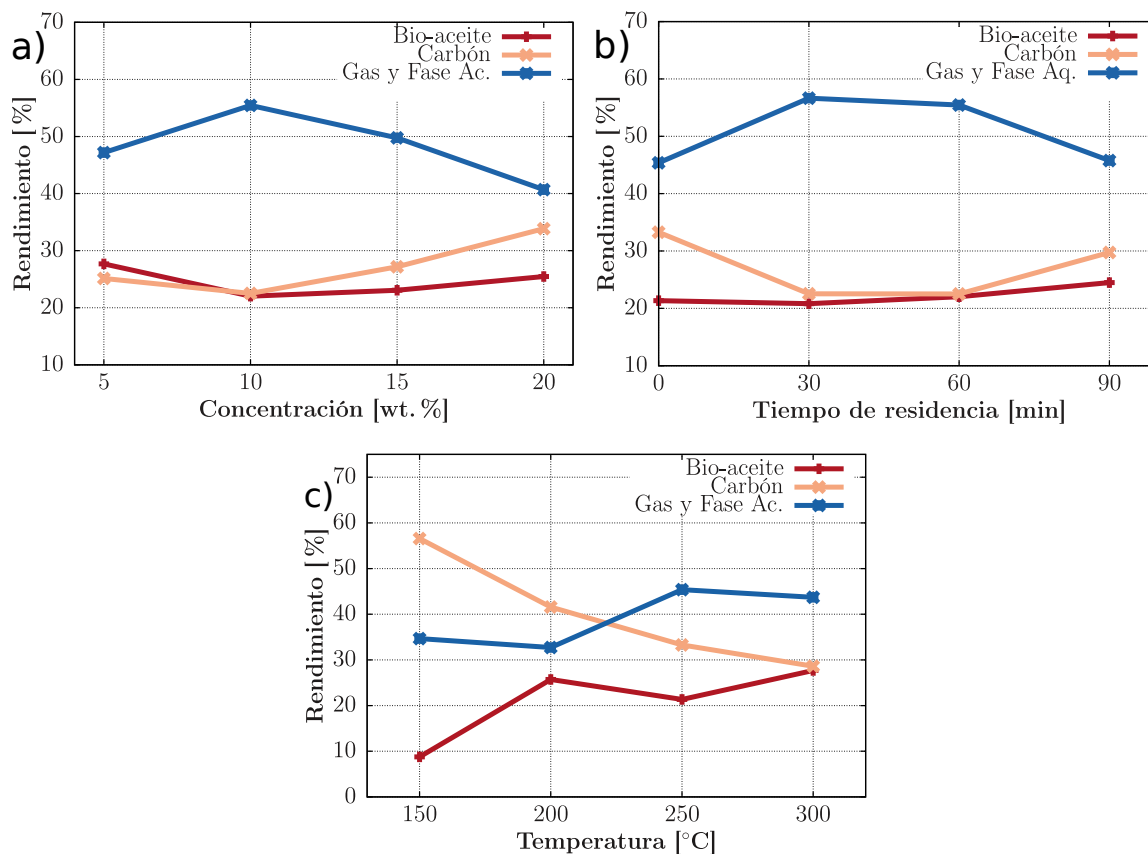


Figura 4.10: Influencia de diferentes parámetros operacionales en los rendimientos en función de a) concentración de sólidos ($T_{\text{prom}} = 259 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_0 = 51 \text{ bar}$ / $P_f = 99 \text{ bar}$, and $\tau = 60 \text{ min}$), b) tiempo de residencia ($257 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_0 = 52 \text{ bar}$ / $P_f = 101 \text{ bar}$ y una concentración de sólidos de 10 wt. %,) y c) temperatura ($P_0 = 52 \text{ bar}$, $\tau = 0 \text{ min}$ y concentración de sólidos de 10 wt. %).

de 0 a 30 min, no obstante, mayores tiempos de residencia resultan en un incremento en los rendimientos de carbón, hasta 29% a 90 min. A menores tiempos de residencia ($\tau = 0 \text{ min}$), hay una conversión de biomasa baja (70%). Es más, el análisis elemental entre la biomasa de agave y el carbón a 0 min son muy similares: teniendo el carbón y la biomasa un contenido de carbono de 45 wt. % y 50 wt. %, respectivamente (Tabla 4.1 y 4.4). Este comportamiento puede asociarse a que el residuo sólido producido a $\tau = 0 \text{ min}$ es una biomasa parcialmente degradada, por ello, tiempos de residencia mayores son requeridos para aumentar la conversión de la biomasa y formar un carbón con mayor contenido de carbono y menor de oxígeno.

El tiempo de residencia también impacta en la composición de los productos (Tabla 4.4), el bioaceite con mayor poder calorífico fue obtenido con un tiempo de residencia de 90 min (28 MJ/kg), seguido del formado a 60 min (27 MJ/kg). Los dos restantes, a 0 y 30 min, mostraron valores similares, cercanos a 24 MJ/kg. Estos valores de poderes caloríficos están directamente

Tabla 4.4: Condiciones experimentales de los diferentes experimentos de PHT y las propiedades de sus carbones y bioaceites.

Biomasa	T _{prom} (°C)	Conc. (wt. %)	τ (min)	P _o /P _f (bar)	HR (°C/min)	Carbon/Aceite					Conv. (%)
						HHV (MJ/kg)	C (%w)	H (%w)	O (%w)	ER (%)	
Agave	150	10	0	52/71	1.3	16/23	43/56	5/6	52/37	65/13	35
Agave	200	10	0	50/82	1.5	13/26	39/63	4/6	56/31	33/44	56
Agave	250	10	0	52/98	1.8	19/24	50/60	5/6	45/34	41/34	70
Agave	300	10	0	52/117	1.8	17/28	52/69	4/6	45/25	33/52	75
Agave	256	5	60	50/100	1.5	25/21	68/53	4/6	28/41	42/39	83
Agave	258	10	60	51/102	1.6	20/27	54/65	4/6	41/29	31/39	81
Agave	262	15	60	51/95	1.8	23/26	63/64	4/6	33/30	42/40	81
Agave	260	20	60	53/100	1.8	19/27	54/65	4/6	42/29	41/45	73
Agave	250	10	0	52/98	1.8	19/24	50/60	5/6	45/34	41/34	70
Agave	260	10	30	51/94	2.3	19/23	54/59	4/6	42/35	29/33	81
Agave	258	10	60	51/102	1.6	20/27	54/65	4/6	41/29	31/39	81
Agave	260	10	90	53/110	1.8	20/28	57/67	4/6	39/27	40/49	80

relacionados con la cantidad de carbono elemental, el cual fue mayor en tiempos de residencia más prolongados. Adicionalmente, la recuperación energética (ER) siguió la misma tendencia, donde los bioaceites producidos a tiempos de 90 y 60 min, mostraron mayores valores de ER, poder calorífico, así como de rendimientos. Estas diferencias de hasta 17% son mayores que las que reportan otros autores, la cual sitúan en un rango de 4-8% (Seehar et al. 2021, Xue et al. 2016, Jena et al. 2011, Anastasakis & Ross 2011).

4.5.3. Influencia de la temperatura

Una de las variables principales a analizar es la temperatura, por lo tanto, los experimentos de PHT solar fueron desarrollados a las siguientes condiciones: $\tau = 0$ min, $P_0 = 52$ bar y una concentración de sólidos del 10%. Como se muestra en la Fig. 4.10c), el incremento en la temperatura resulta en una disminución del producto sólido, de 57% hasta 29%. Por el contrario, el bioaceite y el gas & fase acuosa incrementan con la temperatura. Particularmente, el rendimiento de bioaceite aumentó de 9% a 150 °C hasta 26% a 200 °C. Cuando la temperatura se incrementó de 200 °C a 250 °C, el cambio en los rendimientos fue ligero, apenas de 5%. Sin embargo, a temperaturas mayores de 300 °C, el rendimiento a bioaceite alcanzó su máximo de 28%. Tendencias similares se han reportado en la literatura para otras biomásas lignocelulósicas (Zhang et al. 2010, Guo et al. 2015). A bajas temperaturas, la biomasa se encuentra en un proceso de descomposición, lo cual podría explicar la baja conversión de la biomasa (35%) alcanzada a 150 °C (Tabla 4.4), no obstante, un incremento en la temperatura resulta en una mayor conversión de la biomasa y en un carbón y aceite con menor cantidad de oxígeno, mayor contenido de carbono y, por lo tanto, mayor poder calorífico.

De acuerdo al contenido elemental (Tabla 4.4), se observó que en general, la temperatura incrementa el contenido de carbono en los aceites producidos de 56 hasta 69 wt. % y disminuye el de oxígeno, lo cual representa una mejora directa en el poder calorífico de hasta 23% al comparar el aceite a 150 °C con el de 300 °C, lo cual está en concordancia con lo reportado

por Xue et al. (2016).

4.5.4. Composición química del carbón y bioaceite

La recuperación energética (ER) es una estimación que ayuda a comparar diferentes experimentos en función de sus rendimientos y su poder calorífico (Tabla 4.4). De los bioaceites producidos, se puede observar que a 300 °C se ha recuperado la mitad de la energía agregada al reactor en forma de biomasa, sin considerar el calor suministrado para el proceso. De acuerdo a esto, la energía solar concentrada ayuda a mejorar el proceso, al usar una fuente de energía renovable. De acuerdo a la relación de ER, una mayor densidad en el lodo recupera más energía (45 %). El tiempo de residencia también ayuda a esta recuperación energética del bioaceite hasta 49 %.

Las Figs. 4.11a) y 4.11b) muestran de manera resumida el contenido elemental de los carbones y bioaceites producidos por HTP solar, mediante el diagrama de Van Krevelen. En estas comparaciones también se incluye la biomasa inicial con el objetivo de observar la desoxigenación de las muestras. La información de dos diferentes carbones producidos por diferentes métodos fue incluida en el diagrama de Van Krevelen para el carbón (Fig. 4.11a), uno de ellos comercial, de origen fósil (Masnadi et al. 2014) y otro, considerado un carbón ligero y de menor valor energético (Basu 2018). La Fig. 4.11a) muestra como los diferentes parámetros operacionales en el PHT, producen carbones con diferente contenido carbono y oxígeno, lo cual puede mejorar sus propiedades como combustible. La variación durante el tiempo de residencia y la temperatura produce carbones con composiciones similares. En cambio, los carbones formados con una concentración de sólidos de 5 y 15 % se parecen más a los carbones reportados por Masnadi et al. (2014). De acuerdo a los resultados en el trabajo de Mathanker et al. (2020), la desoxigenación del carbón también ocurre como consecuencia del aumento de temperatura. Al incrementar el tiempo de residencia (de 15 a 60 min) las diferencias en la relación O/C del carbón fueron cercanas a 0.25, lo cual es un comportamiento similar a los carbones del presente trabajo, al comparar el carbón del tiempo 0 min, con los de 30 min y 60 min en la Fig. 4.11a). Adicionalmente, sus carbones producidos a 300 °C, $\tau = 15\text{-}60$ min, $P_0 = 41.4$ bar y 14.3 wt. % mostraron similitud con los producidos a menor temperatura de 258 °C, 60 min, $P_0 = 50.5$ bar y concentración de 5 wt. % y 15 wt. %. Finalmente, aunque los carbones solares presentaron una mayor relación de O/C en comparación con carbón proveniente de combustibles fósiles (Masnadi et al. 2014), los carbones de 5 wt. % y 15 wt. % tienen una menor relación de O/C, hasta 0.15, en comparación con el carbón comercial, de menor valor energético reportado por Basu (2018) y Mathanker et al. (2020).

Por otro lado, la Fig. 4.11b) muestra los diferentes aceites obtenidos por PHT, se observa que el aceite a 300 °C tiene la menor relación de O/C y H/C. En relación a la concentración de sólidos, se encontró que la relación que da mayores reducciones de las relaciones O/C y H/C es a 20 wt. %, sin embargo, las diferencias con los aceites a 10 wt. % y 15 wt. % son muy ligeras, mientras que el aceite a 5 wt. % tiene la mayor relación de O/C y H/C. En cambio, un incremento en el tiempo de residencia de 0 a 30 min influye muy ligeramente en el contenido

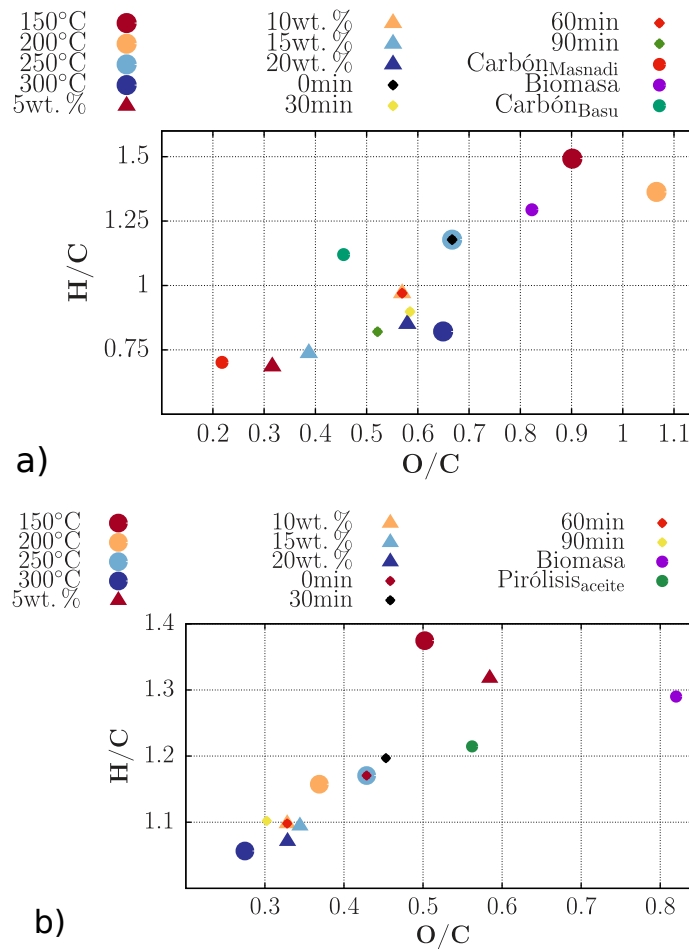


Figura 4.11: Comparación de a) los diferentes carbones y b) bioaceites mediante el diagrama de Van Krevelen. Temperatura ($P_0 = 52$ bar / $P_f = 92$ bar, $\tau = 0$ min y concentración de 10 wt. %). Concentración de sólidos (259 °C, $P_0 = 51$ bar / $P_f = 99$ bar y $\tau = 60$ min). Tiempo de residencia (257 °C, $P_0 = 52$ bar / $P_f = 101$ bar y concentración de sólidos de 10 wt. %).

elemental de los aceites. No obstante, mayores incrementos en el tiempo de residencia de 60 a 90 min reducen las relaciones de O/C y H/C. Adicionalmente, un aceite representativo proveniente del proceso de la pirólisis de madera a 500 °C (Mohan et al. 2006) se graficó en la Fig. 4.11b), y aunque estos aceites provienen de diferentes fuentes de biomasa, se observa que el aceite de pirólisis presenta un mayor contenido de oxígeno, producto de un mayor contenido de humedad.

4.6. Simulación de las fases durante el procesamiento hidrotermal y mejoramiento

Durante el procesamiento hidrotermal de biomasa se busca tener condiciones de temperatura y presión tales que permitan a la biomasa reaccionar con el agua presente en estado líquido, para ello, se considera el diagrama de fases para una sustancia pura como punto de partida. En donde se encuentran los puntos críticos de temperatura y presión, sino también la presión o temperatura de saturación, con esto se puede prever la presión mínima de operación para promover una mayor cantidad de agua en estado líquido. Con el objetivo de comprobar que durante los experimentos nos encontramos en condiciones hidrotermales, diferentes simulaciones se realizaron en el software comercial *Aspen plus* con el método termodinámico UNIQUAC-Redlich-Kwong. Como resultado, en la Fig. 4.12a) se analiza la fracción molar de la fase líquida (X_{Ar} y X_{H_2O}) y gaseosa (Y_{Ar} y Y_{H_2O}) de las especies agua (20.18 moles) y argón (0.44 moles) durante los experimentos realizados de PHT, los datos de temperatura, presión y número de moles corresponden a los experimentos variando la temperatura (150, 200, 250 y 300 °C), a un tiempo de residencia de 0 min y una presión de carga de 50 bar, las correspondientes presiones finales son 71, 82, 98 y 117 bar, respectivamente (Tabla 4.4). Se observa que la solubilidad del argón en la fase líquida tiende a cero aún con el incremento de la temperatura, en consecuencia, la mayor presencia que hay en la fase líquida corresponde al agua líquida. En la fase gaseosa se observa que a medida que aumenta la temperatura disminuye la fracción molar del Ar (línea morada) y aumenta la del agua (línea verde), esto se asocia principalmente a la evaporación parcial del agua líquida hacia vapor, no significa que se estén llevando a cabo mayormente reacciones de gasificación en lugar de licuefacción, ya que la mayor cantidad de moles de agua permanecen en estado líquido. A 300 °C se podría sugerir que al menos 2 moles del agua inicial (20.18 moles) se han gasificado, y comparados con los 0.44 moles de argón iniciales, hace que el contenido molar porcentual de argón en fase gas caiga de 100 % al 20 %.

Por otro lado, en la Fig. 4.12b) se muestra la variación de las fracciones molares de las especies de agua y argón en función de la presión inicial a temperatura ambiente (10, 30 y 50 bar) a una temperatura objetivo de 250 °C, con una presión final de 70, 100 y 133 bar, 20.18 moles de agua y 0.09, 0.27 y 0.44 moles de argón. En este caso, en la Fig. 4.12b) se busca corroborar si dadas tres diferentes presiones de carga inicial podemos ubicarnos en condiciones hidrotermales con agua en estado líquido. Nuevamente, la solubilidad del argón en la fase líquida es mínima, debido a esto el agua líquida tiene una fracción molar cercana a uno. En cambio, en la fase gaseosa se observa que la presión inicial de 10 bar, promueve ligeramente una mayor cantidad de evaporación del agua líquida, sin embargo, a medida que se aumenta la presión se reduce la proporción de agua en fase gaseosa, desde 0.6 hasta 0.5. Este comportamiento puede asociarse a que menores presiones de carga inicial a medida que aumentan la temperatura, se acercan a la curva de saturación del agua, por ello, la fase líquida está más próxima a un cambio de fase parcial del agua contenida. Sin embargo, esta tendencia disminuye a medida que se incrementa la presión inicial.

Adicionalmente, con la finalidad de comprobar si durante el proceso de mejoramiento por

HDO el solvente (0.52 moles de etanol) se encontraba en estado supercrítico otras simulaciones se realizaron variando la temperatura (250, 300, 350 y 400 °C), con una presión inicial a temperatura ambiente de 10 bar de hidrógeno (0.04 moles) y presiones finales de 66, 90, 118 y 165 bar, correspondiente a la presión final de cada experimento alcanzada a 250, 300, 350 y 400 °C (Fig. 4.12c). Se observa que en estas condiciones de temperatura y presión el comportamiento es constante para cada una de las fracciones molares en estado líquido (X_{Et} y X_{H_2}) y gaseoso (Y_{Et} y Y_{H_2}). Siendo nula la presencia de etanol e hidrógeno en estado líquido, como resultado de estar en condiciones por arriba del punto crítico del etanol (241 °C y 64 bar). Adicionalmente, en la Fig. 4.12d) se graficó el comportamiento típico durante un experimento de HDO a 400 °C con carga inicial de 10 bar (línea azul) y un blanco con etanol a la misma temperatura y presión inicial de 0 bar (línea roja). En contraste, se observa que por sí sola la presión autogenerada por la gasificación del etanol no es suficiente para alcanzar el estado supercrítico, en este escenario el blanco de etanol se gasifica completamente sin alcanzar el estado supercrítico. Mientras que al tener una presión de carga inicial esto ayuda a ubicarse en condiciones de temperatura y presión supercríticas, no obstante, al considerar la presiones parciales del hidrógeno y etanol podría ser una mezcla de etanol gaseoso soportado en una presión de hidrógeno, este comportamiento sugiere que durante los experimentos de HDO si bien la presión global del sistema se encontraba por arriba del punto crítico del etanol, se tenía etanol gaseoso soportado en la presión autogenerada del hidrógeno.

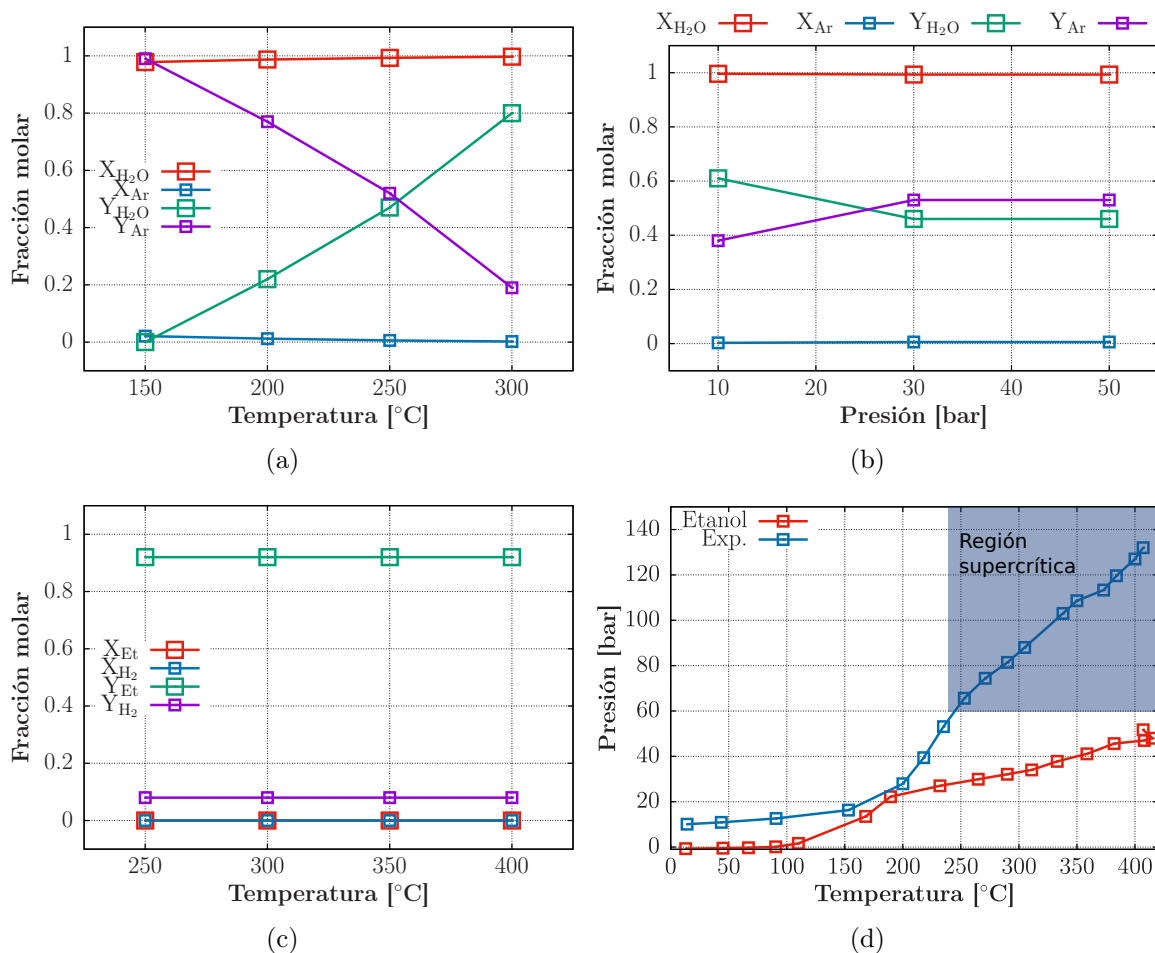


Figura 4.12: Influencia de a) la temperatura en las fracciones molares durante el PHT (150, 200, 250 y 300 °C, $P_0 = 50$ bar / $P_f = 71, 82, 98$ y 117 bar, $\tau = 0$ min, moles de agua = 20.18 y moles de argón = 0.44), b) influencia de la presión de carga inicial a temperatura ambiente en las fracciones molares en el PHT (250 °C, $P_0 = 10, 30$ y 50 bar / $P_f = 70, 100$ y 133 bar, $\tau = 60$ min, moles de agua = 20.18 y argón = 0.09, 0.27 y 0.44), c) influencia de la temperatura en el proceso de mejoramiento por hidrodesoxigenación catalítica (250, 300, 350 y 400 °C, $P_0 = 10$ bar / $P_f = 65, 89, 117$ y 164 bar, $\tau = 120$ min, moles de etanol = 0.52 e hidrógeno = 0.04) y d) Comparación de entre un experimento representativo de mejoramiento por HDO y un blanco con etanol a 400 °C.

4.7. Mejoramiento del bioaceite

El mejoramiento de aceites provenientes del procesamiento hidrotermal de biomasa se realizó tomando tres muestras de los aceites de agave y maíz. La muestra de agave denominada A-250, se produjo a condiciones de 250 °C, $\tau = 60$ min, rampa de calentamiento de 1.6 °C/min, presión de carga inicial de 51 bar y concentración de sólidos del 10 wt. % (Tabla 4.5). En cambio las otras dos muestras fueron de mazorca de maíz (M-200 y M-250), a temperaturas de 200 °C y 250 °C, $\tau = 90$ min, $P_0 = 51$ bar, rampa de 1.6 °C/min y concentración de sólidos de 20 wt. % (Tabla 4.6). Los experimentos para cada una de las muestras de aceite consistió en analizar la influencia de la temperatura en los rendimientos, composición del aceite mejorado y el grado de desoxigenación (DOD, por sus siglas en inglés). En la Tabla 4.5 se observa que todos los aceites mejorados de agave y en la Tabla 4.6 los de maíz. Los aceites mejorados de maíz presentan incremento notable en su poder calorífico, siendo las mayores mejoras en el aceite de maíz (M-200) desde 19-34 %. Por otro lado, el aceite M-250 tuvo menores mejoras en el rango de 10-16 %. En cambio el aceite de agave mostró incrementos desde 29 MJ/kg hasta 35 MJ/kg, siendo la mayor mejora en poder calorífico 20 % y la menor de 3 % (30 MJ/kg). Esto se puede atribuir a lo reportado por Furimsky (2000), el cual menciona que las altas conversiones en la hidrodeseoxigenación dependen del contenido de compuestos oxigenados, asimismo, la primera etapa de la HDO se le conoce como una etapa de estabilización de los compuestos oxigenados que tienden a polimerizarse, la cual ocurre por debajo de los 275 °C. Adicionalmente, Furimsky (1983) menciona que a bajas presiones de hidrógeno (10 bar) se requiere de una mayor temperatura para alcanzar altas conversiones (90 %).

Tabla 4.5: Características de los bioaceites iniciales y mejorados de agave.

Aceite	T_{prom} (°C)	P_0/P_f (bar)	τ (min)	HR (°C/min)	HHV(MJ/kg)	C(%w)	H(%w)	O(%w)
Agave-250	Original	51/102	60	1.6	29	68	7	24
Agave-250	250	10/65	120	6.8	30	69	7	24
Agave-250	300	10/89	120	4.2	34	75	8	16
Agave-250	350	10/117	120	5.4	35	76	9	15
Agave-250	400	10/164	120	2.7	35	77	9	14

En la Fig. 4.13a) b) y c) se muestra el efecto de la temperatura en los aceites de bagazo de agave (A-250) y mazorca de maíz (M-200 y M-250), adicionalmente, el grado de desoxigenación (DOD) del aceite mejorado a cada temperatura. En las tres Figs. 4.13a), b) y c) se observa que el mayor rendimiento de aceite mejorado se encuentra a 250 °C. No obstante, esos tres aceites de agave y maíz presentan un menor porcentaje de desoxigenación. Lo que hace que su poder calorífico sea el menor de todo el intervalo de temperatura analizado. Los menores rendimientos de aceites mejorados (29 %) fueron para el aceite de maíz (M-200) a temperaturas de 350 y 400 °C (Fig. 4.13a), en cambio, mostró los contenidos más altos de formación de carbón o coque, cercanos al 70 %. Mientras que en la Fig. 4.13b) el incremento de la temperatura no redujo tanto los rendimientos hacia aceites, siendo 92 % a 250 °C y

Tabla 4.6: Características de los bioaceites iniciales y mejorados de maíz.

Aceite	T _{prom} (°C)	P ₀ /P _f (bar)	τ (min)	HR (°C/min)	HHV(MJ/kg)	C(%w)	H(%w)	O(%w)
Maíz-200	Original	51/63	90	1.6	26	61	6	31
Maíz-250	Original	52/99	90	1.7	30	69	7	22
Maíz-200	250	10/66	120	6.8	31	68	8	22
Maíz-200	300	10/87	120	3.7	34	73	9	16
Maíz-200	350	10/119	120	2.7	35	75	9	14
Maíz-200	400	10/171	120	2.6	34	72	9	18
Maíz-250	250	10/63	120	7.2	33	71	8	19
Maíz-250	300	10/89	120	3.5	35	76	8	14
Maíz-250	350	10/111	120	2.9	33	72	9	18
Maíz-250	400	10/167	120	3.4	34	72	9	18

70 % a mayores temperaturas (350-400 °C) para la muestra de maíz M-250, asimismo, la formación de carbón también fue menor en esta muestra, alcanzando valores máximos de 30 %. Su desoxigenación se mostró oscilante, alcanzado su mayor grado de 54 % a los 300 °C. La variación tan marcada que hay entre las Figs. 4.13a) y b) en cuanto a rendimientos y grado de desoxigenación puede estar relacionada con que, el procesamiento hidrotermal de la mazorca de maíz se realizó a bajas temperaturas 200-250 °C, donde las reacciones dominantes son de hidrólisis, afectando la composición entre ambas por el periodo de residencia de 90 min. Adicionalmente, se ha encontrado que compuestos oxigenados inestables, como grupos fenólicos, aldehídos, cetonas y ácidos están envueltos en reacciones de descomposición, repolimerización y condensación durante el tratamiento de hidrodeseoxigenación, promoviendo la formación de carbón y coque (Valle et al. 2019), lo cual podría sugerir una mayor presencia de estos compuestos en la muestra M-200, donde el residuo sólido alcanzó valores de hasta el 70 %, seguido de la muestra de agave (A-250) con cerca de 40 % y finalmente la muestra de maíz M-250 con la menor presencia de carbón de hasta 30 %. Esta última diferencia de 10 % en el residuo sólido de las muestras M-250 y A-250 se puede relacionar al tiempo de residencia que es mayor (90 min) en el maíz, comparada con el agave (60 min), reduciendo con tiempos de residencia prolongados la formación de estos compuestos oxigenados inestables. Finalmente en la Fig. 4.13c) hubo un comportamiento similar en los rendimientos de los aceites mejorados y carbones comparando las muestras M-250 y A-250, con rendimientos cercanos a 70 % y 60 % en el aceite mejorado, respectivamente. Esta semejanza puede estar relacionada a que si bien son diferentes biomásas, ambas tienen un tratamiento de PHT que sólo difiere en el tiempo de residencia (90 y 60 min) y en el porcentaje de sólidos (20 y 10 %). De acuerdo a su contenido elemental y poder calorífico, el aceite mejorado M-200 a 300 °C mostró mayores rendimientos y un poder calorífico muy similar a temperaturas superiores (Tabla 4.6). En concordancia, el aceite mejorado M-250 a 300 °C mostró el mejor poder calorífico en todos los rangos de temperatura. Por último, los aceites de agave (A-250) a temperaturas de 300, 350 y 400 °C son muy similares en rendimientos y poder calorífico (Tabla 4.5).

Otra manera de comparar los diferentes aceites mejorados en cuanto a su contenido elemental de carbono, hidrógeno y oxígeno es con el diagrama de Van Krevelen (Fig. 4.13d), en donde se muestra la variación de la relación O/C y H/C en los aceites mejorados a diferentes

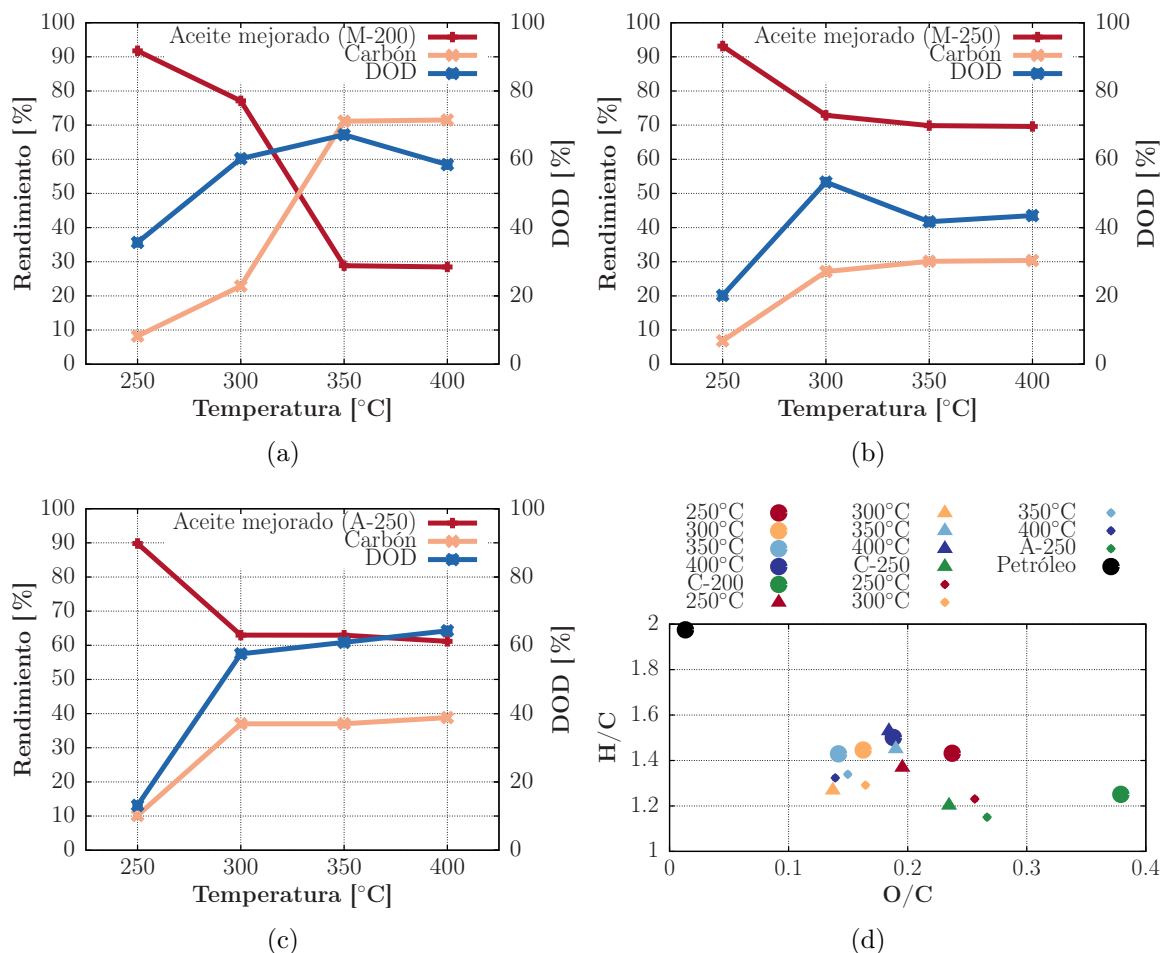


Figura 4.13: Influencia de la temperatura en los rendimientos y el grado de desoxigenación para los aceites de a) Mazorca de maíz producido a 200 °C (M-200), b) Mazorca de maíz a 250 °C (M-250), c) Bagazo de agave producido a 250 °C (A-250) y d) Diagrama Van Krevelen de los aceites originales y mejorados de mazorca y agave.

temperaturas y respecto los aceites iniciales. La muestra de aceite con una reducción de O/C más significativa es la muestra de maíz M-200, se observa que hay una diferencia cercana 0.1 de O/C, enseguida, el aceite mejorado a 250 °C, y los siguientes puntos muy cercanos entre ellos, no obstante, la muestra que presenta la mayor reducción de O/C de la muestra M-200 es a 350 °C. En cambio, el aceite inicial de maíz M-250 presenta una reducción menor con su primer aceite mejorado a 250 °C, cercana a 0.04 O/C, el siguiente aceite de M-250 a 300 °C muestra la mayor reducción de O/C, con una relación cercana a 0.14, a mayores temperaturas los aceites mejorados tienden a hidrogenarse hasta una relación H/C de 1.5. Finalmente, el aceite mejorado de agave a 250 °C no revela una gran reducción en su relación O/C, la cual se observa también en su nivel de desoxigenación cercano a 10%. A temperaturas mayores la reducción del cociente O/C se hace más notoria y disminuye su contenido de

oxígeno conforme aumenta la temperatura.

4.8. Discusión de resultados

Los resultados expuestos de PHT pueden analizarse en los contextos de los procesos de conversión termoquímica de biomasa, es decir, compararse con los obtenidos por los procesos de pirólisis y PHT en cuestión de su contenido elemental. Aunque no existe en la literatura especializada, reportes sobre PHT de bagazo de agave, en la Tabla 4.7 se muestra una comparación de diferentes biomasa y aceites obtenidos por pirólisis, y en la Tabla 4.8 otros trabajos a condiciones similares de operación de procesamiento hidrotermal pero con calentamiento conveccional. En la Tabla 4.7 se observa que los aceites obtenidos por pirólisis tienen mayores rendimientos pero menor poder calorífico, debido a su alto contenido de oxígeno. En cambio, diferentes autores han reportado aceites producidos por PHT con rendimientos y contenido elemental similar a los reportados en el presente trabajo (Tabla 4.8) a partir de una gran variedad de biomasa. Asimismo, aunque podría sugerirse que los productos por PHT solar tienen características similares a aquellos formados por PHT con calentamiento convencional, aún se requeriría hacer un análisis más detallado en un sistema de PHT convencional para poder hacer una comparación más rigurosa. Sin embargo, los resultados de la Tabla 4.8 indican que el sistema solar desarrollado en este trabajo de tesis permite obtener rendimientos a crudo muy similares a sistemas convencionales.

Tabla 4.7: Rendimientos y características de diferentes bioaceites de pirólisis.

Biomasa	Humedad (wt %)	τ (s)	T_{prom} ($^{\circ}C$)	Y_{Oil} (%w)	HHV_{Oil} (MJ/kg)
Willow Fahmi et al. (2008)	17	1	507	53	18
Switch grass Fahmi et al. (2008)	25	1	500	51	16
Straw Fahmi et al. (2008)	47	1	509	25	14
Reed canary grass Fahmi et al. (2008)	23	1	502	47	17
Dactylis glomerata Fahmi et al. (2008)	44	1	500	31	18
Festuca arundinacea Fahmi et al. (2008)	34	1	510	31	17
Lolium perenne Fahmi et al. (2008)	48	1	503	29	16

La Tabla 4.9 muestra dos de los bioaceites mejorados por hidroxigenación catalítica, aceite de maíz (M-250) y agave (A-250) a $300^{\circ}C$ con otros bioaceites mejorados por HDO en presencia de solventes encontrados en la literatura. Estos aceites reportados tienen condiciones similares de proceso, especialmente la temperatura. Se observa que términos de rendimientos el trabajo de Dang et al. (2013) reporta rendimientos a aceite muy altos en comparación con los demás trabajos, esto se debe a la manera de cuantificar los mismos, en su trabajo considera el rendimiento a aceite como el cociente entre el aceite libre de solventes sobre la cantidad de aceite inicial y solvente utilizado. Mientras que otros trabajos como los de Wang et al. (2019) y Xu et al. (2014) consideran el rendimiento a aceite mejorado como el aceite mejorado sobre el aceite inicial. De acuerdo a esto, los rendimientos obtenidos provenientes de aceites de agave y maíz se encuentran en el rango de estos últimos dos

Conclusiones y Recomendaciones

El procesamiento hidrotermal solar de biomasa fue realizado en un prototipo de reactor solar para la producción de bioaceites y carbón de *agave angustifolia* y mazorca de maíz. La operación del reactor con energía solar concentrada mostró que el método de calentamiento directo produce grandes gradientes térmicos, los cuales limitan la operación del reactor. Por otro lado, los mayores rendimientos de aceite (28 %) se obtuvieron a una temperatura de 300 °C, con un tiempo de residencia cero a la temperatura objetivo, concentración de sólidos de 10 wt. % y una recuperación energética del 52 %. Con esto se observa que el bagazo de agave tiene potencial como fuente para la producción de bioaceite. Sin embargo, aún existen desafíos a resolver para mejorar el procesamiento hidrotermal solar, estos retos principalmente se asocian al mejoramiento de la tasa de calentamiento, la distribución no uniforme de temperatura en el reactor y la transición hacia un proceso continuo.

El proceso de mejoramiento por hidrodesoxigenación catalítica con etanol como solvente de los aceites de bagazo de agave y mazorca de maíz mostró los mejores rendimientos hacia el aceite mejorado (63 % y 73 %) a 300 °C, así como incrementos en su poder calorífico, desde 29 y 30 MJ/kg hasta 34 y 35 MJ/kg, respectivamente. Esto corresponde mejoras del cercanas al 17 % para ambos aceites. Adicionalmente, al comparar los rendimientos y características de los aceites de agave y maíz del procesamiento hidrotermal, y del proceso de HDO con otros aceites provenientes de procesos con calentamiento conveccional, se encontró que tienen similitudes con algunos experimentos o se encuentran en el rango de los valores reportados. Por otra parte, como trabajo futuro se propondría el uso de un reactor hidrotermal convencional para hacer un estudio comparativo y dilucidar si un reactor solar puede formar combustibles con los mismas características físicas y químicas que uno con calentamiento convencional. Asimismo, un análisis de producibilidad más fino con un mayor número de experimentos, con esto se podría evaluar qué tanto influyen las variaciones del recurso solar en los rendimientos y cuánto en sus propiedades químicas. Finalmente, el uso de un reactor más ligero con un menor grosor de pared, podría ayudar a incrementar la tasa de calentamiento para hacer el proceso más rápido, y reducir los gradientes térmicos en el reactor, los cuales son críticos para evaluar temperaturas más allá de 300 °C por periodos mayores de tiempo. Como trabajo a futuro en el mejoramiento de aceites por HDO haría falta un análisis más detallado sobre tiempos de residencia, relación solvente/aceite, en cuanto a la parte de catálisis diferentes catalizadores deberían ser provados, así como contenidos mayores de carburo de molibdeno en el mismo. Finalmente, estudiar el residuo sólido con el propósito de evaluar

la desactivación del catalizador ocasionada por la formación de coque.

Apéndice A

Selección de la presión de carga inicial

Existen dos maneras de pronosticar las posibles presiones a alcanzar por calentamiento durante el procesamiento hidrotermal de biomasa. En la Fig. A.1 se muestra una simulación realizada con el programa *Aspen Plus* dadas unas condiciones iniciales estándar de temperatura y presión (25 °C y 1 bar) hasta diferentes temperaturas. Estas simulaciones se realizaron en una estancia de investigación en la Universidad Iberoamericana de la Ciudad de México. En dicho programa se utilizó el modelo termodinámico Uniquac-RK (Universal quasichemical-Redlich Kwong), recomendado para soluciones polares (altamente no ideales), donde la idealidad procede fundamentalmente de interacciones moleculares, por ello, se modelan métodos para determinar el coeficiente de actividad, otra de las ventajas es su predicción de mezclas no ideales y en dos fases. En la Fig. A.1, se muestran las presiones de operación que se podrían alcanzar dada una presión inicial de carga en el gas para un mol de argón. Este estudio preliminar permitió modelar cómo se comportaría un sistema cuando se somete a una presión dada y a diferentes temperaturas, siendo la presión alcanzada con la temperatura solamente la autogenerada por el calentamiento y expansión del gas.

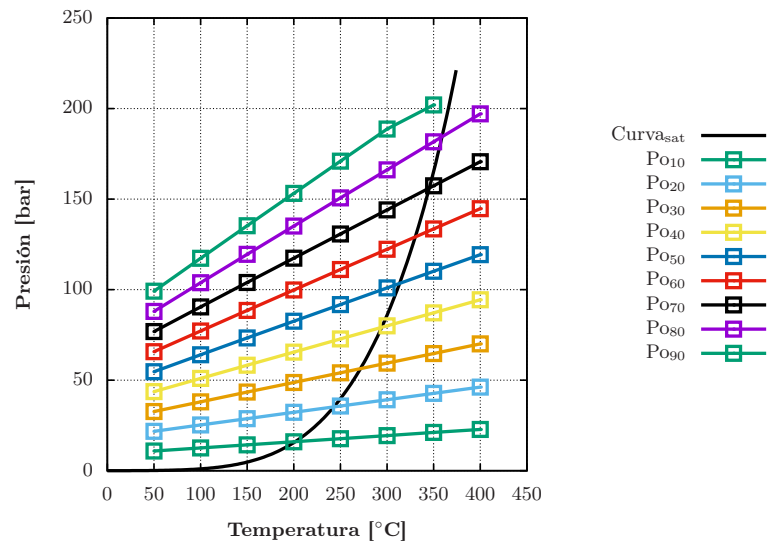


Figura A.1: Estimación de presiones operacionales para una atmósfera de argón a diferentes presiones iniciales en *Aspen Plus*.

Apéndice B

Procesamiento hidrotermal

Previo a los experimentos de procesamiento hidrotermal el reactor se cerraba y se cargaba presión de argón al interior del mismo, cercana a 50 bar para detectar posibles fugas antes de la experimentación, así como diluir la mayor cantidad de oxígeno dentro del reactor, este paso de cargar y descargar el reactor se repetía tres veces, en la cuarta se dejaba el reactor a la presión inicial del experimento (50 bar).

En el procesamiento hidrotermal se genera una mezcla diversos productos, como carbón, aceite y la fase acuosa. Con el objetivo de ayudar a su separación se utilizan diferentes solventes, en los experimentos de licuefacción hidrotermal e hidrodeshidrogenación catalítica el solvente usado para la separación del aceite fue el mismo, acetona.

Después de realizar la licuefacción hidrotermal y enfriado el reactor, los gases se ventearon y depositaba el lodo en frascos de vidrio previamente pesados, esta primera recuperación se realizó sin añadir ningún solvente adicional al reactor, debido a que por el tamaño del mismo reactor era muy complicado moverlo para hacerle lavados con acetona. Sin embargo, en reactores de menor tamaño es recomendable utilizar una piceta cargada con el solvente y una espátula para lavar el interior del reactor, hasta que el solvente salga casi transparente. Enseguida, el producto de los frascos era vaciado en un embudo Büchner con filtros de celulosa. El líquido filtrado se almacenaba y denominaba como fase acuosa. El sólido residual correspondía a la mezcla de carbón impregnado de aceite, dicha mezcla era colocada en dedales de celulosa y dentro de un equipo de separación Soxhlet, montados un matraz tipo bola con acetona, el compartimiento Soxhlet y arriba de este un aditamento para refrigeración, la temperatura del sistema de refrigeración se fijó a 5 °C. Este arreglo se colocaba sobre una parrilla en un baño de glicerina y calentaba a 250 °C.

Finalmente, el residuo sólido remanente en el dedal (carbón) era secado en una mufla a 100 °C hasta peso constante. Mientras que la mezcla de acetona con aceite era secada a 60 °C hasta peso constante.

Hidredesoxigenación catalítica

Previo a los experimentos de hidredesoxigenación catalítica, la mezcla pesada de aceite y etanol se colocaba en un sonicador para su mezcla homogénea, aproximadamente por 10 min. Dicha mezcla se vertía en el reactor y se adicionaba el catalizador. Se colocaba la tapa del reactor y cerraba con un torquímetro axisimétricamente. Enseguida, el reactor se cargaba a 50 bar de nitrógeno para observar posibles fugas, si la temperatura se mantenía constante y la presión no se reducía a más de 0.5 bar en 10 min, se consideraba que no había presencia de fugas. La presión de nitrógeno se liberaba y cargaba tres veces con hidrógeno para remover trazas de cualquier otro gas. Durante la cuarta carga de hidrógeno, la presión se dejaba lo más cercana a 10 bar e iniciaba el experimento con agitación y calentamiento. Al terminar el experimento, se retiraba la chaqueta de calentamiento y se colocaba un vaso con agua y hielo para reducir drásticamente la temperatura y presión del sistema. Por debajo de 50 °C, se abría el reactor y se tomaba una muestra del gas formado. Una vez despresurizado el reactor hasta presión atmosférica, se llevaba a un matraz Büchner y filtraba su contenido. El lavado del reactor, agitador, anillo y producto se hacía con una cantidad aproximadamente igual de acetona para cada experimento (2 L). Cada una de estas partes era enjuagada con acetona en el embudo hasta que el solvente saliera transparente. El líquido filtrado constaba de una mezcla de etanol, acetona y aceite mejorado era colocado en un rotavapor y evaporado en aproximadamente en 90 min. Cuando el residuo aceitoso era mínimo se colocaba en un tubo Falcón, dentro del tubo se colocaba una aguja que le inyectaba nitrógeno para finalmente, llevarlo hasta peso constante. Mientras que el residuo sólido que quedaba en el filtro, correspondiente al carbón formado y catalizador se llevaban a una mufla a peso constante a 100 °C.

Referencias

- Ahmadi, S., Reyhanitash, E., Yuan, Z., Rohani, S. & Xu, C. C. (2017), ‘Upgrading of fast pyrolysis oil via catalytic hydrodeoxygenation: Effects of type of solvents’, *Renewable Energy* **114**, 376–382.
- Akhtar, J. & Amin, N. A. S. (2011), ‘A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15**(3), 1615–1624.
- Almond, H., Tonnellier, X., Sansom, C., Pearce, M. & Sengar, N. (2019), The design and modification of a parabolic trough system for the hydrothermal liquefaction of waste, *in* ‘AIP Conference Proceedings’, Vol. 2126, AIP Publishing, p. 120001.
- Alshammari, Y. M. & Hellgardt, K. (2017), ‘Cfd analysis of hydrothermal conversion of heavy oil in continuous flow reactor’, *Chemical Engineering Research and Design* **117**, 250–264.
- Anastasakis, K., Biller, P., Madsen, R. B., Glasius, M. & Johannsen, I. (2018), ‘Continuous hydrothermal liquefaction of biomass in a novel pilot plant with heat recovery and hydraulic oscillation’, *Energies* **11**(10), 2695.
- Anastasakis, K. & Ross, A. (2011), ‘Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria saccharina*: effect of reaction conditions on product distribution and composition’, *Bioresource technology* **102**(7), 4876–4883.
- Andrade, M., Parra, J. B., Haro, M., Mestre, A. S., Carvalho, A. P. & Ania, C. O. (2012), ‘Characterization of the different fractions obtained from the pyrolysis of rope industry waste’, *Journal of analytical and applied pyrolysis* **95**, 31–37.
- Antal, M. J. & Grønli, M. (2003), ‘The art, science, and technology of charcoal production’, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**(8), 1619–1640.
- Arcelus-Arillaga, P. M. (2014), Heavy oil upgrading through oxidative cracking in near-critical and supercritical water, PhD thesis, Imperial College London.
- Arun, J., Gopinath, K. P., SundarRajan, P., Shyam, S., Mayuri, N., Sivaramakrishnan, R. & Pugazhendhi, A. (2021), ‘Upgradation of nostoc punctiforme under subcritical conditions

- into liquid hydrocarbons (bio-oil) via hydro-deoxygenation: Optimization and engine tests', *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9**(4), 105230.
- Ayala-Cortés, A. (2018), 'Produccion de carbón a partir de agave mediante pirólisis solar'.
- Ayala-Cortés, A., Arcelus-Arrillaga, P., Millan, M., Arancibia-Bulnes, C. A., Valadés-Pelayo, P. J. & Villafán-Vidales, H. I. (2021), 'Solar integrated hydrothermal processes: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **139**, 110575.
- Ayala-Cortés, A., Lobato-Peralta, D. R., Arreola-Ramos, C. E., Martínez-Casillas, D. C., Pacheco-Catalán, D. E., Cuentas-Gallegos, A. K., Arancibia-Bulnes, C. A. & Villafán-Vidales, H. I. (2019), 'Exploring the influence of solar pyrolysis operation parameters on characteristics of carbon materials', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **140**, 290–298.
- Barreiro, D. L., Beck, M., Hornung, U., Ronsse, F., Kruse, A. & Prins, W. (2015), 'Suitability of hydrothermal liquefaction as a conversion route to produce biofuels from macroalgae', *Algal research* **11**, 234–241.
- Basu, P. (2018), *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*, Academic press.
- Beal, C. M., Gerber, L. N., Sills, D. L., Huntley, M. E., Machesky, S. C., Walsh, M. J., Tester, J. W., Archibald, I., Granados, J. & Greene, C. H. (2015), 'Algal biofuel production for fuels and feed in a 100-ha facility: A comprehensive techno-economic analysis and life cycle assessment', *Algal Research* **10**, 266–279.
- Biller, P. & Ross, A. (2011), 'Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content', *Bioresource technology* **102**(1), 215–225.
- Biller, P. & Ross, A. B. (2012), 'Hydrothermal processing of algal biomass for the production of biofuels and chemicals', *Biofuels* **3**(5), 603–623.
- Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S. W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R. & Bridgwater, A. V. (2017), 'Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass', *Renewable and sustainable energy reviews* **76**, 309–322.
- Calise, F., D'Accadia, M. D., Santarelli, M., Lanzini, A. & Ferrero, D. (2019), *Solar hydrogen production: processes, systems and technologies*, Academic Press.
- Channiwala, S. & Parikh, P. (2002), 'A unified correlation for estimating hhv of solid, liquid and gaseous fuels', *Fuel* **81**(8), 1051–1063.
- Chávez-Guerrero, L. & Hinojosa, M. (2010), 'Bagasse from the mezcal industry as an alternative renewable energy produced in arid lands', *Fuel* **89**(12), 4049–4052.
-

- Chen, J., Lu, Y., Guo, L., Zhang, X. & Xiao, P. (2010), 'Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water using concentrated solar energy: System development and proof of concept', *International journal of hydrogen Energy* **35**(13), 7134–7141.
- Chen, J., Xu, W., Zuo, H., Wu, X., Jiaqiang, E., Wang, T., Zhang, F. & Lu, N. (2019), 'System development and environmental performance analysis of a solar-driven supercritical water gasification pilot plant for hydrogen production using life cycle assessment approach', *Energy conversion and management* **184**, 60–73.
- Chen, W., Luo, Z., Yu, C., Li, G., Yang, Y. & Zhang, H. (2014), 'Upgrading of bio-oil in supercritical ethanol: Catalysts screening, solvent recovery and catalyst stability study', *The Journal of Supercritical Fluids* **95**, 387–393.
- Cheng, S., Wei, L., Julson, J., Muthukumarappan, K., Kharel, P. R., Cao, Y., Boakye, E., Raynie, D. & Gu, Z. (2017), 'Hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil using zinc metal with zero valency', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **74**, 146–153.
- Cheng, S., Wei, L., Julson, J. & Rabnawaz, M. (2017), 'Upgrading pyrolysis bio-oil through hydrodeoxygenation (hdo) using non-sulfided fe-co/sio₂ catalyst', *Energy conversion and management* **150**, 331–342.
- Cherian, B. M., Leão, A. L., De Souza, S. F., Thomas, S., Pothan, L. A. & Kottaisamy, M. (2010), 'Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion', *Carbohydrate polymers* **81**(3), 720–725.
- Choi, J.-S., Bugli, G. & Djéga-Mariadassou, G. (2000), 'Influence of the degree of carburization on the density of sites and hydrogenating activity of molybdenum carbides', *Journal of catalysis* **193**(2), 238–247.
- Dang, Q., Luo, Z., Zhang, J., Wang, J., Chen, W. & Yang, Y. (2013), 'Experimental study on bio-oil upgrading over pt/so₄²⁻/zro₂/sba-15 catalyst in supercritical ethanol', *Fuel* **103**, 683–692.
- de Caprariis, B., Bavasso, I., Bracciale, M. P., Damizia, M., De Filippis, P. & Scarsella, M. (2019), 'Enhanced bio-crude yield and quality by reductive hydrothermal liquefaction of oak wood biomass: Effect of iron addition', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **139**, 123–130.
- de Caprariis, B., De Filippis, P., Petruccio, A. & Scarsella, M. (2017), 'Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production', *Fuel* **208**, 618–625.
- Demirbaş, A. (2000), 'Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass', *Energy conversion and management* **41**(6), 633–646.
-

- Demirbas, M. F. (2009), 'Biorefineries for biofuel upgrading: a critical review', *Applied Energy* **86**, S151–S161.
- DiLeo, G. J., Neff, M. E., Kim, S. & Savage, P. E. (2008), 'Supercritical water gasification of phenol and glycine as models for plant and protein biomass', *Energy & Fuels* **22**(2), 871–877.
- DiLeo, G. J., Neff, M. E. & Savage, P. E. (2007), 'Gasification of guaiacol and phenol in supercritical water', *Energy & Fuels* **21**(4), 2340–2345.
- Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Donnison, I., Yates, N. & Jones, J. (2008), 'The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability', *Fuel* **87**(7), 1230–1240.
- Furimsky, E. (1983), 'Chemistry of catalytic hydrodeoxygenation', *Catalysis reviews science and engineering* **25**(3), 421–458.
- Furimsky, E. (2000), 'Catalytic hydrodeoxygenation', *Applied Catalysis A: General* **199**(2), 147–190.
- Giaconia, A., Caputo, G., Ienna, A., Mazzei, D., Schiavo, B., Scialdone, O. & Galia, A. (2017), 'Biorefinery process for hydrothermal liquefaction of microalgae powered by a concentrating solar plant: A conceptual study', *Applied energy* **208**, 1139–1149.
- Graca, I., Lopes, J. M., Cerqueira, H. S. & Ribeiro, M. F. (2013), 'Bio-oils upgrading for second generation biofuels', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**(1), 275–287.
- Guo, Y., Yeh, T., Song, W., Xu, D. & Wang, S. (2015), 'A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae', *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **48**, 776–790.
- Hartman, B. E. & Hatcher, P. G. (2015), 'Hydrothermal liquefaction of isolated cuticle of agave americana and capsicum annuum: Chemical characterization of petroleum-like products', *Fuel* **156**, 225–233.
- Hemmes, K., De Groot, A. & Den Uil, H. (2003), Bio-h₂. application potential of biomass related hydrogen production technologies to the dutch energy infrastructure of 2020-2050, Technical report, Energy research Centre of the Netherlands ECN.
- Hongzhang, C. & Liying, L. (2007), 'Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction', *Bioresource technology* **98**(3), 666–676.
- Houston, J., Laramore, G. & Park, R. L. (1974), 'Surface electronic properties of tungsten, tungsten carbide, and platinum', *Science* **185**(4147), 258–260.
- Ischia, G., Orlandi, M., Fendrich, M. A., Bettonte, M., Merzari, F., Miotello, A. & Fiori, L. (2020), 'Realization of a solar hydrothermal carbonization reactor: A zero-energy technology for waste biomass valorization', *Journal of environmental management* **259**, 110067.
-

- Jena, U., Das, K. & Kastner, J. (2011), ‘Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from spirulina platensis’, *Bioresource technology* **102**(10), 6221–6229.
- Jenkins, B., Baxter, L., Miles Jr, T. & Miles, T. (1998), ‘Combustion properties of biomass’, *Fuel processing technology* **54**(1-3), 17–46.
- Jin, F. & Enomoto, H. (2009), ‘Hydrothermal conversion of biomass into value-added products: technology that mimics nature’, *BioResources* **4**(2), 704–713.
- Jin, W., Pastor-Pérez, L., Yu, J., Odriozola, J. A., Gu, S. & Reina, T. (2020), ‘Cost-effective routes for catalytic biomass upgrading’, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **23**, 1–9.
- Kalogirou, S. A. (2013), *Solar energy engineering: processes and systems*, Academic Press.
- Kan, T., Strezov, V. et al. (2014), Hydrothermal processing of biomass, in ‘Biomass Processing Technologies’, CRC Press, pp. 168–189.
- Kruse, A. (2008), ‘Supercritical water gasification’, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy* **2**(5), 415–437.
- Lédé, J. (1999), ‘Solar thermochemical conversion of biomass’, *Solar Energy* **65**(1), 3–13.
- Lee, H., Kim, H., Yu, M. J., Ko, C. H., Jeon, J.-K., Jae, J., Park, S. H., Jung, S.-C. & Park, Y.-K. (2016), ‘Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over pt/hy catalyst’, *Scientific reports* **6**(1), 1–8.
- Lee, H., Kim, Y.-M., Lee, I.-G., Jeon, J.-K., Jung, S.-C., Chung, J. D., Choi, W. G. & Park, Y.-K. (2016), ‘Recent advances in the catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil’, *Korean Journal of Chemical Engineering* **33**(12), 3299–3315.
- Li, J., Henriksson, G. & Gellerstedt, G. (2007), ‘Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion’, *Bioresource technology* **98**(16), 3061–3068.
- Li, J., Zhang, Q., Bao, Y., Zhu, J., Chen, L. & Bu, Y. (2019), ‘An equivalent structural stress-based fatigue evaluation framework for rib-to-deck welded joints in orthotropic steel deck’, *Engineering Structures* **196**, 109304.
- Liao, B. & Guo, L. (2015), ‘Concentrating solar thermochemical hydrogen production by biomass gasification in supercritical water’, *Energy Procedia* **69**, 444–450.
- Liao, B., Guo, L., Lu, Y. & Zhang, X. (2013), ‘Solar receiver/reactor for hydrogen production with biomass gasification in supercritical water’, *International journal of hydrogen energy* **38**(29), 13038–13044.
-

- Lu, Y., Zhao, L. & Guo, L. (2011), ‘Technical and economic evaluation of solar hydrogen production by supercritical water gasification of biomass in china’, *International journal of hydrogen energy* **36**(22), 14349–14359.
- Masnadi, M. S., Habibi, R., Kopyscinski, J., Hill, J. M., Bi, X., Lim, C. J., Ellis, N. & Grace, J. R. (2014), ‘Fuel characterization and co-pyrolysis kinetics of biomass and fossil fuels’, *Fuel* **117**, 1204–1214.
- Mathanker, A., Pudasainee, D., Kumar, A. & Gupta, R. (2020), ‘Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce biofuels: Parametric study and products characterization’, *Fuel* **271**, 117534.
- Mohan, D., Pittman Jr, C. U. & Steele, P. H. (2006), ‘Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review’, *Energy & fuels* **20**(3), 848–889.
- Mok, W. S.-L. & Antal Jr, M. J. (1983), ‘Effects of pressure on biomass pyrolysis. ii. heats of reaction of cellulose pyrolysis’, *Thermochimica Acta* **68**(2-3), 165–186.
- Mokhtar, M. M., Meyers, S. A., Rubalcaba, I., Chiesa, M. & Armstrong, P. R. (2012), ‘A model for improved solar irradiation measurement at low flux’, *Solar Energy* **86**(3), 837–844.
- Ni, M., Leung, D. Y., Leung, M. K. & Sumathy, K. (2006), ‘An overview of hydrogen production from biomass’, *Fuel processing technology* **87**(5), 461–472.
- Ochoa, E., Torres, D., Moreira, R., Pinilla, J. & Suelves, I. (2018), ‘Carbon nanofiber supported mo₂c catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: The importance of the carburization process’, *Applied catalysis B: environmental* **239**, 463–474.
- Okumura, Y., Hanaoka, T. & Sakanishi, K. (2009), ‘Effect of pyrolysis conditions on gasification reactivity of woody biomass-derived char’, *Proceedings of the combustion institute* **32**(2), 2013–2020.
- Patil, V., Tran, K.-Q. & Giselrød, H. R. (2008), ‘Towards sustainable production of biofuels from microalgae’, *International journal of molecular sciences* **9**(7), 1188–1195.
- Pavlovic, I., Knez, Z. & Skerget, M. (2013), ‘Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub-and supercritical water: a review of fundamentals, mechanisms, and state of research’, *Journal of agricultural and food chemistry* **61**(34), 8003–8025.
- Pearce, M., Shemfe, M. & Sansom, C. (2016), ‘Techno-economic analysis of solar integrated hydrothermal liquefaction of microalgae’, *Applied energy* **166**, 19–26.
- Pearce, M., Tonnellier, X., Sengar, N. & Sansom, C. (2019), Fuel from hydrothermal liquefaction of waste in solar parabolic troughs, in ‘AIP Conference Proceedings’, Vol. 2126, AIP Publishing, p. 180015.
-

- Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal Jr, M. J. & Tester, J. W. (2008), ‘Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies’, *Energy & Environmental Science* **1**(1), 32–65.
- Pinilla, J., Utrilla, R., Lázaro, M., Suelves, I., Moliner, R. & Palacios, J. (2009), ‘A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers’, *International Journal of Hydrogen Energy* **34**(19), 8016–8022.
- Rahbari, A., Shirazi, A., Venkataraman, M. B. & Pye, J. (2019), ‘A solar fuel plant via supercritical water gasification integrated with fischer–tropsch synthesis: Steady-state modelling and techno-economic assessment’, *Energy Conversion and Management* **184**, 636–648.
- Rahbari, A., Venkataraman, M. B. & Pye, J. (2018), ‘Energy and exergy analysis of concentrated solar supercritical water gasification of algal biomass’, *Applied energy* **228**, 1669–1682.
- Remón, J., Casales, M., Gracia, J., Callén, M. S., Pinilla, J. L. & Suelves, I. (2021), ‘Sustainable production of liquid biofuels and value-added platform chemicals by hydrodeoxygenation of lignocellulosic bio-oil over a carbon–neutral mo₂c/cnf catalyst’, *Chemical Engineering Journal* **405**, 126705.
- Resende, F. L., Fraley, S. A., Berger, M. J. & Savage, P. E. (2008), ‘Noncatalytic gasification of lignin in supercritical water’, *Energy & Fuels* **22**(2), 1328–1334.
- Sawayama, S., Minowa, T. & Yokoyama, S.-Y. (1999), ‘Possibility of renewable energy production and co₂ mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae’, *Biomass and Bioenergy* **17**(1), 33–39.
- Seehar, T. H., Toor, S. S., Sharma, K., Nielsen, A. H., Pedersen, T. H. & Rosendahl, L. A. (2021), ‘Influence of process conditions on hydrothermal liquefaction of eucalyptus biomass for biocrude production and investigation of the inorganics distribution’, *Sustainable Energy & Fuels* **5**(5), 1477–1487.
- Singh, R., Chaudhary, K., Biswas, B., Balagurumurthy, B. & Bhaskar, T. (2015), ‘Hydrothermal liquefaction of rice straw: effect of reaction environment’, *The Journal of Supercritical Fluids* **104**, 70–75.
- Tekin, K. & Karagöz, S. (2013), ‘Non-catalytic and catalytic hydrothermal liquefaction of biomass’, *Research on Chemical Intermediates* **39**(2), 485–498.
- Tekin, K., Karagöz, S. & Bektaş, S. (2014), ‘A review of hydrothermal biomass processing’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **40**, 673–687.
- Toor, S. S., Rosendahl, L. & Rudolf, A. (2011), ‘Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies’, *Energy* **36**(5), 2328–2342.
-

- Tran, K.-Q. (2016), ‘Fast hydrothermal liquefaction for production of chemicals and bio-fuels from wet biomass—the need to develop a plug-flow reactor’, *Bioresource technology* **213**, 327–332.
- Tremel, A., Haselsteiner, T., Kunze, C. & Spliethoff, H. (2012), ‘Experimental investigation of high temperature and high pressure coal gasification’, *Applied energy* **92**, 279–285.
- Valle, B., Remiro, A., García-Gómez, N., Gayubo, A. G. & Bilbao, J. (2019), ‘Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: a review’, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **94**(3), 670–689.
- Venkataraman, M. B., Asselineau, C.-A., Rahbari, A. & Pye, J. (2019), Modelling of a 50 mwth on-sun reactor for scwg of algae: Understanding the design constraints, in ‘AIP Conference Proceedings’, Vol. 2126, AIP Publishing, p. 180017.
- Venkataraman, M. B., Rahbari, A. & Pye, J. (2017), Thermodynamic modelling and solar reactor design for syngas production through scwg of algae, in ‘AIP Conference Proceedings’, Vol. 1850, AIP Publishing LLC, p. 100017.
- Villafán-Vidales, H., Arancibia-Bulnes, C., Riveros-Rosas, D., Romero-Paredes, H. & Estrada, C. (2017), ‘An overview of the solar thermochemical processes for hydrogen and syngas production: Reactors, and facilities’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **75**, 894–908.
- Villafan-Vidales, H. I. (2009), Reactor termoquímico para un concentrador solar de alto flujo radiativo, PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Wang, H., Feng, M. & Yang, B. (2017), ‘Catalytic hydrodeoxygenation of anisole: an insight into the role of metals in transalkylation reactions in bio-oil upgrading’, *Green Chemistry* **19**(7), 1668–1673.
- Wang, J., Liu, Z., Li, J., Yan, B., Tao, J., Cheng, Z. & Chen, G. (2022), ‘In-situ hydrodeoxygenation of lignin via hydrothermal liquefaction with water splitting metals: Comparison between autocatalytic and non-autocatalytic processes’, *International Journal of Hydrogen Energy* **47**(11), 7252–7262.
- Wang, W., Zhang, C., Chen, G. & Zhang, R. (2019), ‘Influence of ceo2 addition to ni-cu/hzsm-5 catalysts on hydrodeoxygenation of bio-oil’, *Applied Sciences* **9**(6), 1257.
- Xiao, C., Liao, Q., Fu, Q., Huang, Y., Chen, H., Zhang, H., Xia, A., Zhu, X., Reungsang, A. & Liu, Z. (2019), ‘A solar-driven continuous hydrothermal pretreatment system for biomethane production from microalgae biomass’, *Applied Energy* **236**, 1011–1018.
- Xiao, P., Guo, L., Zhang, X., Zhu, C. & Ma, S. (2013), ‘Continuous hydrogen production by biomass gasification in supercritical water heated by molten salt flow: System development and reactor assessment’, *International journal of hydrogen energy* **38**(29), 12927–12937.
-

-
- Xu, X., Zhang, C., Zhai, Y., Liu, Y., Zhang, R. & Tang, X. (2014), 'Upgrading of bio-oil using supercritical 1-butanol over a ru/c heterogeneous catalyst: role of the solvent', *Energy & Fuels* **28**(7), 4611–4621.
- Xue, Y., Chen, H., Zhao, W., Yang, C., Ma, P. & Han, S. (2016), 'A review on the operating conditions of producing bio-oil from hydrothermal liquefaction of biomass', *International Journal of Energy Research* **40**(7), 865–877.
- Yadav, D. & Banerjee, R. (2016), 'A review of solar thermochemical processes', *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **54**, 497–532.
- Yoo, G., Park, M. S., Yang, J.-W. & Choi, M. (2015), 'Lipid content in microalgae determines the quality of biocrude and energy return on investment of hydrothermal liquefaction', *Applied Energy* **156**, 354–361.
- Zhang, J., Luo, Z., Dang, Q., Wang, J. & Chen, W. (2012), 'Upgrading of bio-oil over bifunctional catalysts in supercritical monoalcohols', *Energy & Fuels* **26**(5), 2990–2995.
- Zhang, L., Xu, C. C. & Champagne, P. (2010), 'Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass', *Energy Conversion and Management* **51**(5), 969–982.
- Zhao, H., Li, D., Bui, P. & Oyama, S. (2011), 'Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts', *Applied Catalysis A: General* **391**(1-2), 305–310.
-