

**ESTUDIO DE LA VIABILIDAD TÉCNICA PARA LA PRODUCCIÓN DE
BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE PIRÓLISIS ACUOSA DE RESIDUOS
AGRÍCOLAS**

**WILMAR FERNANDO PEÑA SALAS
JULIETH MARCELA RUEDA MONTAÑEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**ESTUDIO DE LA VIABILIDAD TÉCNICA PARA LA PRODUCCIÓN DE
BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE PIRÓLISIS ACUOSA DE RESIDUOS
AGRÍCOLAS**

**WILMAR FERNANDO PEÑA SALAS
JULIETH MARCELA RUEDA MONTAÑEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero Químico**

**Director:
MARÍA PAOLA MARADEI GARCÍA
Ingeniera Química, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

AGRADECIMIENTOS

Nuestros más sinceros agradecimientos a la profesora María Paola Maradei, una gran persona, por habernos dado la oportunidad de desarrollar de este proyecto junto a ella. Gracias a la orientación, los conocimientos compartidos y a la dedicación en su labor docente fue posible alcanzar este gran logro.

A los ingenieros Juan Sebastián, Zulma, Liliana y demás integrantes del grupo de investigación INTERFASE por toda la colaboración prestada.

A la Universidad Industrial de Santander por abrirnos sus puertas y acogernos durante todo este tiempo. Porque fue aquí en donde nos formamos como profesionales y como personas.

DEDICATORIA

Hay logros y metas que no son posibles sin esas personas que te brindan su fuerza y su apoyo, y es por eso que este logro quiero dedicárselo especialmente a mis padres ya que gracias a ellos fue posible para mi culminar lo que hasta ahora es la etapa más importante de mi vida y el regalo más preciado que me hubiesen podido dar. Gracias mamá por tus consejos y tus palabras de motivación que siempre me ayudaron en los momentos más complicados y a ti papá, por tu incondicionalidad y la confianza que siempre me diste. Jamás tendré como agradecértelo.

A mi hija Valentina que desde su llegada se convirtió en mi motor, que día a día me enamora con sus sonrisas y es mi razón de ser.

A dios que me dio la fortaleza y la fe en que las cosas aunque parezcan complicadas siempre son posibles

A Jheimy, por su apoyo, tiempo, compañía y ser mi soporte en muchos momentos difíciles convirtiéndose en alguien indispensable y también por las alegrías y buenos momentos que pasó a mi lado.

A Nelson, Juan Gabriel, Ángela y Luis Arturo, Anderson y José David por ser mis amigos y compañeros incondicionales que me acompañaron durante todo este proceso de formación

A mi compañera de proyecto, una chica maravillosa por su inteligencia, esfuerzo, y dedicación, que además me brindó la oportunidad de estar a su lado y compartir lindos momentos.

Por último a todas las demás personas que de alguna u otra forma me brindaron su colaboración

Wílmar Fernando Peña Salas

Dedicado

A Dios, por iluminar siempre mi camino. Por darme la fortaleza necesaria no solo para culminar esta etapa tan importante en mi vida, sino además para afrontar cada una de las dificultades que se presentaron.

A mi madre, una mujer maravillosa, por su inmenso amor, apoyo, dedicación y sacrificio en su labor de madre. Por ser mi más grande motor y ejemplo. Porque nunca perdió la fe en mí. Porque siempre luchó a mi lado y soportó conmigo cada una de las dificultades que la vida me puso. Porque ha sido la mujer más fuerte que pueda existir en este mundo. Porque me ama inmensamente.

A mi padre, por su apoyo y confianza durante todos estos años. Por procurar darnos siempre lo mejor. Porque nos ama a su manera.

A mi hermanito, a quien adoro con todo mi ser.

A Diego Felipe por su amor y apoyo. Por todo el tiempo que compartimos juntos. Por cada una de las alegrías y tristezas que vivimos. Porque fue mi centro y soporte en los momentos más difíciles. Porque siempre creyó y confió en mí y en mis capacidades, aun cuando yo no podía seguir haciéndolo. Porque siempre estuvo dispuesto a ayudarme. Porque fuimos infinitamente felices.

A Sthefy, Yado, Angélica, Mónica, Sergio, Jaime, Julián y Quinche, porque no existen mejores compañeros, colegas y personas. Porque con ustedes fue mucho más agradable mi paso por esta hermosa universidad.

A mi compañero de tesis, por su paciencia, amor y esfuerzo para conmigo, para con este proyecto.

A cada una de las personas que hicieron posible este logro en mi vida.

Julíeth Marcela Rueda Montañez.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
2 METODOLOGÍA.....	23
2.1 SELECCIÓN DE LA BIOMASA	23
2.2 PUESTA EN MARCHA.....	24
2.2.1 Determinación de las condiciones de operación	24
2.2.2 Adecuación y montaje de la unidad piloto	24
2.2.3 Pruebas preliminares	25
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA.....	26
2.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS	27
2.5.1 Caracterización de líquidos	27
2.5.2 Caracterización de sólidos.	27
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	28
3.1 SELECCIÓN DE LA BIOMASA	28
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA.....	30
3.2.1 Tamaño de partícula	30

3.2.2	Poder calorífico superior (PCS).....	31
3.2.3	Análisis próximo	31
3.3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
3.4	CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS SÓLIDOS.....	37
3.4.1	Poder Calorífico Superior	37
3.4.2	Análisis próximo	38
3.4.3	Análisis elemental	38
3.5	CARACTERIZACIÓN DE LÍQUIDOS	41
4	CONCLUSIONES.....	45
	BIBLIOGRAFÍA.....	¡Error! Marcador no definido.
	ANEXOS.....	55

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología utilizada para la realización del estudio experimental.	23
Figura 2. Unidad piloto para producción de bio-oil mediante HTL de biomasa	25
Figura 3. Descripción del rango de operación propuesto en la bibliografía para los procesos de conversión hidrotérmicos y el punto de operación establecido en la curva de presión de vapor del agua.....	35
Figura 4. Rendimiento de los sólidos formados en %p	41

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Biomosas resultantes de la preselección de biomosas agroindustriales residuales en el departamento de Santander como materia prima para el proceso HTL.....	29
Tabla 2. PCS y PCI de las biomosas lignocelulósicas usadas en este estudio.....	31
Tabla 3. Análisis próximo de la biomasa lignocelulósicas usadas en este estudio. Determinación en base seca.....	32
Tabla 4. Rangos de operación observados en estudios reportados en la bibliografía para el proceso HTL de biomosas.....	34
Tabla 5. Condiciones de operación establecidas para el plan experimental realizado y desarrollado en el estudio HTL de biomosas lignocelulósicas.....	36
Tabla 6. Plan experimental.....	37
Tabla 7. PCS de los sólidos obtenidos en el estudio HTL de biomosas lignocelulósicas.....	37
Tabla 8. Análisis próximo realizado a los sólidos formados en cada una de las pruebas realizadas por medio del proceso HTL.....	38
Tabla 9. Análisis elemental obtenido bajo la norma ASTM D 3178.....	39
Tabla 10. Análisis elemental obtenido bajo la correlación propuesta por Parikh J, Channiwala SA y Ghosal GK.....	40

Tabla 11. Resultado del análisis GC/FID Y MS/FID para la fase acuosa obtenida de la descomposición del BF y la TM vía HTL.....43

Tabla 12. Otros compuestos formados no cuantificados respecto al porcentaje de área.....43

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. PROTOCOLOS DE OPERACIÓN	56
ANEXO B. TAMICES NORMA ASTM E-11	59
ANEXO C. MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL CÁLCULO DEL POTENCIAL ENERGÉTICO (PE) Y EL PODER CALORÍFICO INFERIOR (PCI).	60
ANEXO D. EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO	62
ANEXO E. BIOMASAS PRESELECCIONADAS	64
ANEXO F. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE LOS FACTORES PONDERADOS. ..	68
ANEXO G. ANÁLISIS ELEMENTAL	69

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA VIABILIDAD PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE PIRÓLISIS ACUOSA DE RESIDUOS AGRÍCOLAS*

AUTORES: PEÑA SALAS WILMAR FERNANDO, RUEDA MONTAÑEZ JULIETH MARCELA**

PALABRAS CLAVE: Biomasa, licuefacción hidrotérmica, compuestos oxigenados, bio-oil.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo de investigación se estudió la viabilidad técnica para la producción de biocombustibles a partir del proceso de licuefacción hidrotérmica (HTL) de residuos agrícolas con diferente contenido de lignina y de gran importancia en el departamento de Santander, como lo son el bagazo de fique (BF) y la tusa de maíz (TM). Los experimentos se desarrollaron en un reactor batch a 250 °C y 2,4 MPa, variando el tiempo de reacción. Inicialmente, se llevaron a cabo pruebas preliminares con el fin de desarrollar protocolos de operación, determinar las condiciones de operación posibles y las limitaciones técnicas del equipo. Se realizaron un total de 4 pruebas experimentales con sus respectivas replicas, con el propósito de analizar la influencia directa de la variación en el tiempo de reacción y la composición química de las biomásas. Se obtuvieron compuestos químicos tales como ésteres de ácido, metoxifenoles, aromáticos y alcanos lineales como productos líquidos. Además, se comprobó la disminución en la concentración de compuestos oxigenados en el bio-oil obtenido con respecto al que se puede obtener por pirólisis convencional. Los productos sólidos formados presentan características similares a las que poseen el carbón, siendo estos una posible alternativa a la sustitución de combustibles fósiles sólidos.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: María Paola Maradei G. Ph.D

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF VIABILITY FOR BIOFUEL PRODUCTION FROM AQUEOUS PYROLYSIS OF AGRICULTURAL WASTES*

AUTHOR: PEÑA SALAS WILMAR FERNANDO, RUEDA MONTAÑEZ JULIETH MARCELA**

KEYWORDS: Biomass, hydrothermal liquefaction, oxygenated compounds, bio-oil

DESCRIPTION:

In this research the technical feasibility for the production of biofuels from hydrothermal liquefaction process (HTL) of agricultural wastes with different lignin content and great importance in the department of Santander was studied. The wastes were, fique bagasse (BF) and corn cob (TM). The experiments were performed in a batch reactor at 250 ° C and 2.4 MPa by varying the reaction time. Initially, preliminary tests with aim to develop operational protocols, determine the possible operating conditions and technical limitations of the equipment, were carried out. In this study were develop four experimental tests with their respective replica, with the purpose of analyzing the direct influence of biomass chemical composition and the variation of reaction time. Chemical compounds such as acid esters, methoxyphenols, aromatics and linear alkanes, by way of liquid products were obtained. Moreover, the decrease in the concentration of oxygenates in the found bio-oil, in respect of obtained by conventional pyrolysis was proved. The formed solid products have similar characteristics with regard to coal, making evident that solid products can be a possible alternative to solid fossil fuels.

* Bachelor thesis

** Faculty of Engineering physic-chemical. School of Chemical Engineering. Director PhD: María Paola Maradei G.

INTRODUCCIÓN

Gran parte de la energía utilizada en la actualidad proviene de fuentes no renovables, cuya velocidad de consumo es superior a su velocidad de generación, lo que consecuentemente puede provocar su agotamiento. Este es el caso de los combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural), los cuales durante muchos años han sido usados principalmente para la generación de energía. Hoy en día se estima que de seguir un ritmo de consumo similar al actual, las reservas de estos recursos se agotarán en un plazo de entre 50 y 100 años [1, 3, 7, 17]. Por lo tanto, la búsqueda constante y necesaria de nuevas alternativas y fuentes energéticas es imprescindible debido no sólo al desarrollo industrial y al crecimiento de la población, sino además a las limitaciones de reservas de uso futuro de estos recursos, la variación en los precios y lo más importante, la contaminación ambiental.

Es por esto que en los últimos años se han desplegado distintas labores de investigación, desarrollo de procesos de producción, transformación e implementación de nuevas formas y fuentes de energía que permitan mantener la integridad del medio ambiente y logren cubrir la creciente demanda de energía en el mundo [2]. Entre las nuevas tecnologías propuestas para reemplazar el consumo de combustibles fósiles, se encuentra el uso de fuentes de energía renovables como recursos limpios e inagotables; con un impacto prácticamente nulo y como una solución sostenible a muchos de los problemas ambientales [1]. En este sentido, una alternativa emergente y prometedora es el uso de los biocombustibles obtenidos a partir del aprovechamiento y transformación de la biomasa lignocelulósica, la cual además de ser abundante y económica, [11] es una de las tantas fuentes renovables que existen que puede ser transformada en combustibles líquidos, sólidos y gaseosos [3, 7] y además responde a algunos

desafíos comunes tales como la disponibilidad en la fuente, el beneficio económico y el beneficio hacia el medio ambiente.

La conversión de la biomasa en energía se lleva a cabo a través de dos tecnologías de procesos principales: la conversión bioquímica y la conversión termoquímica [3, 5, 11]. Esta última incluye procesos como: combustión, gasificación, pirólisis, licuefacción hidrotérmica, entre otros [8, 13].

Es bien sabido que la pirólisis es la base de la conversión termoquímica en la mayoría de los casos [8]. Este proceso se define de forma sencilla como los cambios químicos que ocurren cuando se aplica calor a un material en ausencia de oxígeno. Como resultado de la degradación de los componentes principales de dicho material (celulosa, hemicelulosa, lignina), se obtienen productos como: bio-char (producto sólido), syngas (producto gaseoso) y bio-oil (producto líquido).

Bridgwater y Guillian [19, 20] reportan rendimientos de hasta el 75 %p en la producción de bio-oil por pirólisis a condiciones de temperatura moderada (500 °C) y tiempos de residencia cortos (~ 1s). Sin embargo, el aceite obtenido por este método se enfrenta a grandes retos en términos de aplicación debido a las propiedades desfavorables que éste presenta, tales como: alta acidez, alto contenido de agua y metales alcalinos [8] así como también un alto contenido de oxígeno; lo que influye negativamente en su poder calorífico, favorece los problemas de corrosión y de inestabilidad en el bio-oil [3, 19, 21, 22, 23]. Otra desventaja que presenta la pirólisis, teniendo en cuenta que la mayoría de las biomásas contienen cantidades significativas de agua [7], es el hecho de que el proceso debe llevarse a cabo con materia prima seca para obtener una alta

eficiencia, lo que se traduce en un consumo adicional de energía debido al alto calor de vaporización del agua contenida en la biomasa **[8, 13]**.

Con el fin de incrementar el uso energético de la biomasa húmeda, que es a menudo residuos lignocelulósicos productos de actividades agrícolas, residuos forestales y residuos urbanos, se ha venido investigando y aplicando procesos de licuefacción hidrotérmica de biomasa (HTL).

El proceso HTL, que también es referido como hidrous-pyrolysis o pirólisis acuosa, es una termólisis en presencia de agua que permite el reformado de la biomasa en líquidos a alta presión (entre 4 y 22MPa), con temperaturas de máximo 400 °C y en ausencia de oxígeno **[14, 17]**. Es un proceso que permite tratar biomasas con cualquier contenido de humedad, como lo son las generadas por la industria agrícola. Gracias a las propiedades inherentes del agua a alta temperatura, este es un proceso que ha venido recibiendo mayor atención por parte de los investigadores en los últimos años.

El rol del agua en el proceso HTL se debe a la modificación de dos propiedades fisicoquímicas de ésta por la temperatura. A condiciones ambientales el agua no reacciona con moléculas orgánicas, sin embargo, cuando la temperatura aumenta la permitividad relativa (constante dieléctrica) disminuye rápidamente produciendo que la electronegatividad de la molécula de oxígeno disminuya y que la molécula de agua sea menos polar. Este cambio en la polaridad del agua permite una mejor afinidad con los hidrocarburos orgánicos **[8, 11, 13, 16]**.

La segunda propiedad que se ve favorecida considerablemente con el aumento de la temperatura es la constante de disociación del agua. Ésta aumenta directamente con la temperatura, provocando un aumento en las reacciones catalizadas por ácidos y bases en el agua. En otras palabras, el agua al igual que cualquier otra solución acuosa se divide en iones H_3O^+ y OH^- . La abundancia natural de dichos iones sugiere que algunas reacciones catalizadas por ácidos o bases, pueden tener lugar en agua a condiciones sub-críticas ($P=22 \text{ MPa}$, $T=374 \text{ }^\circ\text{C}$) sin necesidad de recurrir a un catalizador adicional [8, 17].

Debido al cambio en estas propiedades, el agua en condiciones de alta presión y temperatura se convierte en un excelente solvente de hidrocarburos, los cuales son típicamente no polares e hidrofóbicos en condiciones ambientales. Así, las propiedades como solvente del agua a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ pueden, por ejemplo, ser comparadas con las condiciones de la acetona a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [8].

A diferencia de otros procesos termoquímicos como la gasificación o la pirólisis clásica, la HTL presenta la ventaja de no necesitar procesos de secado de la biomasa, permitiendo el uso de una amplia gama de recursos biológicos como materias primas. Además de ser el método robusto, el bio-oil que se obtiene posee bajo contenido de oxígeno [16].

Según Wang, el proceso HTL ha sido evaluado como una tecnología de conversión para un amplio rango de materias primas que van desde desechos agrícolas y forestales hasta desechos de animales. Sin embargo, muchos estudios exponen que la biomasa lignocelulósica es la materia prima más utilizada para la producción de bio-oil a través de HTL [22, 23, 25].

La variación en los productos líquidos y en los rendimientos globales durante el proceso HTL se debe principalmente a la heterogeneidad de la biomasa. Generalmente, en la bibliografía se encuentra que los mayores rendimientos de bio-oil se producen a partir de biomasa con alto contenido de celulosa y hemicelulosa [16]. Bhaskar *et al*, [24] reportan mayores rendimientos en las muestras de madera pesada (cerezo) con respecto a las muestras de madera blanda (ciprés) debido a los altos contenidos de lignina en esta última. Zhong y Wei [26] estudiaron la descomposición de diferentes tipos de biomásas por HTL, encontrando que el contenido de lignina así como la temperatura de operación tuvieron un efecto muy marcado sobre el rendimiento del bio-oil.

Por otro lado, la temperatura en el proceso HTL se considera una variable de reacción clave no sólo por tener el mayor impacto, sino además por ser el parámetro que se puede controlar directamente. La influencia de la temperatura sobre los rendimientos de bio-oil durante la licuefacción hidrotérmica ha sido estudiada por varios autores [8]. Karagöz [29], por ejemplo, reportó que la licuefacción de aserrín a temperatura de 180, 250 y 280°C produjo aceite con un rendimiento de 3,7, 7,6 y 8,5 %p, respectivamente; a un tiempo de residencia de 15 min. Sugano *et al* [30] observaron que el rango de 300 a 315 °C era el adecuado para la producción eficiente de bio-oil a partir de los desechos generados por la industria de papel. Xiu *et al* [31] observaron un aumento en el rendimiento del bio-oil durante la licuefacción de estiércol cuando la temperatura aumentó desde 250 hasta 340°C. Finalmente, Shuping [32] estudió la licuefacción de micro-algas y consiguió como temperatura óptima de operación 360°C.

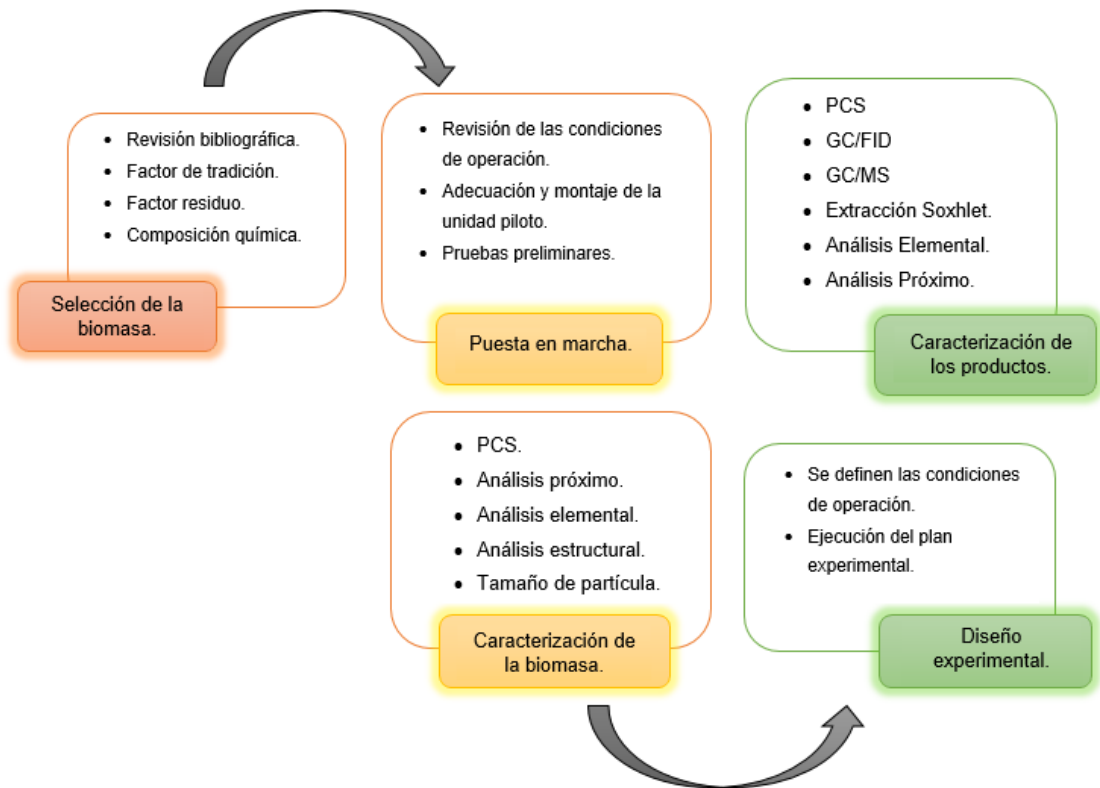
Al igual que la temperatura, el tiempo de reacción juega un papel importante en el proceso. Se espera que los tiempos de reacción cortos degraden la biomasa con eficiencia [7, 16]. Según Boocock y Sherman [33] los tiempos de reacción más largos suprimen la producción de biocombustibles por lo que se ve favorecido el proceso de gasificación.

Como se expone a lo largo de este texto, extensos estudios se han llevado a cabo sobre la licuefacción hidrotérmica de biomasa. Sin embargo, existe poca información sobre la licuefacción de biomasa con diferentes contenidos de lignina. Por lo tanto, este trabajo se focaliza en determinar la viabilidad técnica para la producción de bio-combustibles a partir del proceso HTL de residuos agrícolas con diferente contenido de lignina y de gran importancia en Santander.

2 METODOLOGÍA

En la Figura 1 se muestran las etapas que se llevaron a cabo para desarrollar éste estudio.

Figura 1. Metodología utilizada para la realización del estudio experimental.



2.1 SELECCIÓN DE LA BIOMASA

Santander se ha destacado como un departamento con un importante desarrollo agroindustrial, generando una gran cantidad de biomasa residual que puede ser

aprovechada gracias al poder energético que ésta contiene [35]. De acuerdo a lo anterior, y basados en la información suministrada por la Secretaría de Agricultura de Santander y estudios preliminares sobre caracterización de biomásas realizados en el grupo de investigación INTERFASE [35, 36, 37] y publicados igualmente en el Atlas de Biomasa Residual [34], se escogieron al menos dos biomásas para ser probadas experimentalmente. La selección fue basada en el cumplimiento de ciertos requisitos establecidos con anterioridad.

2.2 PUESTA EN MARCHA

2.2.1 Determinación de las condiciones de operación

El proceso HTL es una técnica de transformación con resultados prometedores. Sin embargo, es un proceso que en términos de aplicación no se encuentra altamente potencializado. Por esta razón, se realizó una revisión extensa de trabajos e investigaciones que permitieran conocer más en detalle las características de la técnica y definir las variables más importantes del proceso, los rangos y condiciones de operación adecuadas.

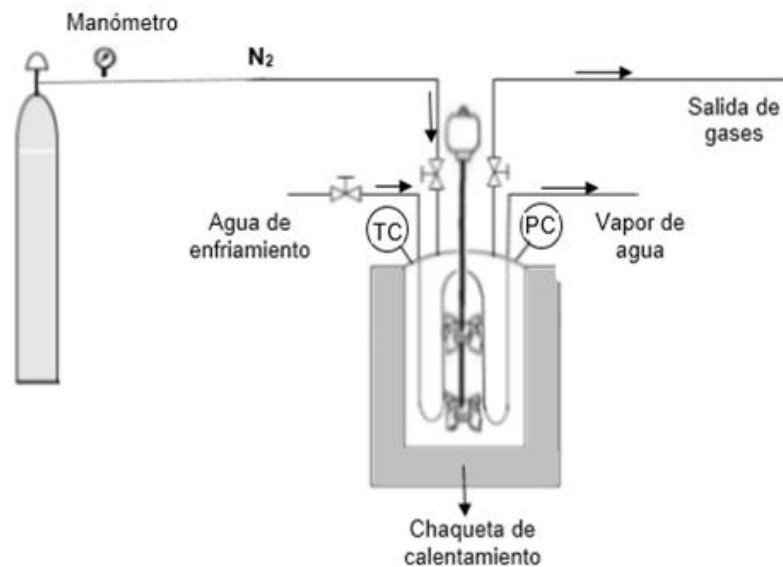
2.2.2 Adecuación y montaje de la unidad piloto

Para llevar cabo la degradación de la biomasa se utilizó un reactor discontinuo Parr Instrument (PARR 4581) de 2,7 L de capacidad, elaborado en acero inoxidable y con agitación continua. El reactor cuenta con una chaqueta de calentamiento, un controlador de presión y temperatura (PARR 4848) y un serpentín interno por el que circula el fluido de enfriamiento.

2.2.3 Pruebas preliminares

Estas pruebas permitieron determinar los rangos de operación técnicamente realizables según las limitaciones del sistema de reacción y enmarcados en los definidos por la bibliografía. Al final de esta actividad se consiguió definir el plan experimental del estudio teniendo en cuenta las variables predominantes del proceso y sus rangos de operación. Además de ello, se desarrollaron los protocolos de operación necesarios para la realización del proceso (garantizar reproducibilidad, disminuir las pérdidas de masa durante la operación, control de la temperatura y presión, entre otros). Estos protocolos se describen detalladamente en el ANEXO A.

Figura 2. Unidad piloto para producción de bio-oil mediante HTL de biomasa



2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

Tres análisis fueron realizados para cada una de las biomásas estudiadas; tamaño de partícula, Poder Calorífico Superior (PCS) y análisis próximo. La determinación del tamaño de partícula se realizó por medio de un tamizado según la norma ASTM E-11 (ver ANEXO B). Para ello, la biomasa fue secada a 80°C, en un horno marca Thermo Scientific tipo Heratherm OMS60, y pesada continuamente hasta obtención de peso constante.

La determinación del PCS se realizó según la norma ASTM D4809 mediante una bomba calorimétrica PARR 6200. Las pruebas se realizaron por triplicado. Una vez determinado el PCS, se calculó a partir del modelo propuesto por Nogués [38] el Poder Calorífico Inferior (PCI) (ver ANEXO C).

2.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta etapa se ejecutó el plan experimental establecido en el ítem (2.2.3 Pruebas preliminares) utilizando la unidad presentada en la Figura 2 y descrita en el ítem 2.2.2. Todas las pruebas fueron realizadas por duplicado. Como resultado de esta etapa se obtienen dos tipos de productos: un sólido formado por la degradación de la biomasa, el cual fue recuperado manualmente y posteriormente caracterizado, y un líquido obtenido por extracción sólido-líquido con Etil Acetato (método Soxhlet) de una muestra de sólido formado en cada prueba. (Ver ANEXO D)

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

2.5.1 Caracterización de líquidos

La identificación de los productos líquidos se llevó a cabo por GC/FID y GC/MS, utilizando helio como gas de arrastre y la misma columna HP-5. El método utilizado fue el siguiente: la temperatura inicial del horno se mantuvo a 50 °C por 2 min. Posteriormente se aplicó una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta una temperatura final de 290 °C, la cual se mantuvo durante 15 min. La temperatura del inyector y del detector fue de 270 y 300°C, respectivamente. El modo splitless fue usado en el GC/FID.

2.5.2 Caracterización de sólidos.

Un análisis próximo de los sólidos producidos fue realizado por termogravimetría en una balanza TGA 2050 marca TA Instruments (Norma ASTM 7582). Igualmente, se realizó un análisis elemental basado en la norma ASTM D 3178 y se determinó el PCS de cada uno de los sólidos obtenidos en las diferentes pruebas usando una bomba calorimétrica PARR 6200(Norma ASTM D7582).

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 SELECCIÓN DE LA BIOMASA

Inicialmente se determinaron los requisitos de selección de las biomásas que serían estudiadas experimentalmente. Para ello se analizaron los factores más influyentes en este estudio, como lo son la humedad, la composición química, el Potencial Energético (PE) y el factor de tradición (FT). Este último ligado tanto a la continuidad en la producción del cultivo en una ventana de observación de 10 años, como a su condición de producción por periodos del año. La determinación del PE, por su parte, se realizó utilizando el modelo matemático desarrollado por Escalante [34] (ver ANEXO C).

Con base en la información recopilada, y de acuerdo con la metodología propuesta, se analizaron 22 biomásas (ver ANEXO E). Inicialmente se realizó una depuración teniendo como criterio que el FT no superara el 30% [48] y que la humedad de los residuos se mantuviera en un valor superior al 70 %p [7]. Seguidamente, se aplica el método de los factores ponderados a las biomásas resultantes, asignándole un peso relativo del 60% al factor humedad, 30% al factor FT y 10% al factor PE (ver ANEXO F). La ponderación realizada no fue aleatoria. Ésta obedece a la importancia relativa de cada uno de estos factores en la viabilidad técnica y económica de la implementación de este tipo de proceso. En este sentido, siendo una tecnología propia de biomásas húmedas se le asignó a esta propiedad la mayor ponderación seguida por el factor de tradición que se asocia principalmente a la viabilidad económica del proceso. Se aclara que la

biomasa residual proveniente del cultivo de cacao, arracacha y caña de azúcar no se tuvo en cuenta en este análisis debido a que no se reportaba valor del FT.

En la Tabla 1 se muestran las biomásas preseleccionadas según el método de ponderación, tabuladas en orden decreciente del valor ponderado calculado sumando cada variable por su factor de ponderación.

Tabla 1. Biomásas resultantes de la preselección de biomásas agroindustriales residuales en el departamento de Santander como materia prima para el proceso HTL.

VALOR PONDERADO	CULTIVO	RESIDUO	FT (%)	HUMEDAD (%p)	PE (TJ/AÑO)	C/H/L (%p) ¹
8,2	Tomate	Rastrojo	10	89,75	29,22	27,29/12,17/14,17
8,2		Descarte		91,97	18,68	13,26/7,82/6,86
7,5	Piña	Poda	17	86,4	3948,66	27,88/20,64/13,03
7,4	Plátano	Rechazo	7	84,85	875,43	30,08/1,09/30,59
7,0	Piña	Corazón	17	85,57	59,12	21,35/10,29/7,63
6,9	Maíz	Tusa	16	85,00	3845,88	46,81/10,73/48,64
6,7	Café	Pulpa	11	80,62	7206,79	26,06/21,60/23,34
5,5,	Mora	Descarte	26	83,91	13,10	14,76/15,80/25,21
5,2	Fique	Bagazo	29	85,36	26,22	41,81/22,17/15,76

¹ C/H/L corresponde a la composición estructural de las biomásas en Celulosa, Hemicelulosa y Lignina respectivamente, en porcentaje másico.

Teniendo presente que este estudio pretende determinar la influencia de la presencia de la lignina en los productos finales de HTL, se seleccionaron de la

Tabla 1 dos biomásas con una diferencia notable en la composición de lignina y con una composición semejante de celulosa. Las biomásas seleccionadas para el estudio fueron: el bagazo de fique (BF) y la tusa de maíz (TM).

El BF fue recogido de la finca La unión ubicada a 10 min del casco urbano del municipio de San Gil y trasladado a las instalaciones del Parque Tecnológico de Guatiguará debidamente sellado para evitar pérdidas de humedad. El BF no necesito de pretratamiento. Su almacenamiento se hizo a una temperatura de aproximadamente 0 °C hasta ser usado en el reactor. Por otra parte, la TM se recogió de la plaza de San Francisco en la ciudad de Bucaramanga e igualmente fue trasladada inmediatamente a las instalaciones del Parque Tecnológico de Guatiguará para ser usada en el reactor. La TM requirió de una trituración manual para reducir el tamaño de la misma.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

3.2.1 Tamaño de partícula

En la bibliografía se encuentra que Zhang *et al* [30] estudiaron el efecto de tres tamaños diferentes de partícula (25, 2 y 0,5 mm) sobre el rendimiento del bio-aceite obtenido a partir de la licuefacción de hierba perenne; concluyendo que la reducción en el tamaño no mejoró el rendimiento. Esto se debe a que el agua en condiciones sub-criticas actúa como un medio de transferencia de calor, superando las limitaciones de este fenómeno en el proceso HTL, por lo que el tamaño de partícula tiene un efecto despreciable en el proceso y se considera un parámetro secundario. Debido a esto, no es necesario reducirlo excesivamente.

Sin embargo, para este estudio se decidió mantener un tamaño de partícula próximo entre las biomasas con el fin de evitar interferencia con otras variables del proceso, ya que lo que se desea observar es la influencia de la lignina en la producción de bio-oil. Por lo tanto, se trabajó con un tamaño de partícula de 2,95 y 4,86 mm para el BF y la TM, respectivamente.

3.2.2 Poder calorífico superior (PCS)

En la Tabla 2 se presenta el valor del PCS y del PCI para el BF y la TM. Se observa que el PCI calculado por la Ecuación 2 (ver ANEXO C) para las dos biomasas en estudio oscila entre 17 y 18 [MJ/kg], estando en el orden de magnitud que se observa para este tipo de residuo [34, 39].

Tabla 2. PCS y PCI de las biomasas lignocelulósicas usadas en este estudio

BIOMASA	PCS [MJ/kg]	PCI [MJ/kg]
Bagazo Fique (BF)	18,069 ± 0,6856	17,936 ± 0,6856
Tusa Maíz (TM)	18,097 ± 0,1689	18,012 ± 0,1689

3.2.3 Análisis próximo

Según Savitri [40], la cantidad de material volátil (MV) y carbón fijo (CF) en una biomasa, permite establecer la facilidad con la cual el residuo reacciona, se oxida y se gasifica. Un bajo contenido de ceniza y un alto contenido de MV (superior al 80%), como en el caso de la biomasa, son sustratos ideales para procesos de transformación termoquímica por sobre combustibles fósiles como el carbón.

En la Tabla 3 se presentan los valores de MV y CF para las biomásas en estudio. Se observa que el contenido de MV en los dos casos supera el 76 %p, lo cual determina que estos residuos pueden ser buenos combustibles en el proceso a estudiar. Su repartición MV/CF concuerdan con lo reportado por autores como Khan [41] para biomásas residuales (75-90 %p).

Tabla 3. Análisis próximo de la biomasa lignocelulósicas usadas en este estudio. Determinación en base seca.

	HUMEDAD (%p)	MATERIAL VOLÁTIL (%p)	CARBÓN FIJO (%p)	CENIZAS(%p)
BF	85,5	77,80	21,78	0,41
TM	85,4	94,76	5,07	0,15

El porcentaje de ceniza en una biomasa permite identificar la cantidad de materia sólida no combustible por kg de residuo. Un contenido alto de ésta afecta tanto los gastos de manipulación como el proceso de conversión energética. Por esto, para procesos de conversión termoquímica, se recomienda que las biomásas posean valores de ceniza del orden del 3 %p [36]. De acuerdo con la Tabla 3 la ceniza se encuentra en un rango de 0,1-1 %p, siendo este valor menor al reportado por Gómez y Parra [37] y Escalante [34] en sus estudios con biomásas lignocelulósicas.

3.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Estudios presentados en la bibliografía reportan el efecto marcado de la temperatura en el proceso HTL. Minowa *et al* [44] por ejemplo, estudiaron la licuefacción de la celulosa entre 200 y 350 °C de temperatura, y encontraron que la velocidad de reacción se hace más rápida en el rango de 240-270 °C. Murakami [42] reporta un rendimiento máximo de 30 %p de bio-oil trabajando a 3 MPa, 300 °C y con un tiempo de reacción de 30 min, sin necesidad de usar un catalizador adicional y, empleando lodos activados de una planta de tratamiento de maíz. Por otro lado, en otro estudio de Minowa [45] usando como materia prima basura artificial a 250 y 300 °C, (18 MPa de presión) y con tiempos de reacción de 0,1 0,5 y 2 horas, sin catalizador, se obtuvo un rendimiento máximo a 340 °C y 0,5 horas. Yang [43] obtuvo rendimientos de bio-oil de 9,8%p a partir de la licuefacción de madera de abedul a 300 °C y 30 min de reacción. Así mismo, Zhang [28] expone en su estudio que el tiempo de reacción de 10 min favorece la producción de bio-oil, comparado con el tiempo de 30 min, bajo las mismas condiciones de experimentación. Finalmente, Xiu *et al* [31] reportaron que la prolongación en el tiempo de reacción no promueve la producción de bio-oil, sino más bien, podría aumentar los rendimientos de bio-char y syngas. En ese mismo estudio se aplicó una variación de la temperatura en el proceso HTL, desde los 200 a los 400 °C durante 30 min, obteniéndose un rendimiento máximo de aceite de 24,75 %p a 250 °C.

A partir de la información presentada, se presume que los rangos de temperatura (T), presión (P) y tiempo de reacción (τ) eficaces para descomponer la biomasa en condiciones subcríticas, son los que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Rangos de operación observados en estudios reportados en la bibliografía para el proceso HTL de biomasas.

CONDICIÓN DE OPERACIÓN	RANGO DE TRABAJO
T [°C]	250-350
P [MPa]	2-22
T [min]	5-10

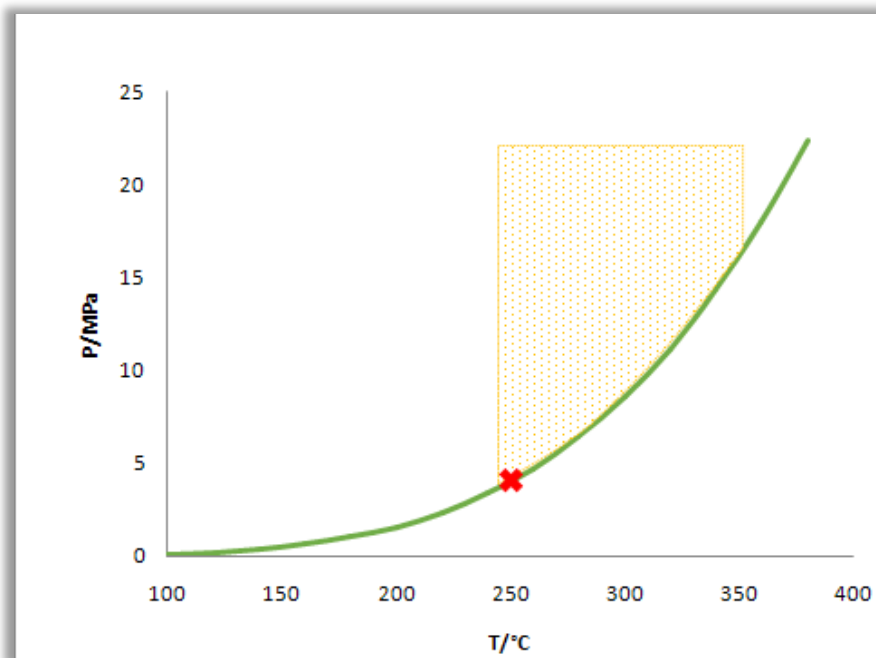
Teniendo en cuenta esta primera aproximación se realizaron algunas pruebas preliminares con el fin de determinar el rango real de operación y las limitaciones técnicas del equipo a disposición. Estas pruebas permitieron concluir que:

- La potencia de calentamiento de la unidad piloto no era adecuada para trabajar a una temperatura representativa dentro del rango de operación propuesto en la bibliografía (ver Tabla 4). Como consecuencia, la unidad piloto solo permite realizar un estudio en función del tiempo de reacción y manteniendo la temperatura y presión constantes e iguales para todas las pruebas. Esto consecuencia de la fuerte dependencia que existe entre estas dos variables en la región de operación próxima a la curva de saturación líquido-gas del agua en condiciones cercanas al punto crítico.

La Figura 3 presenta como zona sombreada, el rango de operación propuesto por la literatura para el proceso HTL. La cruz roja cercana a la curva de cambio de fase líquido-gas del agua corresponde a las condiciones elegidas para la realización de este estudio.

- La cantidad de biomasa alimentada al reactor está definida por la sección ocupada por el agitador, de tal manera que se mantuvo constante la cantidad agregada en 200 g, esto con el fin de evitar dificultades en el cierre del reactor, el bloqueo del agitador y lograr llegar a la temperatura establecida, ya que con cantidades de biomasa superiores las exigencias de calentamiento eran superiores a las dadas por la chaqueta de calentamiento del reactor.

Figura 3. Descripción del rango de operación propuesto en la bibliografía para los procesos de conversión hidrotérmicos y el punto de operación establecido en la curva de presión de vapor del agua.



- Para mantener la presión constante se operó constantemente la apertura manual de la válvula de salida de gases.

- Para estandarizar el proceso, se generaron los protocolos mencionados en la metodología (Ver Anexo A).

La bibliografía reporta que otra de las variables significativas en el proceso es el pH. Yin y Tan [12] estudiaron el rendimiento del bio-oil bajo condiciones ácidas (pH=3), neutras (pH=7) y alcalinas (pH=14) a una temperatura de entre 250-320 °C, encontrando que el rendimiento más alto de bio-oil se daba a condiciones ácidas. Por lo tanto, se decide desarrollar esta investigación bajo condicione de pH similares (pH=3,5) a las estudiadas por Yin y Tan. Esto se logró adicionando una cantidad de 10-15 ml de ácido acético, por ser un componente producto de la descomposición de la celulosa, en cada una de las pruebas. La medida del pH se realizó usando un pHmeter HI 3220.

Finalmente, las condiciones de operación establecidas para desarrollar esta investigación se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de operación establecidas para el plan experimental realizado y desarrollado en el estudio HTL de biomosas lignocelulósicas.

	BIOMASA [g]	TEMPERATURA [°C]	PRESIÓN [MPa]	TIEMPO REACCIÓN [min]	pH
BF	200	250	2,4	5-10	3,5
TM	200	250	2,4	5-10	3,5

A partir de las condiciones anteriormente mostradas, se diseña un plan experimental (ver Tabla 6) de 4 pruebas con su respectiva replica. Todas las pruebas se llevaron a cabo a las condiciones mostradas en la Tabla 5 y siguiendo los protocolos desarrollados en la puesta en marcha.

Tabla 6. Plan experimental.

PRUEBA	BIOMASA	TIEMPO REACCIÓN [MIN]
BF-1	BF	5
BF-2	BF	10
TM-1	TM	5
TM-2	TM	10

3.4 CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS SÓLIDOS

3.4.1 Poder Calorífico Superior

Gao [46] reportó en su estudio que el PCS del sólido obtenido en el proceso HTL de biomasa real variaba entre 15,35–26,92 MJ/kg, acorde con los valores observados para las biomosas estudiadas y reportadas en la Tabla 7. Por otro lado, comparando el PCS de los sólidos con el reportado para el carbón del Cerrejón (27,9980 MJ/kg) [49], se observa que el valor es semejante, por lo que es posible usar este producto como combustible sustituto del carbón.

Tabla 7. PCS de los sólidos obtenidos en el estudio HTL de biomosas lignocelulósicas.

	PCS
BF-1	22,0993 ± 1,2590
BF-2	23,1628 ± 0,8742
TM-1	22,9757 ± 2,0571
TM-2	24,8869 ± 1,6551

3.4.2 Análisis próximo

De forma general, la norma ASTM 3175 y la norma ISO 562 afirman que un carbón con alto contenido de material volátil (MV) permite que el proceso de combustión se dé más fácilmente. Según esto, y considerando el alto contenido de MV en los sólidos formados en cada una de las pruebas, se presume que dichos sólidos pueden ser considerados como sustitutos de los combustibles sólidos, como el carbón, debido a su facilidad para realizar el proceso de combustión. Por otro lado, al comparar el contenido de MV de los sólidos con el contenido del MV del carbón del cerrejón, se observa que el contenido es mucho mayor en los sólidos en estudio. Respecto al carbón fijo (CF), se reporta un valor de 15-25 %p aproximadamente. Este valor, comparado con otros combustibles sólidos, es menor. Esto podría ocasionar que el poder calorífico de estos sólidos sea bajo [50].

Tabla 8. Análisis próximo realizado a los sólidos formados en cada una de las pruebas realizadas por medio del proceso HTL.

PRUEBA	HUMEDAD (%p)	MATERIAL VOLATIL (%p)	CARBON FIJO (%p)	CENIZAS (%p)
BF-1	11,57	82,58	0,07	17,34
TM-1	9,66	67,07	13,65	19,27
BF-2	5,52	67,70	26,13	7,16
TM-2	4,80	69,58	22,38	8,00

3.4.3 Análisis elemental

La composición elemental de los productos sólidos se muestra en la Tabla 9. El C es mayor cuando se alcanza el tiempo de reacción de 10 min tanto para el BF como para la TM. Gao reporta en sus dos estudios sobre caracterización de

productos de licuefacción hidrotérmica de biomasa [46, 47] un rango de entre 45-67 %p para el C, lo que concuerda con el análisis elemental realizado a los productos sólidos obtenidos a partir de BF y TM.

Por otro lado, no se observa un comportamiento concordante con lo reportado en la literatura para el H. En este estudio su fracción másica no supera el 1 %p siendo muy inferior a lo reportado por Gao (4-6 %p). Las razones de tal diferencia pueden provenir de la manera como el análisis fue realizado, subestimando la cantidad de agua producida durante la combustión. Esto se apoyó en la observación visual una vez finalizado el protocolo de la norma ASTM D 3178, de existencia de agua condensada en las paredes de la bomba calorimétrica.

Tabla 9. Análisis elemental obtenido bajo la norma ASTM D 3178.

	ANÁLISIS ELEMENTAL (%p)		
	C	H	O
BF-1	43,48 ± 0,22	0,68 ± 0,13	55,84 ± 0,36
BF-2	44,33 ± 1,39	0,5 ± 0,15	55,18 ± 1,54
TM-1	47,44 ± 2,86	0,75 ± 0,21	51,81 ± 3,07
TM-2	48,16 ± 3,30	0,92 ± 0,07	50,93 ± 3,37

A manera de comparación, se realiza el cálculo del análisis elemental de los sólidos formados bajo la correlación propuesta por Parkinh *et al* [51]. Al realizar el cálculo del C a los sólidos formados en cada una de las pruebas se encuentra que tras 10 min de reacción la composición de éste es similar a la que se obtuvo bajo la norma ASTM D 3178, por lo que se rectifica que dicha composición está en el orden del 40 %p. Sin embargo, con el tiempo de reacción de 5 min no ocurre lo mismo. Para la TM se tiene que el valor del porcentaje de C calculado por la correlación es menor al valor determinado siguiendo la norma. Ya que la diferencia

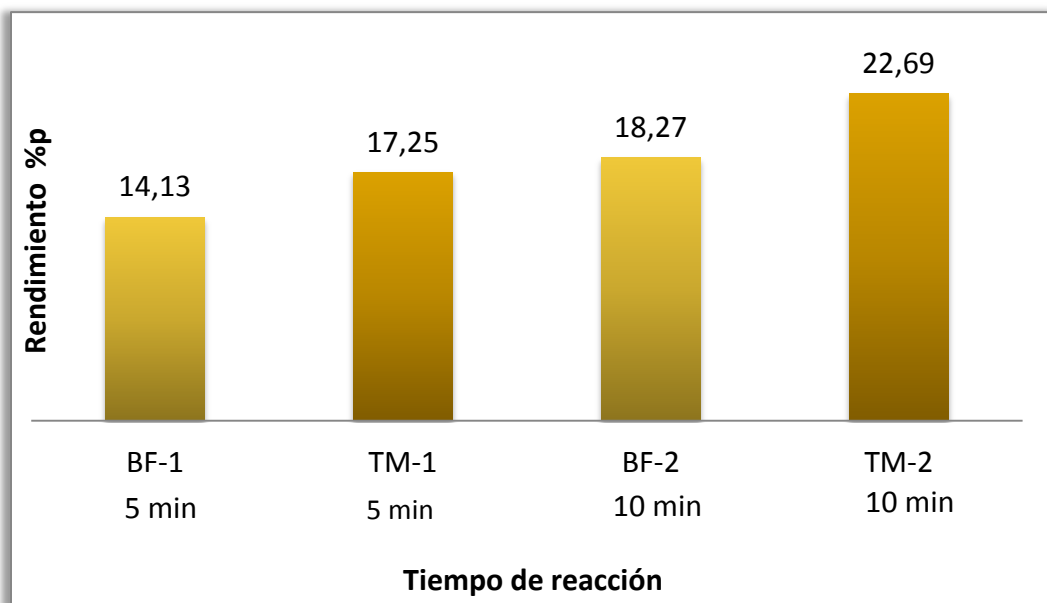
no es significativa (del 8 %p aproximadamente), esto se puede atribuir al margen de error que contempla la correlación, el cual es del 3,21% (error absoluto). Por otro lado, para el BF a los 5 min de reacción no fue posible aplicar la correlación establecida en la norma ASTM D 3178 porque el valor del CF no está dentro del rango necesario para llevar a cabo el cálculo (4,7-38,4 %p), por lo que no se reporta el valor.

Tabla 10. Análisis elemental obtenido bajo la correlación propuesta por Parikh J, Channiwala SA y Ghosal GK

PRUEBA	C	H	O
BF-1	-	-	-
BF-2	48,3890	5,5562	40,1687
TM-1	39,7033	4,8681	36,0749
TM-2	46,7206	5,4777	39,9236

Los rendimientos de los sólidos formados para cada una de las biomásas lignocelulósicas estudiadas se presentan en la Figura 4. Se observa un máximo en el rendimiento de sólidos que es alcanzado cuando el tiempo de reacción es de 10 min. Es decir, un aumento del tiempo de reacción conlleva al aumento de sólidos formados debido probablemente a reacciones de craqueo, como igualmente fue observado por Yin y Tan [12] en su investigación. Boocock *et al* [33] igualmente confirmaron experimentalmente que a tiempos de reacción prolongados se disminuye la producción de bio-oil y se favorece la formación de bio-char y syngas.

Figura 4. Rendimiento de los sólidos formados en %p



3.5 CARACTERIZACIÓN DE LÍQUIDOS

Se aclara que no se cuenta con información bibliográfica sobre los productos obtenidos por HTL de BF y TM ya que no se han reportado, hasta la fecha, estudios en los que se empleen estas biomásas.

La fase acuosa obtenida en cada una de las pruebas, se analizó por GC/FID y MS/FID con el fin de identificar sus constituyentes químicos. La composición de los principales compuestos se expresa como porcentaje de área de pico (%) basados en el área total de los picos seleccionados en los cromatogramas. En la Tabla 11 se muestran los compuestos químicos identificados.

Se observa que los compuestos identificados presentados confirman una de las características principales de la HTL, que es la disminución de compuestos oxigenados en el bio-oil con respecto al obtenido por pirólisis [8, 15].

Con respecto al tiempo de reacción (τ) se observa que los compuestos identificados formados a partir del BF, disminuyen su concentración con un aumento en el τ con excepción del 1,4 metil éster ácido pentadecanoico, el cual presenta un aumento significativo. Esto debido al efecto que tiene el τ en el aumento de la deshidratación de celulosa, lo que favorece la formación de ácidos orgánicos [46]. La disminución en la mayoría de los componentes constituyentes del bio-oil se atribuye a una posible descomposición de los mismos para dar lugar a la formación de bio-char y syngas, como se menciona anteriormente según estudios de Xiu [31].

Refiriéndose a la TM, se observa que el aumento del τ favorece la formación de α -pineno y deceno, principalmente. Se cree que esto se debe al alto porcentaje de lignina presente en la biomasa. Sin embargo, a pesar de que estos dos componentes no se reportan como principales en la degradación de la lignina, si se concuerda en lo enunciado por Gao *et al* [46] en cuanto a la presencia de fenoles, metoxifenoles y otros aromáticos como componentes principales resultado de la degradación de la lignina [13]. Dichos compuestos no pudieron ser cuantificados (Ver Tabla 12).

Tabla 11. Resultado del análisis GC/FID Y MS/FID para la fase acuosa obtenida de la descomposición del BF y la TM vía HTL.

COMPONENTE QUÍMICO	FORMULA	ÁREA: [A/ΣA]*100			
		BF-1	TM-1	BF-2	TM-2
Estireno	C8H8	8,759	NR	NR	NR
Pineno	C10H16	18,227	26,307	14,305	31,491
Deceno	C10H20	16,917	22,668	11,095	30,656
3 Careno	C10H16	10,820	9,180	4,853	NR
Benzothiazole	C7H5NS	NR	5,897	NR	2,068
1 Hexadeceno	C15H31	7,385	5,496	5,614	NR
1 Tetradeceno	C14H28	3,564	12,002	5,152	13,260
1 Octadeceno	C18H36	4,100	NR	1,926	NR
1-4 Metil Éster Ácido Pentadecanoico		30,228	18,449	57,055	22,525

Tabla 12. Otros compuestos formados no cuantificados respecto al porcentaje de área.

OTROS COMPUESTOS	
BF	TM
Butil-éster-ácido acético	Metil Benceno
Etil benceno	2-furfuraldehido
Dimetil benceno	Etil benceno
Etenil Benceno	1,4-Dimetil benceno
1,4-Metil-éster-ácido pentadecanoico	2-Metoxi fenol
Metil-éster-ácido octadecanoico	Metil-éster-ácido hexadecanoico
Hexametil-ciclotrisiloxano	Octametil-cilcotrisiloxano

Al igual que en la degradación del BF, en la TM se evidencia un aumento en la cantidad de 1,4 metil éster ácido pentadecanoico aunque en menor proporción. Se puede inferir que aunque se tiene un contenido alto de celulosa (similar al del BF), el componente mayoritario en ésta es la lignina, por lo que el aumento del ácido no es significativo, comparado con lo ocurrido en el BF.

Uno de los papeles importantes del agua en la conversión hidrotermal de la biomasa radica en que el exceso de ésta influye en el desplazamiento de las reacciones de descomposición de la biomasa para producir H_2 con alto rendimiento, CO_2 y CH_4 [15]. Esto permite inferir que la estructura de la celulosa y la lignina se rompen y organizan de tal manera que es posible la formación de cadenas lineales, ramificadas y cíclicas en el bio-oil.

4 CONCLUSIONES

Cumpliendo con el objetivo principal del proyecto, se logró confirmar la viabilidad en la descomposición de residuos agrícolas a partir de HTL para la producción de biocombustibles. Además se logró determinar la influencia del tiempo de reacción sobre los compuestos obtenidos a partir de dos tipos de biomasa lignocelulósicas como fueron el bagazo de fique y la tusa de maíz.

La obtención de bio-combustibles a partir de la degradación de biomasa por vía HTL genera un producto líquido con una cantidad baja de compuestos oxigenados, abriendo así la posibilidad del uso de este tipo de combustibles como sustituyentes a los combustibles fósiles.

Los sólidos formados por la descomposición de la biomasa lignocelulósica a través del proceso HTL presentan un alto contenido de material volátil, lo que permite que estos sólidos puedan realizar el proceso de combustión con facilidad. Sin embargo, el bajo contenido de carbón fijo podría ocasionar que el valor del poder calorífico de estos disminuya, lo que sería una desventaja desde el punto de vista energético.

5 RECOMENDACIONES

Mejorar el suministro energético del equipo actual con el fin de lograr el alcance de condiciones de operación más severas que posibiliten un estudio de influencia de la temperatura sobre el rendimiento del aceite y su composición en compuestos oxigenados.

Realizar estudios de descomposición de la celulosa por vía HTL que permitan identificar los efectos aislados de la lignina en estudios de biomasa lignocelulósicas. Esto del hecho que es técnicamente viable utilizar celulosa como materia prima a diferencia de la lignina, la cual no se encuentra aislada naturalmente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SALGADO FERNÁNDEZ, José María. Guía completa de la biomasa y los combustibles. Madrid: AMV Ediciones, 2010. 336 p. ISBN 978-84-96709-62-1.

[2] GÓMEZ, Alexánder; KLOSE, Wolfgang y RINCÓN, Sonia. Pirólisis de biomasa: cuesco de palma. Alemania: Kassel University Press, 2008. ISBN 978-3-89958-457-8.

[3] ABNISA, Faisal y WAN Mohd Ashri Wan Daud. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional techique to obtain a high-grade pyrolysis oil. En: Energy Conversion and Management. Julio, 2014. Vol.87, p. 71–85.

[4] MANCILLA, Álvaro Javier. Metodología de extracción de fenoles presentes en el bio-oil partir de biomasa residual. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander

[5] MCKENDRY, Petter. Energy production from biomass (part II). En: Bioresource Technology. 2002, vol.83, p. 47-54.

[6] ONAY, O, *et al.* *Comparison of the generation of oil by the extraction and the hydrolysis of biomass.* En: Fuel. Agosto, 2005, vol.85, no.3, p. 382-392.

[7] TEKIN, Kubilay; KARAGÖZ, Selhan y BEKTAŞ, Sema. A review of hydrothermal biomass processing. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Agosto, 2014, vol.40, p. 673–687.

[8] ZHANG, Yuanhui. Hydrothermal liquefaction to convert biomass into crude oil. En: Biofuels from agricultural wastes and byproducts. Blackwell Publishing. p. 201-232.

[9] TOOR, Saqib Sohail; ROSENDAHL, Lasse y RUDOL, Andreas. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. En: Energy. 2011, vol.36, p. 2328-2342.

[10] SHAFIEE, Shahriar y TOPAL, Erkan. When will fossil fuel reserves be diminished? En: Energy Policity. Septiembre, 2009, vo.37, no.1, p. 181-189.

[11] GAI, Chao, *et al.* Co-liquefaction of microalgae and lignocellulosic biomass in subcritical water. En: Bioresource Technology. Marzo, 2015, vol.185, p. 240-245.

[12] YIN, Sudong y TAN, Zhongchao. Hydrothermal liquefaction of cellulose to bio-oil under acidic, neutral and alkaline conditions. En: Applied Energy. 2012, vol.92, p. 234-239.

[13] CHAN, Yi Heng, *et al.* Bio-oil production from oil palm biomass via subcritical and supercritical hydrothermal liquefaction. En: J of supercritical fluids. 2014, vol.95, p. 407-412.

- [14] ELLIOTT, Douglas C., *et al.* Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. En: Bioresource Technology. Octubre, 2015, vol.178, p. 147–156.
- [15] KRUSE, Andrea y DAHMEN, Nicolaus. Water – A magic solvent for biomass conversion. En: J. of supercritical fluids. Octubre, 2015, vol.96, p. 36-45.
- [16] SINGH, Rawel, *et al.* Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers En: Bioresource Technology. Agosto, 2014, vol.165, p. 319-322
- [17] SMITH, Megan y KEENER, Harold. *Manure processing technologies: Hydrothermal liquefaction.* Ohio State University.
- [18] ABAS, N.; KALAIR, A. y KHAN, N. Review of fossil Fuels and future Energy technologies. En: The journal of policy, planning and futures studies. 2005, vol.37, no.8, p. 795-812.
- [19] BRIDGWATER, Tony. Biomass for energy. En: Journal of the Science of Food and Agriculture. 2006, vol.86, no.12, p. 1755-1768.
- [20] GUILLAIN, Mauviel, *et al.* *Attrition-free pyrolysis to produce bio-oil and char.* En: Bioresource Technology. Didiembre, 2009, vol.100, no.23, p. 6069-6075.

[21] LU, Qiang; ZHI, When-Li y ZHU, Xi-Feng. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. En: Energy conversion and management. Mayo, 2009, vol.50, no.5, p. 1376-1383.

[22] BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D. y RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. En: Organic Geochemistry. Diciembre, 1999, vol.30, no.12, p. 1479-1493.

[23] OASMA, Anja y CZERNIK, Stefan. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils. En: Energy Fuels. 1999, vol.13, no.4, p. 914-921.

[24] PARIHAR, M.F., *et al.* An experimental study on pyrolysis of biomass. En: Proceso de seguridad y proteccion ambiental. 2007, vol.85, no.5, p. 458-465.

[25] BHASKAR T., *et al.* Hydrothermal upgrading of wood biomass: Influence of the addition of K₂CO₃ and cellulose/lignin ratio. En: Fuel. Agosto, 2008; vol.87, p. 2236-2242.

[26] TUNGAL, Richa y SHENDE, Rajesh V. Hydrothermal liquefaction of pinewood (*Pinus ponderosa*) for H₂, biocrude and bio-oil generation. En: Applied Energy. Diciembre, 2014, vol.134, p. 401-412

[27] ZHONG, Chongli y WEI, Xiaomin. A comparative experimental study on the liquefaction of wood. En: Energy. Septiembre, 2004, vol.29, no.11, p. 1731-1741.

[28] ZHANG, Bo; KEITZ, Marc Von y VALENTAS, Kenneth. Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials. En: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Enero, 2009, vol.84, no.1, p. 18-24.

[29] KARAGÖZ S., *et al.* Low-Temperature Hydrothermal Treatment of Biomass: Effect of Reaction Parameters on Products and Boiling Point Distributions. En: Energy Fuels. 2004, vol.18, no.1, p. 234-241.

[30] SUGANO M., *et al.* Hydrothermal liquefaction of plantation biomass with two kinds of wastewater from paper industry. En: Journal of Materials Science. 2007, vol.43, p. 2476-2486.

[31] XIU, Shuangning, *et al.* Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: Effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil. En: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Mayo, 2010, vol.88, no.1, p. 73-79.

[32] SHUPING, Zou *et al.* Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* cake. En: Energy. Diciembre, 2010, vol.35, no.12, p. 5406-5411.

[33] BOOCOCK, D. y SHERMAN, K.M. Further aspects of powdered poplar wood liquefaction by aqueous pyrolysis. En: The Canadian journal of chemical engineering. Marzo, 2009, vol.63, no.4, p. 627-633.

[34] ESCALANTE, Humberto, *et al.* Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia. Colombia. 2010

- [35] SOLANO, A. U. Caracterización de los residuos de cultivos agrícolas de aguacate, arracacha, frijol, guayaba y piña producidos en Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. 2014.
- [36] MEJÍA, Jennifer y RONDÓN, Jennifer. Caracterización fisicoquímica de biomasa agrícola representativa en Santander: “papa, yuca, mora, papaya, cebolla junca”. Universidad Industrial de Santander. 2013
- [37] GÓMEZ, D. y PARRA, J. Caracterización fisicoquímica de residuos agrícolas en Santander: “cacao, cítricos, fique y tomate”. Universidad Industrial de Santander. 2013.
- [38] NOGUÉS, F.; GARCIA, D. y REZEAU, A. Energía de la biomasa. Zaragoza: Prensas Universitarias de Zaragoza. 2010.
- [39] ORDUZ, J. Modelo matemático para evaluar el potencial energético de la biomasa residual en Colombia. (Tesis maestría). Universidad Industrial de Santander. 2011.
- [40] SAVITRI, Garivait, *et al.* Physical and chemical properties of Thai biomass fuels from agricultural residues. En: Bioresouruce Technology. Noviembre, 2008, vol.83 p. 79-82.
- [41] KHAN, A. A., *et al.* Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. En: Fuel Process Technology. Enero, 2007, vol.98, p. 1440-1447.

[42] MURAKAMI, M., *et al.* Direct liquefaction of activated sludge from aerobic treatment of effluents from the cornstarch industry. En: Biomass.1990, vol.23, p. 215-228.

[43] YANG, Y.F., *et al.* Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae. En: Resource Conservation and Recycling. 2004, vol.43, p. 21-33.

[44] MINOWA, Tony, *et al.* Hydrothermal reaction of glucose and glycine as model compounds of biomass. En: Journal of the Japan Institute of Energy. 2004, vol.83, p. 794-798.

[45] MINOWA, T.; KONDO, T. y SUDIRJO, S. Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues. En: Biomass and Bioenergy. 1998, vol.14, no.59, p. 517-524.

[46] GAO, Ying, *et al.* Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. En: Energy. Junio, 2012, vol.42, p. 457-465.

[47] GAO, Ying, *et al.* Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass. En: J Fuel chem. Technol. 2011, vol.39, no.12, p. 893-900.

[48] CARDENAS, A. y SÁNCHEZ, J. Análisis técnico-económico de la pirólisis de biomasa residual agrícola en Santander: perspectivas y escenarios. Universidad Industrial de Santander. 2014.

[49] CORREDOR, O. Evaluación del potencial energético de la biomasa residual proveniente de cultivos energéticos. Universidad Industrial de Santander. 2013.

[50] MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. *Cadena del carbón*. Colombia. 2012.

[51] PARIKH, Jigisha; CHANNIWALA, S. A. y GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. En: Fuel. Agosto, 2007, vol.86, p. 1710-1719.

ANEXOS

ANEXO A. PROTOCOLOS DE OPERACIÓN

PROTOCOLO DE CARGA

Este protocolo contempla los siguientes pasos:

1. Se pesa la cantidad de biomasa establecida para la prueba y se fija su pH en 3,5.
2. Se carga al reactor la biomasa pesada.
3. Se supervisa el buen estado del sello interior de grafito del reactor y se cierra debidamente asegurando su sello exterior.
4. Se conectan las tuberías tanto de entrada como de salida de gas y de agua de enfriamiento.

PROTOCOLO DE ARRANQUE Y PARADA

Una vez alimentado el reactor y establecidas las condiciones de Presión (P), Tiempo de reacción (τ) y Temperatura (T) para la prueba se procede de la siguiente manera:

1. Se purga el reactor con el gas de proceso (N_2)
2. Se alimenta el N_2 hasta una presión de 350 psi. A medida que progresa la presurización se verifica que no se presenten fugas en la tubería y en la tapa del reactor.

3. Una vez se llegue a la presión de trabajo y no se evidencien fugas se cierra la válvula de entrada de gas.
4. Se toma la temperatura inicial del reactor, se fija en el controlador su set point en 250°C y se inicia el calentamiento.
5. Durante el calentamiento se toma cada 5 min la temperatura.
6. Cuando se alcanza la temperatura deseada, esta se debe mantener durante el tiempo de reacción establecido para la prueba a presión de trabajo constante con el fin de llevar a cabo la descomposición de la biomasa. Posterior a ese tiempo se cambia el set point de la temperatura a 40 °C, se despresuriza el reactor hasta 100 psi y se da ingreso al agua de enfriamiento.

PROTOCOLO DE DESCARGA

Se recomienda destapar el reactor a una temperatura menor o igual a 60°C usando guantes de asbesto. El protocolo de descarga consta de los siguientes pasos.

1. Desmontar el sello exterior del reactor y levantar sutilmente la tapa para no averiar el sello interior de grafito.
2. Extraer el bio-char de la parte interior del reactor y registrar su peso.
3. Lavar con el solvente indicado partes de la tapa donde se evidencie presencia de bio-oil.

4. Almacenar las muestras líquidas en un refrigerador y envasar los productos sólidos para su posterior caracterización.

5. Se desmontan las tuberías instaladas al inicio y se procede a la limpieza del reactor para la próxima prueba.

ANEXO B. TAMICES NORMA ASTM E-11

La siguiente tabla muestra el diámetro de cada una de las mallas, según su número.

Numero	Luz (mm)
3,5	5,600
4	4,750
5	4,000
6	3,350
7	2,800
8	2,360
10	2,000
12	1,700
14	1,400
16	1,180
18	1,000
20	0,850
25	0,710
30	0,600
35	0,500
40	0,425

ANEXO C. MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL CÁLCULO DEL POTENCIAL ENERGÉTICO (PE) Y EL PODER CALORÍFICO INFERIOR (PCI).

Potencial Energético:

$$PE = \alpha * A * R_c * \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m Fr_{ki} * Fr_{ski} * PCI_{ki} \quad \text{[Ecuación 1]}$$

Donde:

PE : Potencial Energético expresado en [TJ/año],

α : Factor de conversión de unidades [$1 * 10^{-6}$],

A : Representa las hectáreas cultivadas en un año,

R_c : Es el rendimiento del cultivo definido como la relación entre las toneladas de producto principal y las hectáreas sembradas,

Fr : Es el factor de residuo generado por la relación entre las toneladas de residuo y las toneladas de producto principal,

Fr_s : Es la fracción de residuo seco generada por la relación de las toneladas de residuo seco y las toneladas de residuo húmedo y

PCI : Es el poder calorífico inferior [kJ/kg].

Poder Calorífico Inferior:

$$PCI_{bs} = PCS_{bs} - (9 * 2,449 * H_{bs}) \quad \text{[Ecuación 2]}$$

Donde:

H_{bs} : Es la fracción másica de hidrógeno en el combustible en base seca.

2,449: Entalpia de vaporización del agua formada en la combustión [J/g].

La determinación del análisis próximo, se realizó por termogravimetría en una balanza TGA 2050, según la norma A

ANEXO D. EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

Esta extracción que se realizó por método Soxhlet, se hizo con el fin de recuperar el producto líquido presente el producto sólido. Antes de iniciar el procedimiento se dispone de un tubo Soxhlet de 100 ml, un balón de vidrio de 250 ml, un tubo condensador, una plancha de calentamiento con agitación magnética, 150 ml de acetato de etilo (solvente de arrastre), termómetro, aceite de calentamiento, soporte vertical y papel filtro de 25 ml de diámetro. Se realiza la extracción siguiendo el siguiente procedimiento:

1. Se elabora con papel filtro el cartucho que contendrá la muestra sólida dentro del tubo Soxhlet.
2. Se pesa una muestra de 10 g del producto sólido obtenido en la prueba, se ubica dentro del cartucho y registra su peso completo.
3. En una bureta se mide la cantidad de acetato de etilo y se transfiere al balón.
4. Se ubica el cartucho dentro del tubo Soxhlet y se realiza el montaje como lo muestra la figura.
5. Se fija la plancha de calentamiento a una temperatura de 260°C con el fin de mantener la temperatura del aceite entre 90 y 100°C y se da paso al agua de condensación.
6. Una vez el solvente ha alcanzado el punto de ebullición el vapor asciende por un costado del tubo Soxhlet y se condensa dentro de este hasta sumergir totalmente el cartucho con la muestra. Una vez el tubo Soxhlet llena su volumen

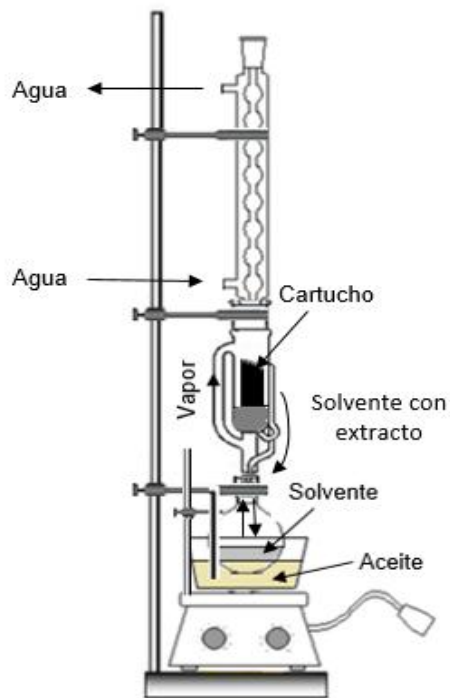
con solvente, por efecto sifón este vuelve a depositarse en el balón arrastrando el producto líquido extraído. Se permite la repetición de esta operación durante 7 horas.

7. Una vez cumplido el tiempo de extracción se apaga la plancha de calentamiento y se espera que el sistema disminuya su temperatura

8. Con el sistema enfriado se hace el desmontaje de los elementos y se almacena el producto líquido extraído en la matriz del solvente en un refrigerador.

9. Se extrae el cartucho con el sólido y se somete a secado en un horno a 80°C durante 12 horas.

10. Cumplido el tiempo de secado se toma el peso del sólido y se determina el rendimiento de la extracción



ANEXO E. BIOMASAS PRESELECCIONADAS

CULTIVO	RESIDUO	TRADICIÓN	PE RESIDUO (TJ/AÑO)	CELULOSA	LIGNINA
Limón	Poda	4%	35,54	34,93	21,02
	Cascara			14,19	12,89
Plátano	Raquis	7%	206,13	29,53	20,59
	Vástago			20,18	2,7
	Rechazo			30,08	30,59
Tomate	Rastrojo (Planta)	10%	50,7	27,26	14,17
	Descarte			13,26	6,86
Café	Pulpa	11%	1077,44	26,06	23,34
	Cisco			35,55	32,33
	Tallo			34,84	30,39
Maíz	Rastrojo	16%	945,08	31,51	45,6
	Tusa			46,82	48,64
	Capacho			49,69	45,89
Piña	Descarte	17%	4062	28,93	32,92
	Cáscara			30,95	7,49
	Corazón			21,35	7,63

	Poda			27,88	13,03
Caña Panelera	Bagazo	18%	9677,63	38,94	27,34
	Hojas - Cogollo			VNR	VNR
Palma de Aceite	Cuesco	23%	3401,65	22,45	41,32
	Fibra			8,38	27,05
	Raquis			VNR	VNR
Cebolla Junca	Descarte	24%	54,35	22,33	5,97
	Hojas			26,24	7,56
Mora	Corona, Corazón y Semillas	26%	442,42	19,2	26,55
	Descarte			14,76	25,21
	Hojas y Tallos			25,43	19,17
Guayaba	Descarte	27%	24,45	21,07	17,22
	Poda			38,93	4,52
Fique	Bagazo	29%	27,85	41,81	15,76
Yuca	Cascara	30%	168,03	20,08	16,65
	Descarte			7,62	3,95
	Hojas			18,45	32,46
	Tallos			30,63	18,33
Aguacate	Descarte	34%	71,79	26,07	36,6
	Cáscara			21,26	28,63
	Semilla			18,27	7,14
	Rama			28,35	27,34

	Poda			39,95	20,03
Papaya	Cascara y Semillas	44%	8,49	15,58	135,54
	Descarte			10,56	3,74
	Hojas y Tallos			31,82	9,12
Papa	Cascara	52%	193,99	13,1	6,69
	Descarte			7,06	3,47
	Hojas y Tallos			28,22	14,18
Mandarina	Poda	56%	222,49	30,42	24,87
	Cascara			23,39	13,27
Arroz	Tamo	67%	35,12	23,07	33,92
	Cascarilla			53,93	41
Banano	Raquis	68%	55,73	VNR	VNR
	Vástago			VNR	VNR
	Rechazo			VNR	VNR
Naranja	Poda	71%	56,3	30,64	25,75
	Cascara Interna			24,55	13,37
	Cascara Externa			23,72	10,65
Caña de Azúcar	RAC (cogollo, hojas verdes y secas)	NR	NR	34,64	29,1
	Bagazo			40,65	27,09
Arracacha	Descarte	NR	42,14	22,39	34,27
	Poda			20,14	18,04

Cacao	Hojas	NR	1703,28	20,14	32,8
	Tallos			30,27	23,34
	Frutas de Descaste			25,11	25,15
	Cacota			21,19	25,3

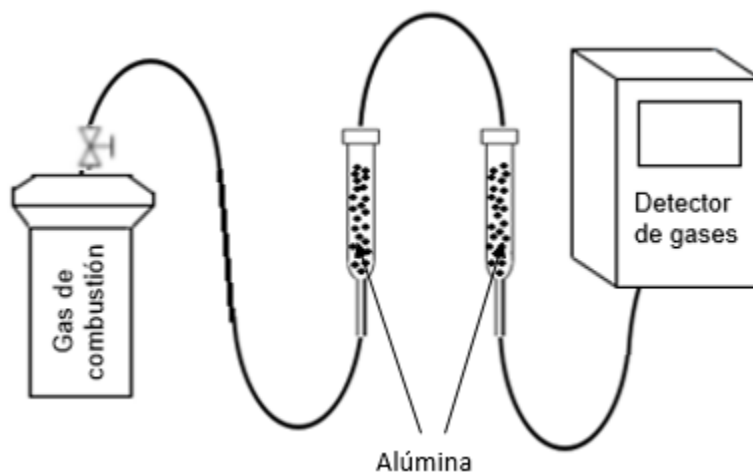
ANEXO F. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE LOS FACTORES PONDERADOS

CULTIVO	RESIDUO	TRADICIÓN	HUMEDAD	PE RESIDUO (TJ/AÑO)	VALORES PONDERADOS			PONDERADO TOTAL
Plátano	Rechazo	7	84,85	875,43	8	8	2	7,4
Tomate	Rastrojo (Planta)	10	89,75	29,22	10	7	1	8,2
	Descarte		91,97	18,68	10	7	1	8,2
Café	Pulpa	11	80,62	7206,79	6	7	10	6,7
Maíz	Tusa	16	85	3845,88	8	5	6	6,9
Piña	Descarte	17%	83,49	39,03	3	5	1	3,4
	Cáscara		74,96	15,18	3	5	1	3,4
	Corazón		85,57	59,12	9	5	1	7
	Poda		86,4	3948,66	9	5	6	7,5
Cebolla Junca	Descarte	24%	71,45	29,34	1	2	1	1,3
	Hojas		82,53	25,02	7	2	1	4,9
Mora	Corona, Corazón y Semillas	26	82,4	13,49	7	2	1	4,9
	Descarte		83,91	13,10	8	2	1	5,5
Guayaba	Descarte	27	81,32	3,32	6	1	1	4
Fique	Bagazo	29%	85,36	26,22	8	1	1	5,2

ANEXO G. ANÁLISIS ELEMENTAL

Este análisis que se realizó apoyándonos en la norma ASTM D 3175 y permitió la cuantificación del carbono e hidrógeno presente en los sólidos generados en la hidropirólisis de Bagazo de fique (BF) y Tusa de Maíz (TM). Para la realización de este análisis se contó con: una bomba calorimétrica PARR 6200, un detector de gases ENERAC 700, óxido de aluminio (absorbente), dos tubos de vidrio de 20 ml cada uno y una balanza de 4 cifras. Para la ejecución del análisis se procede de la siguiente manera:

1. Inicialmente se lleva a cabo la quema de una muestra del producto sólido generado en la bomba calorimétrica, que además de fijar los productos de la combustión completa, determinar el PCS del sólido en estudio.
2. Se llenan los dos tubos con alúmina y se registra el peso de cada uno.
3. El recipiente cerrado en el que se lleva a cabo la reacción se extrae de la bomba y se conecta a un tren de absorción como lo muestra la figura



4. Una vez dispuesto el montaje se da paso al gas a través del tren de absorción manipulado la válvula de salida de gases con el fin de retener la humedad presente en el gas.
5. Una vez todo el gas a abandonado la cámara de combustión se toma el porcentaje de concentración de CO_2 y se pesan los tubos.
6. Se pesan los tubos que contienen el absorbente y se registra su diferencia con respecto a su peso inicial y se obtiene el agua absorbida.
7. Una vez conocido la proporción de CO_2 y la humedad presente en el gas, mediante las relaciones estequiometrias de las reacciones de formación de agua y CO_2 se determina los hidrógenos, carbonos y oxígenos presentes en el gas.