

HYDROTHERMAL CARBONIZATION PROCESS TO IMPROVE TRANSPORTABILITY OF PLANT BIOMASS

PROCESO DE CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA PARA INCREMENTAR LA TRANSPORTABILIDAD DE LA BIOMASA VEGETAL

Mathias Schlegel¹; Bassel Ibrahim²; Ortiz-Laurel, H.³; Rössel-Kipping, D.^{4*}; Jozef Fras⁵; Norbert Kanswohl¹; Jens Zosel⁶

¹University of Rostock, Faculty of Agriculture and Environmental Sciences, 18059 Rostock, Justus-von-Liebig-Weg 6b, Germany. (mathias.schlegel@uni-rostock.de). ²Innovation and Education Center e.V. Hohen Luckow, 18239 Hohen Luckow, Bützower Str. 1a, Germany. (bassel.ibrahim@ibz-hl.de). ³Colegio de Postgraduados, Campus Córdoba, km 348, Carr. Fed. Córdoba-Veracruz, Congregación Manuel León, Amatlán de los Reyes, Veracruz. 94946. México. (hlaurel@colpos.mx). ⁴Colegio de Postgraduados, Campus San Luis Potosí. Iturbide No. 73, Salinas de Hgo., S.L.P., C.P. 78600. México. (edietmar@colpos.mx). ⁵Politechnika Poznanska, Katedra Nauk Ekonomicznych, 60-965 Poznan, Ul. Strzelecka 11, Poland. (jozef.fras@put.poznan.pl). ⁶Kurt-Schwabe-Institute for Measuring and Sensor Technology e.V., 04736 Waldheim, Kurt-Schwabe-Str. 4, Germany. (zosel@ksi-meinsberg.de).

*Autor de correspondencia: edietmar@colpos.mx

ABSTRACT

Objective: Integration of the hydrothermal carbonization process in the treatment of biological wastes in order to increase biomass transportability by obtaining new products with added value.

Design/methodology/approach: Fresh biomass is poured into a hermetic and pressurized reactor. Process progress is determined first from data coming of lignocellulose composition in the biomass and from processing conditions; temperature, pressure and processing time. Samples must be extracted which should be synchronized with technical pauses during the process advancement, to be analytically assessed. Slurry from HTC can be extracted in liquid state through valves placed on the reactor.

Results: A stable quality of carbon obtained from biomass from various sources can be attained, when measurements are made at relatively short intervals along the process. This offers the opportunity to control and optimize the process performance, supported by results obtained in real time.

Study limitations/implications: There are fluctuations in the quality of different types of biocarbon produced. Biomass composition must be analyzed, particularly the dry matter. At present, there are no suitable methods to monitor the carbonization process.

Findings/conclusions: Hydrothermal carbonization is a faster process and it is possible to interfere with it, in order to balance the different types of biocarbon in terms of quality, by performing adequate adjustments in function of data obtained in real time.

Keywords: quality control, process control, process techniques, hydrothermal, biocarbon.

RESUMEN

Objetivo: Integración del proceso de carbonización hidrotérmica en residuos biológicos para incrementar la transportabilidad de la biomasa mediante la obtención de productos con valor agregado.

Diseño/metodología/aproximación: Se suministra biomasa fresca a un reactor de presión hermético. El progreso del proceso está determinado por los datos de la composición de la lignocelulosa en la biomasa y por las condiciones del proceso; la temperatura, la presión y el tiempo de residencia. Deben extraerse muestras de manera sincronizada con las pausas técnicas durante el avance del proceso y deben ser evaluadas analíticamente. El lodo del HTC puede extraerse en estado líquido a través de válvulas en el reactor.

Resultados: Una calidad estable del carbón obtenido de biomasa proveniente de diferentes fuentes puede ser conseguida, al realizar mediciones a intervalos relativamente cortos durante el proceso, lo que abre la oportunidad para controlar y optimizar la conducción de estos procesos, sustentados en resultados obtenidos en tiempo real.

Limitaciones del estudio/implicaciones: Hay fluctuaciones en la calidad de los diferentes tipos de biocarbón producidos. La composición de la biomasa debe ser analizada, en particular la materia seca. No se dispone de métodos apropiados para monitorear el proceso de carbonización.

Hallazgos/conclusiones: La carbonización hidrotérmica es un proceso más rápido y es posible interferir en él para equilibrar los diferentes tipos de biocarbón en términos de calidad al realizar los ajustes adecuados en función de los datos obtenidos en tiempo real.

Palabras clave: control de calidad, control del proceso, técnicas de proceso, hidrotérmico, biocarbón.

rés por extraer, se encuentra en una dilución; representando cantidades mínimas de carbono. Por lo anterior y haciendo referencia al caso descrito anteriormente sobre las biomásas con baja densidad de carbón, es indicativo de que el transporte de estos materiales sea menos rentable. Además de que, el uso mayormente conocido para el carbón mineral, es como combustible, requiriéndose de un mayor grado de transportabilidad, lo cual impacta en los costos, razón que debe conducir a la búsqueda de otras opciones más interesantes para su uso (Trici *et al.*, 2007; Tropsch and Phillipovich, 1922). Entre alguna de éstas; su uso como un componente absorbente resulta bastante interesante. Ya que, cuando algunos elementos como el fósforo, el nitrógeno o el azufre es absorbido con el carbón, éste puede actuar por la polaridad de su molécula como un componente básico para la Terra Preta (Glaser *et al.*, 2001).

Para incrementar su transportabilidad, se promueve la integración de un proceso técnico de carácter termoquímico, para que influya sobre esa biomasa, especialmente conocido como carbonización hidrotérmica (HTC siglas – por su nombre en inglés). Este proceso simula fielmente el procesamiento natural descrito en párrafos anteriores.

MATERIALES Y MÉTODOS

Dos particularidades fundamentales caracterizan el HTC, en el que por los rangos operativo de los parámetros involucrados en el proceso, necesariamente debe ser llevado a cabo en un reactor de presión completamente hermético. Primeramente, se ajusta una alta temperatura (180 °C a 250 °C), la cual afecta directamente a la presión dentro del

INTRODUCCIÓN

El carbón mineral que actualmente se utiliza como material combustible fue producido en el periodo Carbonífero. En un inicio, la biomasa muerta proveniente de las zonas boscosas fue afectada por procesos microbiológicos y posteriormente por efectos tectónicos. Estos últimos provocaron que, elevadas presiones y temperaturas operaran sobre ese material biológico. Ante esas condiciones, se redujo considerablemente la proporción de oxígeno e hidrógeno presentes en la biomasa; que son los principales componentes del agua en las plantas, dando como resultado que, se incrementará el contenido de carbono y que, entre los grandes compuestos que se originaron fue el carbón mineral. Lo que caracteriza al carbón mineral así producido es, su elevada densidad energética comparada con el material original. Por lo que, en términos energéticos, resulta más atractivo transportar carbón mineral en lugar de madera (Trici *et al.*, 2007). Hoy en día, se dispone de sitios con abundante concentración de biomasa, la cual corresponde a los restos de los alimentos de la cocina, los residuos agrícolas o los residuos orgánicos de las comunidades entre otros. Estos no son, ni remotamente similares comparativamente a la biomasa muerta del periodo Carbonífero. Ya que éstos últimos contienen mucha agua, lo que significa que ese mineral llamado carbón en el que existe inte-

reactor (aprox. 10 - 40 bar). Esto último está determinado principalmente por la evaporación del agua de la planta y del agua adicional agregada para la conducción del proceso. El segundo aspecto, el cual puede considerarse como parcial e indirecto, es un reflejo para la optimización del primer aspecto mencionado anteriormente y consiste en utilizar solo biomásas frescas.

La posibilidad de utilizar biomásas frescas como materia prima, distingue a este proceso de otros tratamientos termoquímicos conocidos, como el de la pirólisis. En este último, solamente las biomásas más secas y que contengan lignocelulosa pueden ser carbonizadas. El equipo que se utiliza para conducir el proceso de la pirólisis no es tan complicado como lo es para el HTC, pero la producción de un carbón-HTC con la calidad deseada es más rápida con el HTC (Trici et al., 2007). En general, un lote de biomasa vegetal consiste de gran variedad de componentes. Además de las grasas y las proteínas, se puede encontrar un número considerable de hidratos de carbono. Entre estos últimos se encuentran los llamados lignocelulósicos, los cuales pueden ser subdivididos en hemicelulosa, celulosa y lignina. Esos componentes tienen distribuciones diversas en las diferentes plantas. Estas variaciones son también detectables dentro de la misma planta, lo cual convierte a la biomasa original en un material bastante heterogéneo. Por lo anterior y operando de acuerdo a las condiciones del proceso HTC, los componentes individuales de lignocelulosa son transformados a diferentes velocidades (Figura 1). La hemicelulosa es descompuesta con mayor rapidez que la lignina debido a su débil estructura interna. Las estructuras de los residuos derivados de esos componentes, permanecen más estables donde sus constituyentes muestran evidencias precisas de que se consolida la morfología del carbón deseado y así conseguir el biocarbón.

La morfología base de ese carbón se describe cualitativamente, consi-

derando el número y tamaño de los poros, la relación atómica carbono-oxígeno y el rendimiento, así como por otros parámetros. El progreso del proceso, que puede definirse con esos parámetros está determinado por la biomasa original inicial (composición de la lignocelulosa) por un lado, mientras que por el otro, por las condiciones del proceso, en particular la temperatura, la presión y el tiempo de residencia (Figura 1).

Previo a la carbonización, la composición de la materia prima utilizada debe ser estimada o analizada, en particular la materia seca. Esas y algunas otras mediciones son necesarias para los ajustes iniciales de la temperatura, la presión, el tiempo de residencia y otros parámetros del proceso. La calidad final del biocarbón producido puede ser evaluada solamente después de que se ha completado el proceso de carbonización. Cada proceso de carbonización conduce a calidades diferentes del biocarbón, debido a la heterogeneidad de la biomasa cruda mencionada anteriormente y su interacción con las condiciones del proceso. Esta variación tiene un efecto muy desventajoso cuando el biocarbón producido va a ser utilizado como un material funcional, por ejemplo, como un ingrediente para reforzar a los elastómeros y los plásticos (Autorenkollektiv A, 2017; Autorenkollektiv B, 2017). Por lo tanto, el problema radica en la dificultad para poder producir biocarbón con una calidad constante (Rödger et al., 2012). Lo anterior sustenta el desarrollo de las estrategias, la ingeniería del proceso y estar en

posibilidades de ofrecer las soluciones técnicas para la producción de un biocarbón con calidades suficientemente consistentes. En principio, se determinará en cual fase del proceso, la información que se consigue es relevante respecto a la esperada calidad. Para proporcionar dicha información, se monitorearán las rutas temporales que siguen las concentraciones de los productos esenciales, al iniciar y al concluir las reacciones descritas en la Figura 1. Debido a las altas

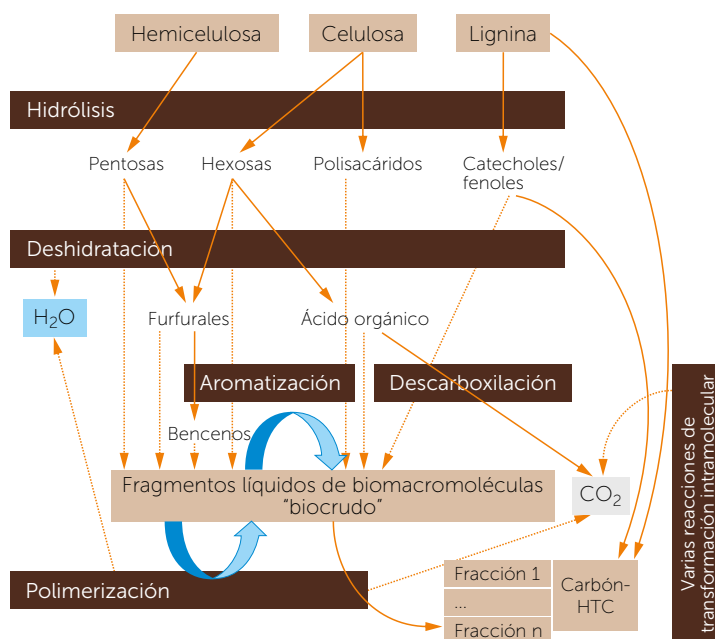


Figura 1. Esquema del mecanismo de actuación de las reacciones relevantes de la carbonización hidrotérmica. Adaptado de Funke (2012).



temperaturas y las elevadas presiones dentro del reactor HTC, no es posible realizar las mediciones de esos parámetros de manera directa, por lo que, esos procesos aún ocurren en una “caja negra”. Sin embargo, es posible realizar muestreos durante las fases del proceso y analizar las muestras, por lo que se describe lo acontecido en cada una de ellas.

Fase líquida: En el reactor y justo al inicio del proceso, la biomasa que será transformada debe estar cubierta con el agua del proceso, ya que así, el calor suministrado se distribuye de manera homogénea y con mayor rapidez al interior del reactor. Cuando se alcanzan las altas temperaturas y ocurren las reacciones mostradas en la Figura 1, pueden encontrarse varios productos a partir de las reacciones en el lodo del HTC. Entre ellos, azúcares, furfural oligomérico y monomérico, 5-hidroximetil, 2-furaldehído (HMF), ácidos orgánicos (ácido acético, levulínico, fórmico y láctico, y fenoles, entre otros) (Stemann, 2013).

Fase gaseosa: De acuerdo a la Ley de Raoult, los productos del proceso contenidos en el lodo HTC se acumulan gradualmente en el espacio superior gaseoso, por lo que, se puede utilizar esta característica para monitorear el proceso. Esta transición no afecta a los componentes que requieren de una ebullición a mayor temperatura, como la glucosa y la xilosa, pero los productos generados durante su degradación o los intermedios que resulten de ahí en adelante, se encuentran en estado gaseoso. Esos compuestos pueden ser evaluados analíticamente en los condensados que son extraídos de manera sincronizada con las pausas técnicas durante el avance del proceso.

El lodo del HTC puede ser extraído relativamente sencillo en un estado líquido a través de válvulas en el reactor HTC. Sin embargo, la notable heterogeneidad del lodo del HTC tiene un efecto negativo, el cual requiere de la separación de las fases sólido y líquido previo a los estudios analíticos, por medio de la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC – siglas por su nombre en inglés) o por la cromatografía de gases (GC – siglas por su nombre en inglés). Este pre-tratamiento requerido a la muestra conduce por un lado, a retrasos en tiempo y por otro lado, a cambios en su concentración debido a la adsorción o por la expulsión de gas, lo cual puede afectar el monitoreo confiable del proceso HTC. Aunque, se entiende que es necesario un pre-tratamiento sin gran complejidad para el análisis de la fase gaseosa; pero

éste tiene la desventaja de que no todos los productos presentes a lo largo de los diferentes sub-procesos puedan ser detectados. Por lo tanto, conviene conducir un análisis de la fase gaseosa bajo las condiciones controladas de temperatura y presión, en el instante al detectar su ubicación en el espacio superior. Se obtendrá información sobre el estado actual del proceso en el lodo del HTC, especialmente su contenido de biocarbón. Se asume que, un compuesto con mucha hemicelulosa y poca lignina produce un patrón característico de productos volátiles en descomposición durante la degradación, los cuales difieren del patrón de los productos volátiles en descomposición cuando se tiene mucha lignina y poca hemicelulosa (Universität Rostock, 2016). A partir de lo anterior, pueden establecerse ciertas correlaciones entre el patrón generado por los productos de la descomposición y la calidad del biocarbón. De esta manera, concluye el dilema entre los registros previos de la biomasa original con la que se inicia el proceso, relacionados a su composición y la esperada calidad del biocarbón, después del proceso de carbonización en función de condiciones particulares de temperatura, de presión y de tiempo de residencia (Lide, 2005).

Aunque hoy en día, son altamente conocidos los reactores de flujo continuo y las autoclaves que operan por lotes, las soluciones técnicas pueden ser asignadas sin distinción a ambos grupos de equipamientos. El diseño del autoclave por lotes (Figura 2) satisface el objetivo de este estudio; extracción de mezclas de gas desde el espacio superior de los reactores HTC. Este ofrece la posibilidad de que, empleando una válvula de control automática se logra una remoción segura, confiable y sin alteración de las mezclas de gas con los compuestos volátiles contenidos ahí. Con lo anterior, es posible utilizar este principio de medición en otras configuraciones de equipamiento, como en los reactores de flujo por pistón entre otros. De hecho, se requiere de otros aparatos pero es factible que al conseguir una extracción de la fase gaseosa se deriven conclusiones acerca del estado del proceso.

Después de la separación y enfriamiento de las mezclas gaseosas extraídas, éstas se condensan en una solución acuosa a temperaturas entre cero y 20 °C a presión normal. Este condensado puede ser analizado por medio de cromatografía, espectroscopia o métodos fotométricos. La Figura 3 muestra un cromatograma de un proceso hidrotérmico, el cual fue obtenido por medio del HPLC referido al lodo reciclado del HTC. Las derivaciones

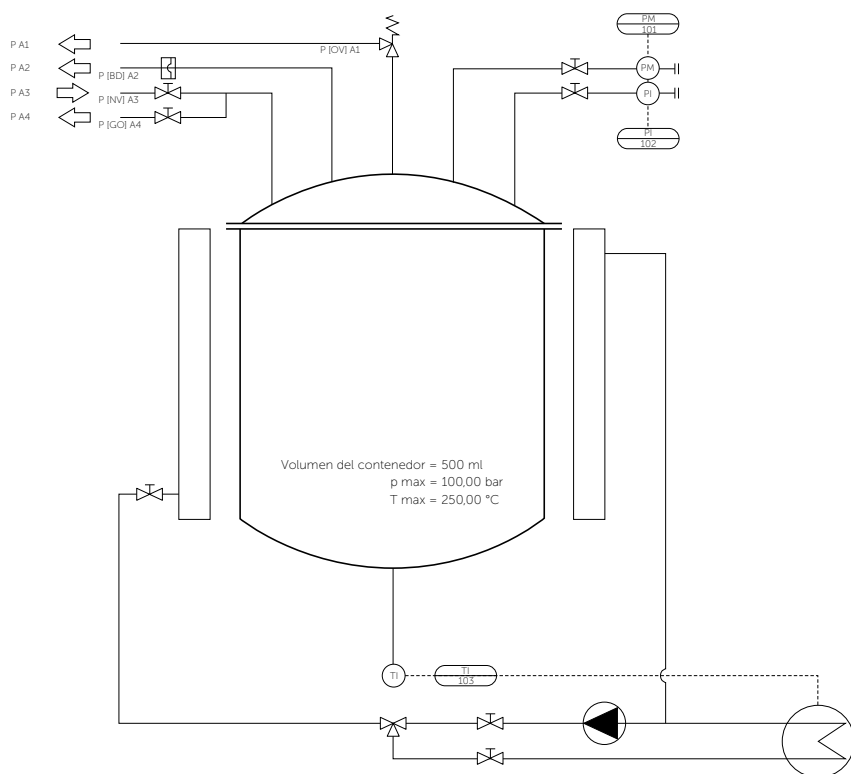


Figura 2. Dibujo técnico de un reactor para uso en laboratorio para la carbonización hidrotérmica Adaptado de Anonymous D (2017).

mencionadas anteriormente acerca de la concentración de los compuestos volátiles debido a los pre-tratamientos pueden ser esclarecidos aquí.

Algunos de los compuestos detectados y accesibles para el análisis pertenecen al grupo de compuestos or-

gánicos volátiles (Compuestos Orgánicos Volátiles Totales (TVOC – siglas por su nombre en inglés). Estos incluyen a los compuestos listados en el Cuadro 1, los cuales se evaporan o volatilizan debido a su presión de vapor o a su bajo punto de ebullición (Lide, 2005).

Igualmente, algunos de los compuestos químicos localizados se enlistan para enunciar que éstos, fueron encontrados del análisis durante la fase gaseosa de los procesos HTC (Cuadro 2). La información previa contenida acerca de las relaciones entre estos compuestos y la de sus sustancias precursoras durante la fase líquida, sirve de fundamento y será de gran utilidad para comprender y aclarar los procesos HTC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El llevar a cabo este análisis extensivo automáticamente y a intervalos relativamente cortos durante el proceso, abren la oportunidad para controlar y optimizar la conducción de dichos procesos, sustentados en resultados obtenidos en tiempo real (Lide, 2005). De esta manera, la calidad del biocarbón producido puede entonces ser ajustada en cada proceso de carbonización individual, de tal manera que, el resultado deseado al finalizar el proceso se

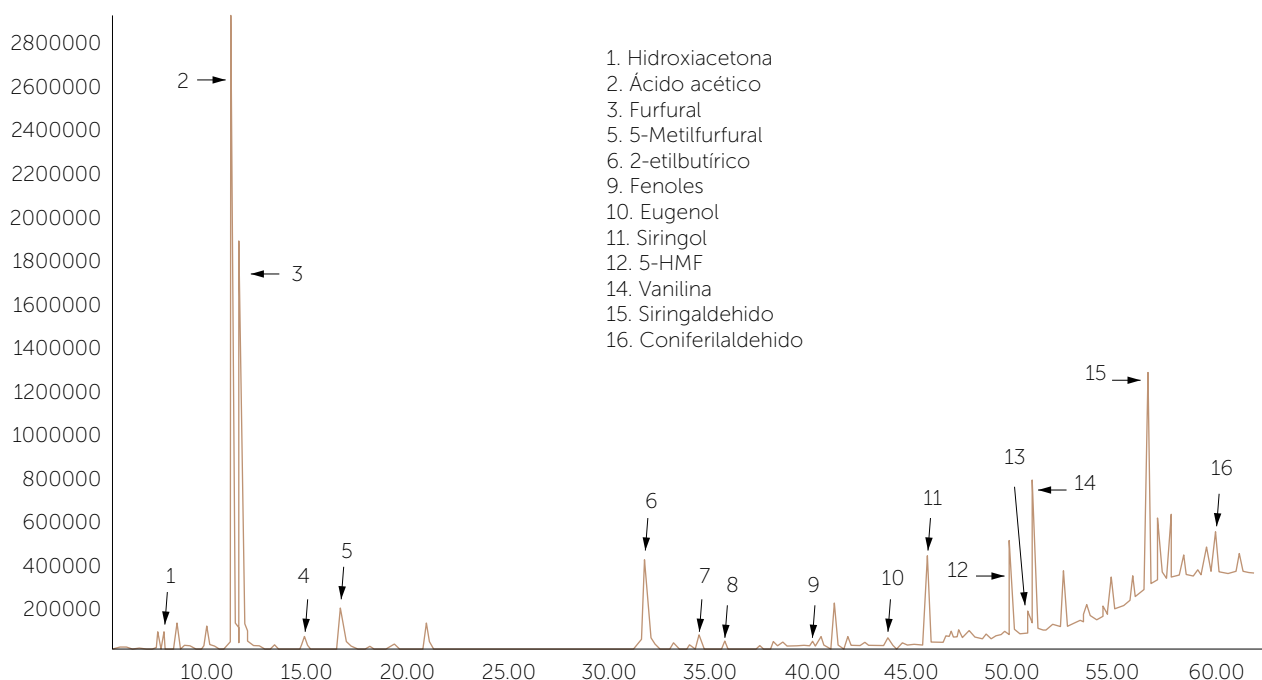


Figura 3. Cromatograma tomado por el HPLC del lodo reciclado HTC tomado por el HPLC (Schmidt, 2017).



Cuadro 1. Compuestos orgánicos volátiles (compuestos orgánicos volátiles totales (TVOC)) (Anonymous A, 2017; Anonymous B, 2017).

Clasificación	Ejemplo	Área de retención	Rango de ebullición (°C)
Compuestos orgánicos muy volátiles (VVOC)*	Formaldehído, acetona, alcoholes	<C6 (n-Hexano)	<0 - 100
Compuestos orgánicos volátiles (VOC)*	Agua de colonia	C7 - C16	50 - 260
Compuestos orgánicos semi-volátiles (SVOC)*	Plastificantes	>C17 (n-Hexadecano) - C22 (n-Docosano)	240 - 400
Compuestos orgánicos microbiales volátiles (MVOC)*	Productos metabólicos, por ejemplo, el moho	-	-
Compuestos org. asociado con material en partículas o partículas de materia orgánica (materia orgánica policíclica (POM)* o hidratos de carbono poliaromáticos (PAK)*	... compuestos que resultan del bitumen	-	>380

*siglas por sus nombres en inglés.

Cuadro 2. Compuestos químicos en la fase gaseosa del HTC.

Compuestos		Punto de ebullición (°C)
Ester	e.g. Etil acetato	77
Eter	e.g. Tetrahidrofuran (eter cíclico)	66
Alcoholes	Alcohol etílico	78
	Alcohol metílico	65
Fenoles	(Metoxifenoles)	200-244
	(Hidroxibenceno)	182
	(Catechol)	245
Acidos orgánicos	Acido acético	118
	Levulinico	245
	Acido fórmico	101
Furfural		162
Derivados de Furano	(e.g. Hidroxiacetil furano)	aprox. 32 (Anonymous C, 2017)
	(e.g. 5-Hidroximetilfurfural)	114

logre en cada caso. Además de que, adicionales y novedosos descubrimientos pueden conseguirse acerca de los procesos HTC, los cuales pueden ser registrados, en la forma de patrones definidos y conservados en bases de datos, los cuales puedan ser utilizados para procesos específicos de seguimiento y de optimización al correlacionarlos con los datos de la biomasa original.

CONCLUSIONES

La puesta en práctica de la estrategia científica innovadora sustentada en el proceso termoquímico de la carbonización hidrotérmica aplicada directamente sobre la biomasa ha resultado exitosa. Se abren oportunidades para conducir otros procesos térmicos e hidrotérmicos, que puedan ser llevados a cabo

en otros rangos de temperatura y presión; tales como la pirólisis, la gasificación y la licuefacción hidrotérmica.

LITERATURA CITADA

Anonymous A. 2017. http://www.chemie.de/lexikon/FI%C3%BCchtige_organische_Verbindungen.html (consultado el 25.08.17).

Anonymous B. 2017. <http://www.enius.de/schadstoffe/voc.html> (consultado el 25.08.2017).

Anonymous C. 2017. ChemSpider – Search and share chemistry: Furan. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7738.html> (consultado el 07.09.2017).

Anonymous D. 2012. Fa. TAB, Rostock.

Autorenkollektiv A. 2017. Technische Kohlenstoffe. unter <https://www.suncoal.com/loesungen/technical-carbons/?lang=de> (consultado el 24.08.2017).

Autorenkollektiv B. 2017. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/infomaterial/brochures/>

- wasserstofftechnologien/15_dt_ISE_Flyer_Stoffliche%20Ligninnutzung_web.pdf (consultado el 24.08.2017).
- Funke A. 2012. Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse – Reaktionsmechanismen und Reaktionswärme. Dissertation, Fakultät III- Prozesswissenschaften der TU Berlin.
- Glaser B., Haumaier L., Guggenberger G., Zech W. 2001. The 'terra preta' phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften* 88: 37-41.
- Lide D.R. 2005. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90. Auflage, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, Ebullioscopic constants for calculation of boiling point evaluation. 2660 p.
- Rödger J.M., Loewen A., Shackley S.J. 2012. Ökobilanz im Rahmen des EU -Interreg Projektes "Biochar: Climate saving soil". 73. Symposium des ANS e.V. Biokohle – Herstellung, Erzeugung und Bewertung Donnerstag, 20. September 2012, Umweltforum Berlin.
- Schmidt T. 2017. Spitzencluster BioEconomy – "Energetische Nutzung und Optimierung im Gesamtzusammenhang der Kaskadennutzung", DBFZ, <https://www.dbfz.de/schwerpunkte/referenzprojekte/spitzencluster-bioeconomy-energetische-nutzung-und-optimierung-im-gesamtzusammenhang-der-kaskadennutzung/archive/2017/7/article/0.html> (consultado el 25.08.2017).
- Stemann J. 2013. Hydrothermale Carbonisierung: Stoffliche und energetische Kreislaufführung. Dissertation. TU Berlin, Fakultät III – Prozesswissenschaften.
- Titrici M.M., Thomas A., Antonietti M. 2007. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO2 problem? *New J Chem* 31: 787-789.
- Tropsch H., Phillipovich A. 1922. Über die künstliche Inkohlung von Cellulose und Lignin in Gegenwart von Wasser. *Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle* 7: 84-102. (<http://www.ans-ev.de/global/download/%7BMPKXEZWVVA-1092012184053-CHXMTKSVPVPM%7D.pdf>. (consultado el 15.09.2017).
- Universität Rostock. 2016. Verfahren zur Herstellung von Biokohle. Erfinder: Mathias Schlegel, Bassel Ibrahim. Anmeldung: 21.12.2016, DE10 2016 125 286

