



UNIVERSIDAD

REY JUAN CARLOS

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2023/2024

Trabajo de fin de grado

ESTUDIO DE LA AUTOSOSTENIBILIDAD ENERGÉTICA  
EN LA CARBONIZACIÓN HIDROTERMAL DE FANGOS  
RESIDUALES PROCEDENTES DE REFINERÍA

Hugo Lara Castillo



## **AGRADECIMIENTOS**

La realización de este TFG ha sido posible gracias a los medios proporcionados por la universidad URJC de Móstoles, más específicamente al departamento de ingeniería química y ambiental, y el apoyo de mis tutores Jose Luis Díaz de Tuesta Triviño y Fernando Martínez Castillejo.

En primer lugar, deseo agradecer a mi familia y amigos por su apoyo y comprensión a lo largo de este proceso. Sus palabras de aliento y su presencia constante han sido mi mayor fortaleza y motivación.

Agradezco sinceramente a los técnicos que colaboraron en la caracterización de los productos obtenidos experimentalmente, Cintia Segovia González y Noelia Corrochano Guijarro. Su experiencia, dedicación y profesionalismo fueron fundamentales para la obtención de resultados.

Asimismo, quiero expresar mi más sincero reconocimiento a mis tutores del Trabajo de Fin de Grado. En particular, deseo destacar la labor de Jose Luis, quien no solo me brindó orientación y apoyo durante todo el proceso, sino que también compartió su vasto conocimiento y experiencia. Sus consejos, paciencia y compromiso han sido imprescindibles para el desarrollo de este trabajo de fin de grado.

## Índice

1	Resumen.....	1
2	Introducción .....	2
2.1	Materiales carbonosos.....	2
2.2	Carbonización hidrotermal .....	3
2.3	Mecanismo de reacción .....	4
2.4	Simulación de procesos de carbonización hidrotermal en bibliografía .....	6
2.5	Aplicaciones .....	8
2.5.1	Combustible sólido.....	8
2.5.2	Corrector de suelos .....	8
2.5.3	Fertilizante.....	8
2.5.4	Capacitor .....	8
2.5.5	Adsorbente.....	9
2.5.6	Preparación de carbones activados .....	9
2.5.7	Eliminación de patógenos.....	9
3	Objetivos .....	10
4	Metodología experimental.....	11
4.1	Reactivos y materiales .....	11
4.2	Carbonización hidrotermal .....	12
4.3	Caracterización de las fases obtenidas .....	13
5	Metodología de cálculo .....	14
5.1	Consideraciones iniciales.....	14
5.2	Especificaciones de los componentes no convencionales.....	15
5.3	Esquema del proceso y definición de corrientes.....	15
6	Resultados y discusión .....	19
6.1	Caracterización del fango petroquímico .....	19
6.2	Resultados experimentales de la carbonización hidrotermal .....	21
6.3	Resultados de la simulación.....	33
6.3.1	Implementación de la HTC en Aspen Plus.....	33

6.3.2	Estudio energético .....	39
7	Conclusiones .....	43
8	Bibliografía .....	44
9	Anexos.....	50
9.1	Anexo I .....	50
9.2	Anexo II.....	51
9.3	Anexo III.....	55
9.4	Anexos IV .....	69
9.5	Anexos V .....	70

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Publicaciones sobre el estudio de <i>hydrochars</i> por año (palabras clave empleadas: “ <i>hydrochar</i> ” o “hydrothermal carbonization”; Base de datos: Scopus).....	3
<b>Figura 2.</b> Mecanismo de reacción de biomasa lignocelulósica (adaptado de [17]).....	5
<b>Figura 3.</b> Simulación de la planta de HTC propuesta por Snagaré et al [19]......	7
<b>Figura 4.</b> Filtración a vacío de las muestras de 3 h (a.) y 6 h (b.). .....	13
<b>Figura 5.</b> Diagrama de bloques de Aspen Plus del proceso de HTC, separación de fases, combustión de <i>hydrochar</i> y ciclo Rankine.....	16
<b>Figura 6.</b> Resultados TGA aire (a) y TGA nitrógeno (b).....	24
<b>Figura 7.</b> Curva de presión de vapor del agua (obtenida empleando el modelo termodinámico “STEAM-TA” en Aspen Plus).....	37
<b>Figura 8.</b> Análisis energético del intercambiador de calor simulado con dos bloques “Heater” HX1 y HX2. (a) temperatura de la corriente F4 frente a la temperatura de la corriente G2; (b) Fracción molar de vapor de la corriente F4 frente a la temperatura de la corriente G2. ....	40
<b>Figura 9.</b> Propuesta de PFD para la planta de HTC. ....	50
<b>Figura 10.</b> Definición de modelos para el cálculo de entalpía y densidad. ....	55
<b>Figura 11.</b> Cálculo de calor de combustión.....	55
<b>Figura 12.</b> Especificaciones de simulación. ....	56
<b>Figura 13.</b> Definición del "Ultanal" de las fases del fango (a. fase sólida, b. fase oleosa y c. fase acuosa) en Aspen Plus.....	56
<b>Figura 14.</b> Definición del "Proxanal" de las fases del fango (a. fase sólida, b. fase oleosa y c. fase acuosa) en Aspen Plus.....	57
<b>Figura 15.</b> Definición del "Sulfanal" de las fases del fango: (a) fase sólida, (b) fase oleosa y (c) fase acuosa en Aspen Plus.....	58
<b>Figura 16.</b> Definición del "Ultanal" de las fases del HTC-1h: (a) <i>hydrochar</i> , (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus. ....	59
<b>Figura 17.</b> Definición del "Proxanal" de las fases del HTC-1h: (a) <i>hydrochar</i> , (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.....	60
<b>Figura 18.</b> Definición del "Sulfanal" de las fases del HTC-1h: (a) <i>hydrochar</i> , (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.....	61
<b>Figura 19.</b> Definición del "Ultanal" de las fases del HTC-3h: (a) <i>hydrochar</i> , (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus. ....	62
<b>Figura 20.</b> Definición del "Proxanal" de las fases del HTC-3h: (a) <i>hydrochar</i> , (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.....	63
<b>Figura 21.</b> Definición del "Sulfanal" de las fases del HTC-3h: (a) <i>hydrochar</i> , (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.....	64

<b>Figura 22.</b> Definición del "Ultanal" de las fases del HTC-3h: (a) <i>hydrochar</i> , (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus. ....	65
<b>Figura 23.</b> Definición del "Proxanal" de las fases del HTC-3h: (a) <i>hydrochar</i> , (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus. ....	66
<b>Figura 24.</b> Definición del "Sulfanal" de las fases del HTC-3h: (a) <i>hydrochar</i> , (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus. ....	67
<b>Figura 25.</b> Diagrama de reacción de biomasa no lignocelulósica (adaptado de [17]).....	69
<b>Figura 26.</b> Contenido en metales de la fase sólida .....	70

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Propiedades de materiales carbonosos [2].....	2
<b>Tabla 2.</b> Condiciones de operación de la HTC.....	4
<b>Tabla 3.</b> Características de los estudios publicados en simulaciones de HTC. ....	6
<b>Tabla 4.</b> PCS y $A_{BET}$ con distintas condiciones de operación. ....	9
<b>Tabla 5.</b> Propiedades del fango de refinería proveniente de un separador API.....	11
<b>Tabla 6.</b> Análisis elemental de la fase sólida y oleosa del lodo de refinería. ....	11
<b>Tabla 7.</b> Composición típica de gases de combustión [41]. ....	19
<b>Tabla 8.</b> Propiedades de los alimentos empleados para el HTC.....	20
<b>Tabla 9.</b> Resultados HTC. ....	22
<b>Tabla 10.</b> Propiedades del <i>hydrochar</i> con distintos precursores y condiciones de operación....	25
<b>Tabla 11.</b> Relaciones másicas en función de la temperatura y el tiempo. ....	27
<b>Tabla 12.</b> Poder calorífico del <i>hydrochar</i> .....	28
<b>Tabla 13.</b> Análisis elemental de las fases oleosas. ....	29
<b>Tabla 14.</b> Análisis de la fase acuosa.....	30
<b>Tabla 15.</b> Balance elemental de las fases acuosas. ....	31
<b>Tabla 16.</b> Caracterización fase acuosa.....	32
<b>Tabla 17.</b> Balance elemental de la fase gaseosa. ....	33
<b>Tabla 18.</b> Rendimientos másicos (%p/p) obtenidos para los distintos experimentos determinados mediante la Ec. 10. ....	33
<b>Tabla 19.</b> Resultados obtenidos en un reactor HTC usando un bloque RYield del simulador para los distintos experimentos. ....	34
<b>Tabla 20.</b> Resultados obtenidos en el reactor RGibbs para los distintos experimentos. ....	34
<b>Tabla 21.</b> Rendimientos másicos (%p/p) de los gases obtenidos mediante un bloque RYield determinados mediante la Ec. 10.....	35
<b>Tabla 22.</b> Resultados corregidos del reactor HTC para cada uno de los experimentos.....	36
<b>Tabla 23.</b> Resultados obtenidos en la simulación de la unidad FLASH 1.....	36
<b>Tabla 24.</b> Resultados obtenidos en el reactor RGibbs para los gases de combustión. ....	38
<b>Tabla 25.</b> Resultados obtenidos en la simulación de la unidad R-BURNER. ....	38
<b>Tabla 26.</b> Optimización del ciclo Rankine. ....	42
<b>Tabla 27.</b> Coste de equipos principales. ....	51
<b>Tabla 28.</b> Estimación de capital inmovilizado. ....	52
<b>Tabla 29.</b> Cálculo de flujos de caja del proyecto a 15 años.....	54
<b>Tabla 30.</b> Propiedades de la fase acuosa .....	70

## 1 Resumen

En un contexto en el que la transición hacia una economía circular y hacer frente a la problemática del cambio climático son una prioridad, el avance tecnológico en tecnologías como la carbonización hidrotermal es clave para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, la contaminación medioambiental y dar solución a la gestión de residuos, sustituyendo así técnicas como la incineración.

La carbonización hidrotermal es un proceso innovador con un gran potencial para hacer frente a esta problemática, ofreciendo una prometedora vía de conversión eficiente de residuos con alto contenido en carbono (*e.g.* biomasa o plásticos residuales), para ello, se somete a los residuos a temperaturas comprendidas entre 180 y 300°C en presencia de agua provocando así la carbonización de los compuestos orgánicos dando lugar a la producción de materiales carbonosos denominados *hydrochar*. El *hydrochar* es un material cuyas propiedades varían en gran medida dependiendo del residuo empleado para su producción, por lo general, se trata de un material levemente poroso con un alto contenido en carbono que puede emplearse en una gran variedad de aplicaciones, entre ellas destaca su uso como combustible haciendo que este material se pueda convertir en un gran contribuyente para reducir el uso de combustibles fósiles.

En este trabajo de fin de grado se propone la carbonización hidrotermal como una solución a la problemática de gestión de fangos de refinería. Para ello, se lleva a cabo una profunda revisión bibliográfica sobre la carbonización hidrotermal y los *hydrochar* obtenidos para poner en contexto y evaluar la viabilidad energética de la carbonización hidrotermal de fangos de refinería, la cual ha sido estudiada experimentalmente manteniendo el reactor a 200°C, 20 bar y con un tiempo de operación de 1, 3 y 6 horas. Los productos obtenidos han sido caracterizados mediante distintos análisis permitiendo así compararlos con valores encontrados en la bibliografía de *hydrochars* formados a partir de residuos más convencionales. Para estudiar la autosostenibilidad de este proceso, se utilizan los resultados obtenidos experimentalmente para hacer una simulación mediante el programa Aspen Plus® V12 donde se propone un proceso en el que los gases generados durante la carbonización se introducen en un intercambiador de calor para precalentar el fango. Además, el *hydrochar* obtenido se separa del resto de los productos obtenidos mediante separación *flash* y separación centrífuga, para ser finalmente introducido a un reactor adiabático de combustión. Con el fin de mostrar su eficiencia como combustible sólido, también se usan los gases producidos para generar vapor de agua sobrecalentado en un ciclo Rankine.

Tras demostrar experimentalmente que se puede obtener un *hydrochar* de una buena calidad para ser usado como combustible sólido y, tras haber logrado la optimización energética mediante la simulación con Aspen Plus® V12, se ha llegado a la conclusión de que la carbonización hidrotermal se presenta como proceso altamente eficiente, con la capacidad de ser un proceso autosostenible, con el que dar

solución a la problemática gestión de residuos orgánicos, contribuyendo así a la descarbonización de la economía y a la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>.

## 2 Introducción

### 2.1 Materiales carbonosos

IUPAC define un material carbonoso como “Un material carbonoso es un sólido con alto contenido del elemento carbono” [1]

Los materiales carbonosos se pueden clasificar en estructurados y amorfos. Dentro de los materiales carbonosos estructurados se encuentran aquellos que poseen una estructura cristalina de carbono (*e.g.* diamante, grafeno, grafito, nanotubos de carbono). Por el contrario, los materiales carbonosos amorfos son los que no poseen un ordenamiento cristalino (*e.g.* carbón activado, char o coque). Los materiales de carbono también pueden ser clasificados no sólo atendiendo a su ordenamiento cristalino, sino también al precursor (*e.g.* biochar, fibra de carbono, carbón vegetal o brea de petróleo), o al proceso empleado en su preparación (*e.g.* grafito exfoliado, carbono grafitizado o negro de carbono).

Los materiales carbonosos son ampliamente usados dadas sus propiedades superiores como su buena conductividad eléctrica, alta área superficial y porosidad y su química superficial. [2].

La Tabla 1. reúne las propiedades fisicoquímicas de algunos de los materiales de carbonos más conocidos y empleados a nivel industrial.

**Tabla 1.** Propiedades de materiales carbonosos [2].

Propiedades	Grafito	CP*	FC*	CV*	CA*	Carbón	Coque	Chars
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2,268	>2,0	<2,2	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Densidad de partícula (g/cm <sup>3</sup> )	>2,0	>2,0	-	1,5	1,2-1,6	1,5-2,0	1,5-2,0	1,4-1,8
Espacio entre dos planos basales adyacentes (nm)	0,3354	0,34-0,36	0,34-0,36	>0,344	>0,344	0,35-0,36	0,34-0,36	0,34-0,36
Poder calorífico superior (MJ/kg)	-	29-35	-	-	-	26-33	30-40	12-26
Resistividad eléctrica (ohms*m*10 <sup>6</sup> )	<10	-	-	10-10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>6</sup>	10 <sup>2</sup>	10-10 <sup>3</sup>	10-10 <sup>3</sup>
Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	<10	<10	<10	<1	500-3000	20-250	<500	<500

\*CP: Carbón pirolítico; FC: Fibra de carbono; CV: carbono vítreo; CA: carbón activado;

Se puede observar que las propiedades varían ampliamente entre materiales carbonosos. Existen materiales carbonosos densos y con estrechos espacios entre planos basales típicos de estructuras cristalinas organizadas y compactas como es el caso del grafito y grafeno. También existen materiales con una elevada área superficial y baja densidad, propio de estructuras ligeras y altamente porosas como el carbón activado convirtiéndolo en un gran adsorbente o soporte de catalizadores. Tanto el coque como el carbón pirolítico y el char muestran altos valores de poder calorífico, convirtiéndolos en buenas

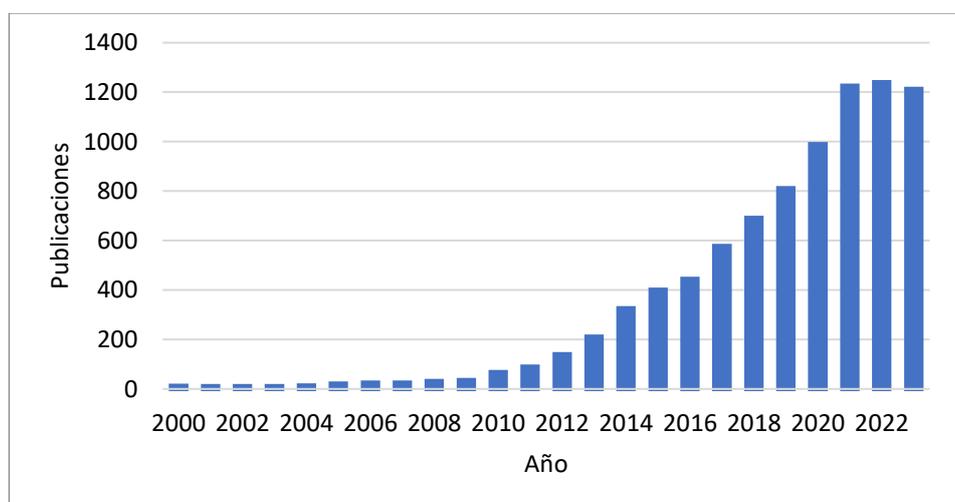
fuentes de combustión. Adicionalmente, los materiales carbonosos también muestran diferentes comportamientos frente a la electricidad, algunos de ellos, como el grafito presentan una baja resistividad eléctrica permitiendo así su uso como electrodos, mientras que otros presentan una alta resistividad como el carbón activado.

## 2.2 Carbonización hidrotérmal

El *hydrochar* es un material carbonoso con especial interés ya que la carbonización hidrotérmal (HTC) permite obtener este material a partir de precursores con un alto contenido en agua como los restos forestales o los fangos de aguas residuales o de refinería ya que el agua actúa como medio de transferencia de calor, haciendo que no sea necesario secar el precursor antes de la HTC [3]. Además, la reacción de HTC requiere temperaturas entre 180 y 300°C reduciendo así los costes de energía frente a otros tratamientos de residuos [4]. Además, este tratamiento evita el coste de evaporización del agua y permite obtener hidrocarburos que pueden emplearse como una fuente combustible.

Actualmente la empresa referente dedicada al diseño de plantas de carbonización hidrotérmal de forma industrial en España es Ingelia. Esta empresa construye módulos automatizados que procesan más de 7000 Ton/año de biomasa con el fin de obtener un *hydrochar* apto para su uso como biocombustible con un contenido en carbón entre 54% y 62% y con un LHV alrededor de 24 MJ/kg. Como resultado de la carbonización, estas plantas también obtienen como producto entre 60 y 250 kg de agua por tonelada de biomasa procesada [5].

A pesar de que el *hydrochar* no tiene un gran mercado industrial en la actualidad, el interés por el estudio del *hydrochar* y de la carbonización hidrotérmal cada vez es mayor, como se puede observar en la Figura 1.



**Figura 1.** Publicaciones sobre el estudio de *hydrochars* por año (palabras clave empleadas: “*hydrochar*” o “hydrothermal carbonization”); Base de datos: Scopus)

El primer trabajo en el que se usó el término *hydrochar* y/o carbonización hidrotermal fue publicado en el año 1989, desde entonces, el número de publicaciones dedicadas a la producción de *hydrochar* o el proceso de carbonización hidrotermal ha aumentado hasta 1084 en 2022. Desde la primera publicación hasta el año 2005 se llevaron a cabo tan solo 27 publicaciones, entre los años 2005 y 2010 se publicaron 147, entre los años 2010 y 2015, 1145 publicaciones representando un aumento de aproximadamente el 780% y entre los años 2015 y 2020, 3616 publicaciones, durante este último periodo de 5 años se han llevado a cabo más publicaciones que durante los 26 años anteriores, indicando así el creciente interés en este tópico.

En la Tabla 2. se encuentran recogidas las condiciones de operación de carbonización hidrotermal de distintos estudios.

**Tabla 2.** Condiciones de operación de la HTC.

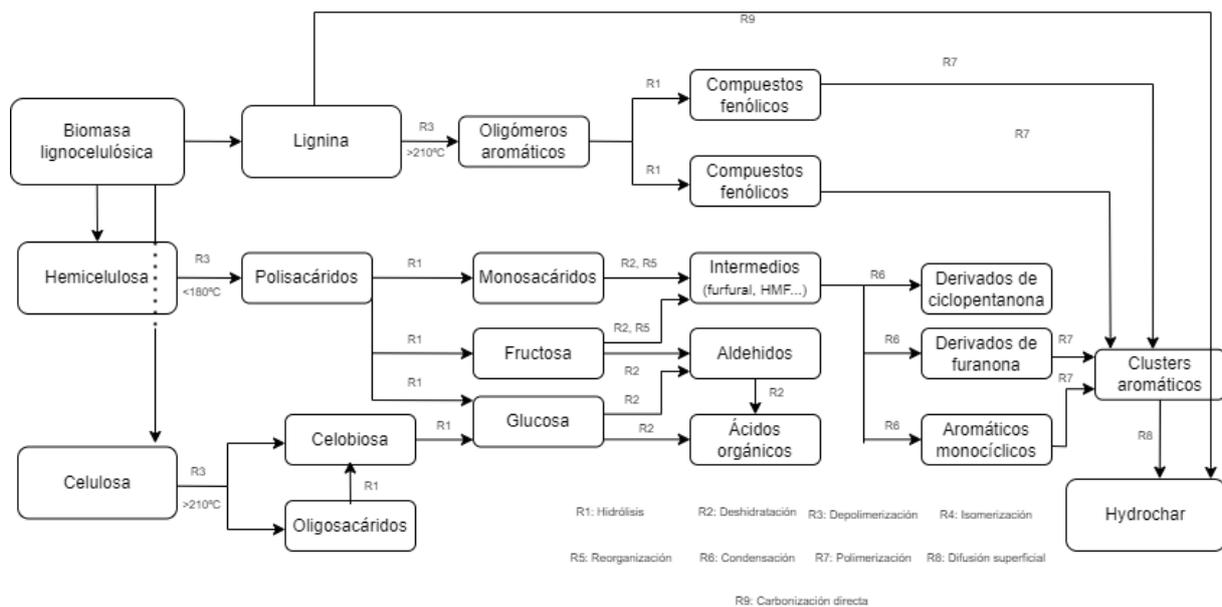
Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Relación másica sólido/líquido	Referencia
Piel de batata	180-300	0.5-2	1/5	[6]
Piel de batata	220	1	1/5	[6]
Madera de pino	180-240	1	1/7	[7]
Bagazo	200-300	0.05-0.5	1/8	[8]
Mazorca de maíz	260	0.25	1/12	[9]
Vainas de arroz	200-300	2-16	1/5	[10]
Vainas de arroz	180	0.05	1/30	[11]
Vainas de arroz	180-250	1	1/10	[12]
Aguas residuales	200	4-12	1/6	[13]
Aguas residuales primarias	140-200	0.25-4	1/22,3	[14]
Aguas procedentes de un proceso de digestión	180-240	1	1/5	[15]
Aguas residuales municipales	190-260	1-24	1/2	[16]

En esta tabla quedan recogidos los 4 principales objetos de estudio durante los experimentos de HTC ya que en este proceso la presión de operación suele ser autógena [4]. La temperatura de reacción es un factor clave en este proceso ya que la formación del *hydrochar* se basa en la descomposición térmica. Sin embargo, la temperatura estudiada en bibliografía suele mantenerse entre los 180°C y los 300°C, rango en el que se producen las distintas reacciones de formación de *hydrochar* [17]. Por otro lado, la gran lista de precursores y relaciones másicas sólido/líquido empleados muestran la gran flexibilidad y el potencial de este proceso de revalorización de residuos húmedos.

### 2.3 Mecanismo de reacción

Se distinguen dos tipos de mecanismos de reacción para la formación de un *hydrochar* en función de si el precursor es lignocelulósico, como es el caso de la biomasa residual (*e.g.* restos agrícolas y forestales),

o no lignocelulósico, como es el caso de residuos alimenticios, expuesto en Anexos IV, plásticos o fangos de aguas residuales procedentes de refinería o del tratamiento de aguas municipales. La biomasa lignocelulósica está compuesta principalmente por lignina, hemicelulosa y celulosa que siguen un mecanismo de reacción similar. Sin embargo, algunos estudios con precursor no lignocelulósicos contienen otros compuestos, como desechos alimenticios o lodos de aguas residuales en los que aparte de los hidrocarburos contienen proteínas. El HTC de fangos de refinería ha sido escasamente estudiado, habiendo una única publicación hasta la fecha. A continuación, en la Figura 2. se muestra el mecanismo de reacción propio de la formación de *hydrochar* a partir de precursores lignocelulósicos, estudiado por Zhuang et al [17].



**Figura 2.** Mecanismo de reacción de biomasa lignocelulósica (adaptado de [17]).

Inicialmente, debido a la sensibilidad de la hemicelulosa a la temperatura, a 180°C esta se despolimeriza rápidamente a polisacáridos de bajo peso molecular, los cuales dan lugar a monosacáridos. El resto de las reacciones que se dan a mayor temperatura da lugar a la diversificación de productos hidrotermales 1) la condensación retro-aldol rompe los enlaces C-C para formar compuestos de aldehídos; 2) la deshidratación ácida produce ácidos orgánicos y solubles intermedios. Los monosacáridos de la celulosa experimentan el mismo camino que los monosacáridos de la hemicelulosa solo que a mayores temperaturas. Cuando la temperatura supera los 240°C, las reacciones predominantes pasan de ser las hidrólisis a las condensaciones y polimerizaciones, provocando que un gran número de intermedios con alta reactividad comiencen a formar ciclopentanona, derivados de furanona y aromáticos monocíclicos mediante condensación de anillos y condensación intermolecular. Hasta la celulosa y la hemicelulosa, compuestas de carbohidratos, forman estos anillos en condiciones hidrotermales. Cuando la concentración de aromáticos en la fase acuosa alcanza su valor límite, comienza el proceso de nucleación. Finalmente, el *hydrochar* con abundantes estructuras aromáticas comienza a formarse

mediante la difusión superficial de “clusters” aromáticos. Durante el proceso de carbonización hidrotermal, partes de la lignina sufren una pirólisis transformándose así en *hydrochar* mediante interacciones sólido-sólido. El resto de la lignina primero se hidroliza a la fase acuosa a temperaturas mayores de 210°C seguido de una serie de reacciones homogéneas, cuyo principal producto son bencenos metoxilados y fenoles con grupos metil o etil. Finalmente, estos compuestos aromáticos se polimerizan formando “clusters” aromáticos mediante deshidratación intermolecular.

En Anexos IV se muestra el mecanismo de reacción de la formación de *hydrochar* a partir de alimentos ricos en proteínas y polisacáridos, propuesto por Zhuang et al [17].

Ambos mecanismos de reacción estudiados a partir de precursores lignocelulósicos y proteicos engloban numerosas reacciones elementales, debido principalmente a la heterogeneidad de los precursores utilizados en HTC, lo que supone un alto grado de dificultad a la hora de modelar sistemas cinéticos en HTC y/o simular procesos rigurosos de HTC. Para modelar la cinética de una HTC es necesario recurrir a modelos cinéticos “lumped”, es decir, modelos cinéticos considerando el agrupamiento de compuestos similares [18].

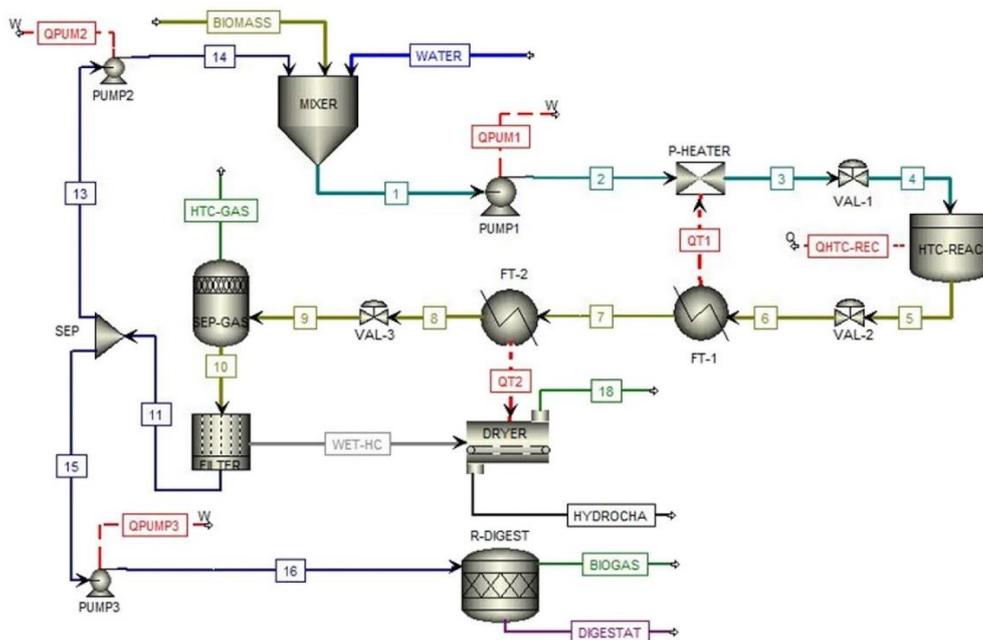
## 2.4 Simulación de procesos de carbonización hidrotermal en bibliografía

Hasta la fecha, no se ha encontrado ninguna publicación dedicada a la simulación del proceso HTC aplicado a fangos de refinería. Sin embargo, existe una gran cantidad de publicaciones relacionadas con simulaciones de HTC aplicada a distintos tipos de biomasa, usados como precursores para la preparación de *hydrochars*. En la Tabla 3. se presentan algunos de los detalles de los trabajos mencionados.

**Tabla 3.** Características de los estudios publicados en simulaciones de HTC.

Precursor	Software de simulación	Condiciones de operación	Referencia
Semillas de aguacate	Aspen plus	T: 150°C a 250°C Biomasa/agua: 1/10 a 1/4	[19]
Madera	Aspen plus	T: 180°C a 250°C	[20]
Residuos forestales y agrícolas	Aspen plus	T: 350°C P: 20 bar	[21]
Biomasa	Aspen plus	T: 200°C a 250°C Biomasa/agua: 1/7 P: 18/48 bar	[22]
Aguas residuales	Aspen plus	T:208 °C P:20 bar	[23]
Deshechos de comida	Aspen plus	T: 200°C a 260°C P: 83 bar	[24]
Madera	Aspen plus	T: 220 °C Tiempo de residencia: 4 h	[25]
Serrín de piñas			
Paja de avena			
Aceituna prensada	Unisim Design	T:220°C P:28 bar	[26]
Mazorcas de maíz			

Cabe destacar el trabajo de Sangaré et al 2022 [19], en el que evaluaron un sistema de carbonización hidrotermal utilizando semillas de aguacate que posteriormente simularon con “Aspen plus”. En su estudio, las condiciones de operación evaluadas fueron la temperatura entre 150°C y 250°C, así como las relaciones másicas de semilla de aguacate/agua de 1/10 hasta 1/4 manteniendo en todos los casos un tiempo de residencia en el reactor de 2 h. El esquema de la simulación propuesta en ese estudio se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** Simulación de la planta de HTC propuesta por Sangaré et al [19].

La corriente de semillas de aguacate (“BIOMASS”) fue simulada con un caudal de 25.000 toneladas al año y una humedad del 75%, esta corriente se mezcla (“MIXER”) con la recirculación del 50% del efluente acuoso generado en la HTC (corriente 14) y otro caudal de agua adicional (“WATER”) para asegurar que el lodo formado tenga una relación másica de biomasa/agua 1/10. Esta corriente es bombeada (“PUMP1”) hacia un precalentador (P-HEATER) en el que se aporta el calor (QT1) de la corriente de productos (corriente 6) del reactor HTC (HTC-REAC). El fango caliente (corriente 3) es alimentado en el reactor isoterma hasta llenar 5,8 m<sup>3</sup>, equivalente a 2/3 del reactor, momento en el que la válvula (VAL-1) se cierra mientras se lleva a cabo la carbonización durante 2 horas. Tras alcanzar el tiempo de reacción fijado la válvula (VAL-2) se abre y los productos de reacción (corriente 6) son parcialmente enfriados (corriente 7). Después pasan por otro cambiador de calor (FT-2) para aportar calor (QT2) al equipo de secado del *hydrochar* producido (DRYER) obteniendo 4709, 3719, 4118 y 4557 kg/año operando el reactor a 190, 210, 230 y 250°C respectivamente. El producto de reacción enfriado (corriente 8) es llevado a una unidad de separación (SEP-GAS) en la que se separan los gases producidos (corriente HTC-GAS) del resto de productos (corriente 10), que pasan por un filtro

(FILTER) en el que se separa el *hydrochar* húmedo (WET-HC) para su posterior secado y la fracción acuosa (corriente 11). El 50% de esta corriente acuosa (corriente 15) es bombeada (PUMP3) hacia un reactor (R-DIGEST) en el que se lleva a cabo un proceso de digestión para separar los compuestos orgánicos volátiles (corriente BIOGAS) del efluente de agua (corriente DIGESTAT).

Durante esta simulación no fueron consideradas las pérdidas de carga y el modelo termodinámico empleado no ha sido especificado.

## **2.5 Aplicaciones**

### **2.5.1 Combustible sólido**

El *hydrochar* es un producto que posee elevado poder calorífico y rendimiento de combustión con un bajo contenido en humedad lo que facilita su transporte y almacenamiento. Además, posee una gran ventaja frente a otros combustibles ya que la producción de este se consigue con reducidas emisiones.

### **2.5.2 Corrector de suelos**

Dependiendo del tipo de biomasa que se emplee para obtener el *hydrochar*, este puede usarse para reducir el efecto de gases de efecto invernadero al mezclarlos con el fertilizante en los campos de cultivo. En el caso de los *hydrochar* obtenidos a partir de maíz se observa una disminución en las emisiones de CO<sub>2</sub> usando hasta 32 ton de *hydrochar* por hectárea de suelo [27].

Añadir *hydrochar* al suelo aumenta la cantidad de agua que puede retener, aunque esta mejora solo se observa en suelos arenosos, los cuales tienen una mala capacidad de retención de agua [28]

### **2.5.3 Fertilizante**

A pesar de que la mayoría de los *hydrochar* no tienen una cantidad de nutrientes significativa, estos se pueden usar como soporte del fertilizante ya que los nutrientes se introducen en los poros del *hydrochar*, los cuales se van liberando lentamente hacia el suelo. Utilizando 0,5 ton/ha de *char* obtenido de madera se consigue una mejora del rendimiento del suelo de hasta 50 %, sin embargo, al emplear 15,25 ton/ha se observa una reducción del rendimiento de un 70% derivado del aumento del pH [29].

### **2.5.4 Capacitor**

Al combinar *hydrochar* con níquel, el níquel actúa como catalizador de grafitización, lo que mejora la capacitancia específica del *hydrochar* [30], consiguiendo así que el *hydrochar* sea un material barato para su uso en capacitores.

### 2.5.5 Adsorbente

El *hydrochar* es un adsorbente barato para contaminantes en soluciones acuosas [31]. A pesar de que los *hydrochar* tengan un área superficial y volumen de poro bajos, tienen una buena capacidad de adsorción para contaminantes orgánicos tanto polares como no polares. En la Tabla 4. se recogen datos del área superficial BET ( $A_{BET}$ ) de *hydrochar* procedentes de distintos precursores y distintas condiciones de operación en la carbonización.

**Tabla 4.** PCS y  $A_{BET}$  con distintas condiciones de operación.

Precursor	Condiciones HTC	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Referencia
Nueces de macadamia	220°C, 1 h	3,90	[32]
	220°C, 2 h	5,32	
	220°C, 3 h	11,65	
	180°C, 2 h	2,62	
	260°C, 2 h	12,41	
Madera	300°C, 1 h	4,5	[33]
Paja de arroz	300°C, 1 h	6,0	
Bambú	300°C, 1 h	3,3	

Al usar distinta biomasa bajo las mismas condiciones de HTC varía las propiedades del *hydrochar* de forma significativa. El área superficial aumenta considerablemente con el aumento de la temperatura y del tiempo de operación. Sin embargo, el área superficial BET es muy baja comparada por ejemplo con la del carbón que oscila entre 500 m<sup>2</sup>/g y 1000 m<sup>2</sup>/g.

El *hydrochar* también es un gran adsorbente de metales pesados debido a la carga negativa de su superficie, además, modificando el mismo con otros compuestos como el lantano, se puede conseguir que funcione como adsorbente de compuestos con cargas negativas [34], [35].

### 2.5.6 Preparación de carbones activados

El *hydrochar* es un producto de muy baja área superficial, alrededor de 7 m<sup>2</sup>/g, pero resulta ser un excelente precursor para la preparación de carbones activados que presentan un área superficial mayor. La preparación de un carbón activado a partir de *hydrochar* puede hacerse simplemente mediante tratamiento térmico a alta temperatura (> 600°C). Si, ese tratamiento térmico es complementado con una activación física o química adicional el área superficial del material resultante puede aumentar considerablemente (>1000 m<sup>2</sup>/g) [36].

### 2.5.7 Eliminación de patógenos

Usando *hydrochar* lignocelulósico sin modificar y uno modificado con KOH se puede conseguir eliminar un 72% y un 93% del contenido en E. coli en el agua y usando *hydrochar* no lignocelulósico se puede conseguir eliminar hasta un 99,6% del adenovirus y el rotavirus en agua [37].

### 3 Objetivos

El objetivo principal de este estudio consiste en realizar el balance másico y energético mediante simulación en Aspen Plus® V12 de proceso de carbonización hidrotermal de fangos de refinería usando valores tomados experimentalmente. La simulación mediante Aspen Plus permite llevar a cabo la evaluación y optimización de distintos procesos y condiciones de operación para mejorar la calidad y la eficiencia del proceso. Para esto, se han propuesto los siguientes objetivos específicos:

- Llevar a cabo una serie de reacciones de HTC de fango de refinería en condiciones similares a las que se usan industrialmente (200°C, 20 bar y 1-6 h de reacción).
- Caracterizar el precursor (fango de refinería) y los productos obtenidos tras los experimentos.
- Estudiar la mejor forma de definir la caracterización de los distintos compuestos en Aspen Plus, mediante componentes no convencionales.
- Evaluar qué modelos termodinámicos en Aspen Plus permiten llevar a cabo la simulación de forma correcta.
- Simular en el proceso de HTC.
- Optimizar el proceso para reducir al mínimo el coste energético.
- Evaluar la sostenibilidad energética del proceso

## 4 Metodología experimental

### 4.1 Reactivos y materiales

El fango de refinería estudiado se trata de un fango de un separador API (“*American Petroleum Institute*”) con las características presentadas en la Tabla 5. (TS: sólidos totales; VTS: sólidos volátiles totales; TKN: nitrógeno total Kjeldahl; DQO: demanda química de oxígeno). TS, VTS, TKN y DQO han sido determinados mediante métodos standard. Las fracciones sólida, líquida y acuosa se han determinado por peso, tras separar el fango en esas fases por centrifugación con una velocidad de 4000 rpm durante 20 minutos.

**Tabla 5.** Propiedades del fango de refinería proveniente de un separador API.

Parámetro	Valor
Densidad (kg/L)	1,56
TS (g/L)	205,45
VTS (g/L)	91,93
pH	7,90
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	0,04
TKN (g/L)	0,54
DQO (g/L)	$16,5 \pm 0,3$
Fracción sólida (%p/p)	8,2
Fracción líquida (%p/p)	35,6
Fracción acuosa (%p/p)	56,2

Cada una de las fracciones separadas mediante centrifugación han sido ampliamente analizadas y estudiadas en el equipo de investigación del departamento de ingeniería química y ambiental de la universidad Rey Juan Carlos. Las fracciones sólida y oleosa se caracterizan por tener un alto contenido en carbono y en oxígeno como se puede observar en el análisis elemental recogido en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Análisis elemental de la fase sólida y oleosa del lodo de refinería.

C (%p/p)	H (%p/p)	N (%p/p)	S (%p/p)	O (%p/p)*	Cenizas (%p/p)
41,6	3,42	0,8	5,6	16,6	32
84	12	0,9	<0,1	3,1	<0,1

\* Determinado por diferencia:  $\text{O} (\% \text{p/p}) = 100 - \text{C} - \text{H} - \text{N} - \text{S} - \text{cenizas}$ .

La caracterización de la fase líquida acuosa se lleva a cabo principalmente mediante un analizador de TOC (carbono orgánico total) y TN (nitrógeno total).

Se puede encontrar más información sobre el fango empleado en Anexos V.

## 4.2 Carbonización hidrotermal

El equipo empleado para realizar los experimentos ha sido el reactor “4566 mini bench top reactor” junto con el controlador “4848 reactor controller”, con el cual se controla la temperatura del reactor y la velocidad de agitación. El reactor lleva incorporada una manta térmica de 510 W con la que se consigue mantener la temperatura del reactor a 200°C.

Para llevar a cabo la carbonización hidrotermal se han introducido 100 mL del fango de refinería, después se ha acoplado al reactor y se ha puesto la manta térmica alrededor del equipo. Posteriormente, se ha introducido nitrógeno en el reactor hasta alcanzar los 20 bar y se ha configurado la temperatura a 200°C y la agitación en el controlador. Cuando el reactor alcanza la temperatura se ha comenzado a cronometrar el tiempo de reacción con el fin de detener el proceso a un tiempo previamente establecido de 1, 3 y 6 h. Finalmente, tras haber alcanzado el tiempo de reacción establecido para cada experimento se ha procedido a purgar los gases generados durante la carbonización, abrir el reactor y retirar el recipiente en el que están contenidos los productos para taparlo, evitando así posibles contaminaciones, y dejar enfriar durante 1 hora a condiciones ambientales.

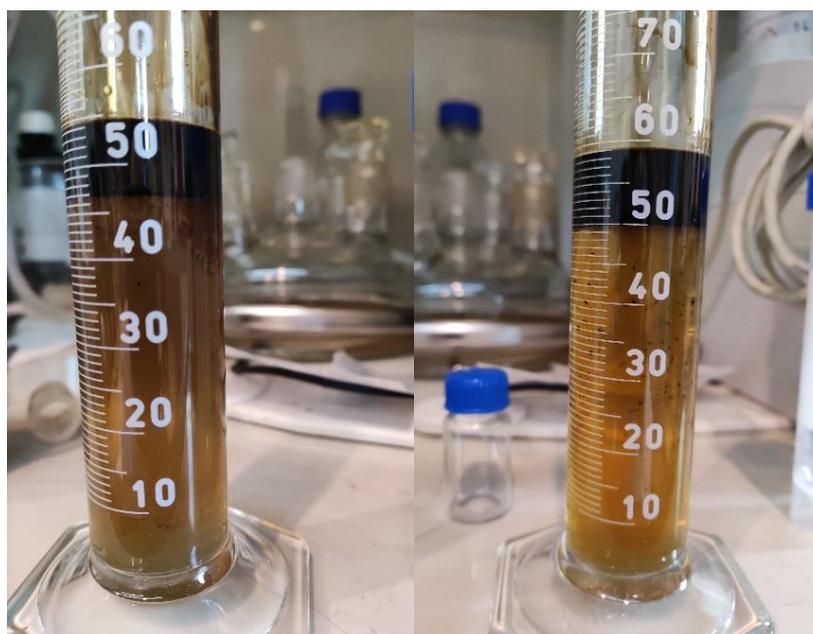
Tras recoger las muestras de la HTC de los distintos tiempos de operación se ha procedido a filtrarlas por gravedad en una probeta con papel filtrante. Después, al vaciar los recipientes de las muestras en los filtros se empezó a observar con claridad la separación de la fase acuosa y la fase oleosa.

Después de esperar alrededor de 2 h se ha observado que en ambas muestras la fase líquida filtrada había aumentado en gran medida, mientras que gran parte de la fase oleosa seguía retenida junto con la fase sólida por lo que se someten ambas muestras a una filtración a vacío.

En la Figura 4. se muestran los resultados finales de la filtración a vacío para las muestras obtenidas tras las carbonizaciones hidrotermales de 3 y 6 horas respectivamente.

a.

b.



**Figura 4.** Filtración a vacío de las muestras de 3 h (a.) y 6 h (b.).

Tras realizar esta filtración, se ha procedido a separar la fase oleosa para posteriormente realizar el pesaje y caracterización de las distintas fases obtenidas en las carbonizaciones.

Dado que los gases producidos durante el experimento fueron purgados, la cantidad de gas producida se calculará por diferencia de peso entre el *hydrochar* y los productos en fase acuosa y oleosa producidos.

Finalmente, la fase sólida fue tratada en un horno a 110°C durante 24 horas para eliminar la humedad y realizar la caracterización del *hydrochar* seco.

### 4.3 Caracterización de las fases obtenidas

La caracterización del *hydrochar* y de los efluentes acuosos y oleosos producidos se lleva a cabo mediante un análisis termogravimétrico (TGA) con el equipo TGA SDT650 con el que se obtiene el análisis aproximado (conocido en inglés como *proximate analysis* y referido en Aspen Plus como *proxanal*, siendo imprescindible para definir correctamente un material de carbono en el programa de simulación de procesos químicos) de la fase sólida. Las fracciones sólida seca (*hydrochar*) y oleosa fueron caracterizadas mediante un analizador elemental CHNS “Analyzer flash 2000” para obtener la composición elemental (*ultanal en Aspen Plus*).

Por otra parte, la fracción acuosa fue analizada con un equipo “GLP-22 digital pH meter” para medir el pH y un analizador TOC de Shimadzu para determinar el carbono orgánico total (TOC) y nitrógeno total (TN).

Finalmente, mediante el uso del equipo Parr Calorímetro de chaqueta sencilla modelo 1341 se evaluó el poder calorífico de las distintas muestras del *hydrochar* obtenido.

Tras obtener los resultados de ambos TGA se calculan los valores del análisis aproximado o “PROXANAL” necesarios para llevar a cabo la simulación.

El valor del contenido en cenizas (%Cenizas) corresponde al último valor obtenido en el TGA con aire mientras que el contenido en volátiles (%Volátiles) se ha calculado como la pérdida de masa acumulada entre los 105°C y los 550°C y el contenido en humedad de los *hydrochar* se ha calculado como la pérdida de masa acumulada entre temperatura ambiente y 105°C, ambos con el TGA en N<sub>2</sub>. Finalmente se obtiene el carbono fijo (%FC) como:

$$\%FC = 100 - \%Cenizas - \%Volátiles - \%Humedad \quad [\text{Ec. 1}]$$

Con los resultados obtenidos al realizar el análisis elemental de las muestras, obteniendo el porcentaje másico de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, se calcula el porcentaje de oxígeno completando así el último análisis o “ULTANAL” con el que se termina de definir la fracción sólida en la simulación.

$$\%O = 100 - \%Cenizas - \%C - \%H - \%N - \%S \quad [\text{Ec. 2}]$$

## 5 Metodología de cálculo

En este capítulo se detallan las especificaciones de la simulación en Aspen Plus del proceso HTC aplicado a un fango de refinería y empleando los datos experimentales obtenidos mediante la metodología explicada anteriormente.

### 5.1 Consideraciones iniciales

Para llevar a cabo la simulación de la carbonización hidrotermal del fango de refinería se ha establecido *Peng-Robinson* como el modelo termodinámico más apropiado, ya que se trata de un proceso complejo en el que parte de las composiciones de los compuestos que intervienen en la reacción no son conocidos, y por lo tanto la reacción se va a simular con componentes no convencionales. Los autores de las simulaciones [22], [38], [39], [40] que especifican el modelo termodinámico para estos casos coinciden en el uso del *Peng-Robinson*. Sin embargo, debido a que en ciertas unidades simuladas el componente convencional mayoritario es el agua (HX1, FLASH1, B1, HX4, T1 y HX5) se ha decidido utilizar “STEAM-TA” como modelo termodinámico para obtener resultados más precisos en estas unidades, ya que van a ser objeto de estudio en el análisis energético.

Como este trabajo es un estudio preliminar enmarcado en un proyecto de investigación dedicado a la simulación del proceso HTC, en esta simulación apenas se ha contemplado cerrar el balance másico y energético en condiciones ideales, es decir, sin considerar pérdidas de energía (no se contemplan

pérdidas de carga o pérdidas de energía entre las diferentes unidades, excepto aquellas que se especifiquen a continuación).

Aunque los experimentos de laboratorio han sido realizados en discontinuo y a tres tiempos de reacción diferentes, el proceso de HTC se va a simular en continuo alcanzado un estado estacionario y sin tener en cuenta cinéticas de reacción, sino rendimientos.

## 5.2 Especificaciones de los componentes no convencionales

El fango de refinería utilizado en este estudio y el *hydrochar* obtenido a partir del fango, han sido definidos como compuestos no convencionales. Tanto la entalpía como la densidad de los compuestos no convencionales se van a definir en Aspen Plus en “*NCProps*”. Para la entalpía de combustión, se ha empleado el modelo “*HBOIE-R8*” integrado en simulador, que se usa para definir carbones u otros componentes similares como biomasa o *hydrochar* siguiendo la correlación Boie (Ec. 3).

$$\Delta H^\circ = 35,160 * C + 116,225 * H - 11,090 * O + 6,280 * N + 10,465 * S \text{ MJ/kg} \quad [\text{Ec. 3}]$$

Donde  $\Delta H^\circ$  es calor de combustión y C, H, O, N y S los contenidos en fracción másica en carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre de cada compuesto o material, respectivamente.

Para definir la densidad se ha escogido el modelo “*DCOALIGT*”, el cual se usa para definir compuestos con sólidos pulverizados (Ec. 4).

$$\rho_i = \frac{\rho_i^{dm}}{\rho_i^{dm} (0,42w_{A,i}^d - 0,15w_{Sp,i}^d) + 1 - 1,13w_{A,i}^d - 0,5475w_{Sp,i}^d} \quad [\text{Ec. 4}]$$

$$\rho_i^{dm} = \frac{1}{0,4397 + 0,1223w_{H,i}^d - 0,01715(w_{H,i}^{dm}) + 0,001077(w_{H,i}^d)^3} \quad [\text{Ec. 5}]$$

$$W_{H,i}^{dm} = \frac{10^2 (W_{H,i}^{dm} - 0,013w_{A,i}^d + 0,02w_{Sp,i}^d)}{1 - 1,13w_{A,i}^d - 0,475w_{Sp,i}^d} \quad [\text{Ec. 6}]$$

Donde  $\rho_i$  es la densidad del compuesto sólido pulverizado ( $\text{g/cm}^3$ ),  $\rho_i^{dm}$  la densidad del sólido compacto ( $\text{g/cm}^3$ ),  $w_{A,i}^d$  fracción de volumen del espacio entre partículas ocupado por el aire en el sólido compactado y  $w_{Sp,i}^d$  fracción de volumen del espacio entre partículas ocupado por el sólido en polvo.

El uso de los modelos HBOIE-R8 y DCOALIGT en el simulador, exige al usuario contar apenas con el análisis elemental, aproximado, y de azufre (en ASPEN definidos como *ULTANAL*, *PROXANAL* y *SULFANAL*) para poder simular adecuadamente.

## 5.3 Esquema del proceso y definición de corrientes

Para reproducir mediante la simulación los experimentos de laboratorio, se ha definido la corriente de  $\text{N}_2$  teniendo en cuenta la cantidad de nitrógeno empleada en el reactor de HTC para aumentar la presión hasta 20 bar.

$$n = \frac{R \cdot T}{P \cdot v} \quad [\text{Ec. 7}]$$

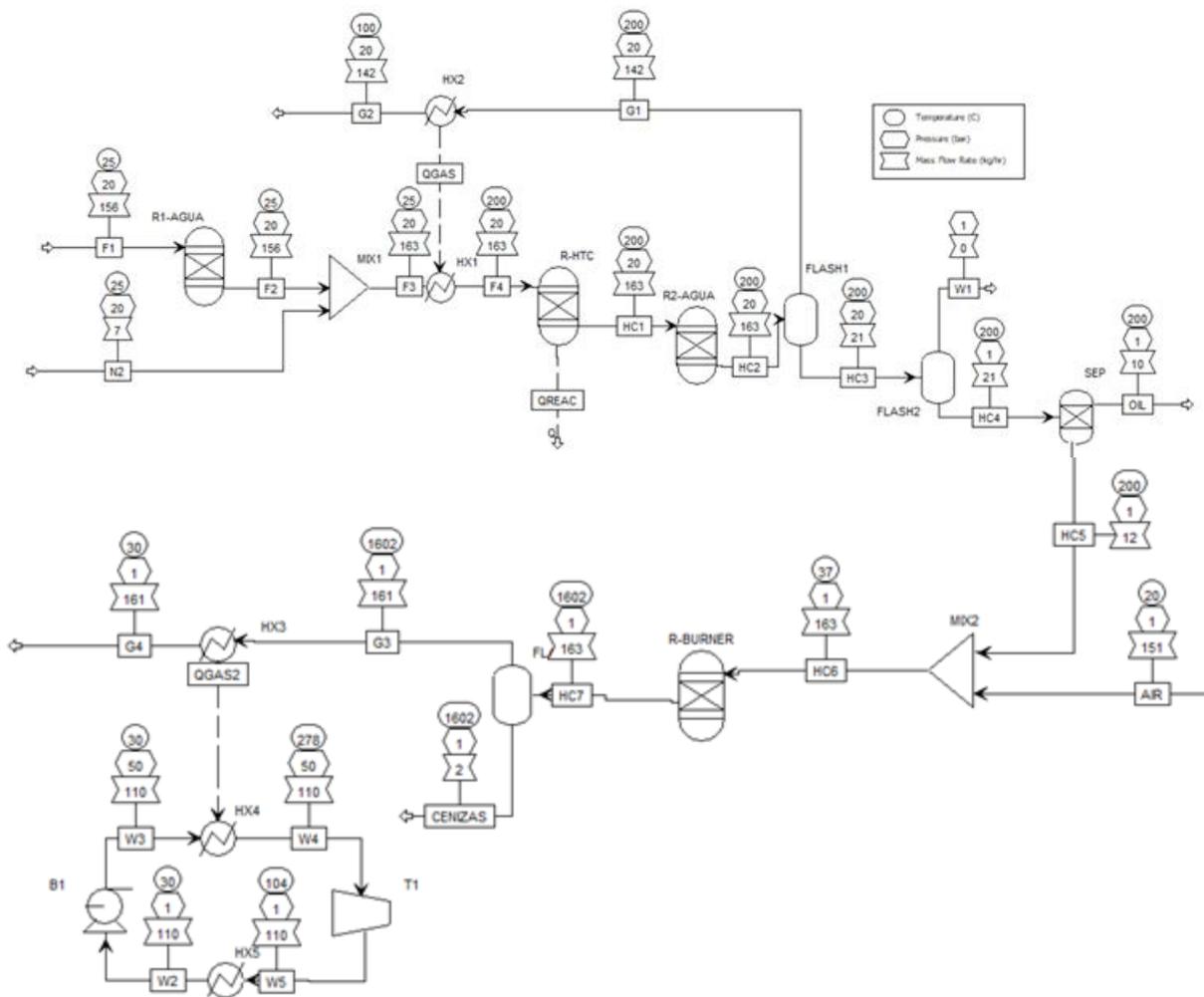
$$m = n \cdot M \quad [\text{Ec. 8}]$$

$$m = \frac{R \cdot T}{P \cdot v \cdot M} \quad [\text{Ec. 9}]$$

$$m = \frac{0,0831 \cdot 298,15}{1 \cdot 0,3 \cdot 28,0134} = 6,780 \text{ g}$$

Donde R es la constante de los gases ideales (bar\*L/mol\*K), T la temperatura (°K), P la presión (bar), V el Volumen (L), n el número de moles (mol), m la masa (g) y M la masa molar (g/mol)

La simulación del proceso se ha estudiado usando el diagrama de bloques mostrado en la Figura 5. (la figura ha sido tomada del propio programa y no representa el esquema de proceso HTC, sino las unidades usadas en el programa para simularlo, el esquema propuesto para esta planta puede encontrarse en los Anexos I de este trabajo).



**Figura 5.** Diagrama de bloques de Aspen Plus del proceso de HTC, separación de fases, combustión de hydrochar y ciclo Rankine.

Se ha usado un reactor R1-AGUA que consiste en un bloque “RYield” en Aspen plus, en el que se alimenta la corriente del fango de estudio (corriente F1), con un caudal de 156 kg/h y condiciones ambiente. Inicialmente se simuló el fango considerando cada fracción que lo compone como un componente no convencional y este equipo se usa simplemente para convertir ese componente no convencional de la fase acuosa en agua consiguiendo así mayor exactitud a la hora de simular los intercambios de calor.

Tras este ajuste, se lleva el fango (corriente F2) a un mezclador (MIX1), empleando el bloque “Mixer”, junto con la corriente de nitrógeno (corriente N2), con un caudal de 6,78028 kg/h (calculado según Ec. 9), temperatura ambiente y 20 bar de presión empleada para inertizar el sistema. Después, esta mezcla (corriente F3) se hace pasar por un intercambiador de calor (HX1), empleando un bloque “Heater”, con el que se calienta hasta 200°C (corriente F4) antes de ser alimentado a un bloque “RYield” (R-HTC) en el que se simula la HTC del fango a 200°C y 20 bar.

Los productos obtenidos mediante HTC (corriente HC1) se conducen a otro bloque “RYield” (R2-AGUA) en el que se transforma el producto acuoso obtenido a agua (corriente HC2) para poder separarlo mediante una separación *flash* a 200°C y 20 bar (FLASH 1), simulada como un bloque “Flash2”, en el que se espera que se separen los gases producidos junto con una pequeña cantidad de agua (corriente G1) del resto de productos obtenidos en la carbonización (corriente HC3). La corriente G1 es alimentada a un intercambiador de calor, simulado como un “Heater”, (HX2) en el que se enfría hasta 100°C (corriente G2) y cuyo calor (corriente QGAS1) es transferido al intercambiador HX1. Después para terminar de separar el agua, la corriente HC3 se introduce en una segunda unidad *flash* (FLASH2), empleando un bloque “Flash2”, a 1 bar y 200°C. En la que se obtiene vapor de agua (corriente W1) y el *hydrochar* y la fase oleosa (corriente HC4), sin embargo, en la simulación se ha observado que toda el agua producto de la carbonización se va en la corriente de gas obtenida tras el primer *flash*.

Una vez se ha separado el agua es necesario separar la fase oleosa, para ello, se propone una unidad de separación (SEP) usando un bloque “SEP” en Aspen plus en la que se obtiene la fase oleosa (corriente OIL) y el *hydrochar* (corriente HC5). Esta unidad pretende ser un separador centrífugo en un proceso real, pero dado que no se disponen de los datos necesarios para llevar a cabo la simulación de este equipo y no se van a tener en cuenta las necesidades energéticas para bombear el fango y/o la posible expansión de los gases producidos durante la HTC se ha decidido no simularlo.

Finalmente, el *hydrochar* se lleva a una unidad “Mixer” (MIX2) junto con una corriente de aire, con un caudal de 151,1 kg/h y condiciones ambientales, esta mezcla (corriente HC6) se alimenta a un bloque “RYield” de ASPEN Plus para simular un horno de combustión el cual es operado en condiciones adiabáticas (R-BURNER), cuyos productos de reacción (corriente HC7) son alimentados a un separador “Flash2” (FLASH3) en el que se obtiene una corriente de cenizas (corriente CENIZAS) y otra de los gases de combustión (corriente G3), la cual se lleva a un cambiador de calor “Heater” (HX3) para enfriar

los gases a 30°C (corriente G4). El calor de los gases de combustión (corriente QGAS2) es aportado a un intercambiador de calor "Heater" (HX4) en el que se evapora agua (corriente W3), este vapor (corriente W4) es alimentado a una turbina (T1), empleando un bloque "Compr", después este vapor (corriente W5) es condensado mediante un bloque "Heater" (HX5) para finalmente bombear el agua (corriente W2) empleando un bloque "Pump" (B1) completando así el ciclo de Rankine.

Las composiciones obtenidas para la fase gaseosa se basan en balances de materia elementales y no representan una mezcla de gases realista. Por ese motivo, se ha utilizado un bloque de reactor de equilibrio "RGibbs" en Aspen Plus para obtener una aproximación de la composición real de los gases obtenidos durante la carbonización. Este bloque de Aspen Plus se basa en el equilibrio termodinámico de Gibbs y, mediante la energía libre de Gibbs de formación de los compuestos introducidos como posibles productos y las constantes de equilibrio predice la composición final de la corriente.

Para poder definir los componentes no convencionales en las corrientes de proceso primero se han cambiado las especificaciones de simulación en "stream class" de "CONVEN" a "MIXNC" para poder introducir no convencionales en las corrientes, después, se define cada una de las fases del fango y de las fases del producto obtenido en HCT mediante los 3 parámetros anteriormente indicados: "PROXANAL", "ULTANAL" y "SULFANAL" como se muestra en Anexos III. Con el "PROXANAL" se definen la humedad, el carbono fijo y los contenidos en materia volátil y cenizas, con el "ULTANAL" se define el análisis elemental y con el "SULFANAL" la distribución del contenido en azufre. Como no se dispone de un análisis detallado del azufre, se ha considerado que todo el azufre era orgánico en todos los casos menos en la caracterización de la fase acuosa del fango ya que en esta corriente se esperan tener sulfatos.

Las corrientes del producto generados mediante HTC (*hydrochar*, fase acuosa y fase oleosa) se han definido en la simulación de la misma manera que las distintas fases que componen el fango, es decir, como una composición de diferentes componentes no convencionales que tratan de simular cada fase que lo compone. En los bloques que simulan las reacciones del proceso mediante un bloque "RYield" se han introducido los rendimientos calculados según la Ec 10, teniendo en cuenta los datos obtenidos experimentalmente para cada uno de los ensayos. Esta definición de rendimiento es la que específicamente pide el bloque "RYield" del simulador.

$$R_i = \frac{m_i}{m_T} \quad [\text{Ec. 10}]$$

$$R_{CHAR} = \frac{11,5}{156 + 6,78} = 0,07065$$

Donde  $R_i$  es el rendimiento,  $m_i$  la masa de cada compuesto producido (kg) y  $m_T$  la masa total alimentada al reactor (kg).

En el reactor “R-BURNER” se va a simular la combustión del *hydrochar* obtenido, para ello, se utilizan los datos de composición másica elemental del *hydrochar* y se calcula la cantidad de aire necesario para que se produzca una combustión completa del *hydrochar*, esta cantidad de aire es calculada suponiendo que la combustión va a ser completa por lo que se calculan los moles de oxígeno necesario para que se forme todo el dióxido de carbono y el agua posible. Tras obtener la cantidad de aire necesaria, se introduce como alimento a un reactor “RGibbs” la masa de cada uno de los componentes de la misma forma que para simular los gases producidos durante la carbonización, pero en este caso, usando como lista de posibles productos los recogidos en la Tabla 7, los cuales son compuestos típicamente formados durante la combustión.

**Tabla 7.** Composición típica de gases de combustión [41].

<b>Compuesto</b>	<b>Concentración</b>
N <sub>2</sub>	75-76 % v/v
CO <sub>2</sub>	9-12 % v/v
H <sub>2</sub> O	8-10 % v/v
O <sub>2</sub>	4-8 % v/v
SO <sub>2</sub>	150-400 ppm
CO	400-1000 ppm
NO <sub>x</sub>	100-200 ppm
SO <sub>3</sub>	> 20 ppm

Una vez introducidos los posibles productos, se establecen como condiciones de operación del reactor “RGibbs” un calor intercambiado nulo, para simular en condiciones adiabáticas, y una presión de 1 bar.

Finalmente, los gases generados mediante la combustión del *hydrochar* son introducidos en un intercambiador de calor para enfriarlos hasta 30°C, aportando el calor necesario como para generar vapor sobrecalentado en el ciclo Rankine. Para calcular el caudal de agua que circula por el ciclo de Rankine se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad en Aspen Plus en el que se ha variado el caudal de agua definiendo la fracción molar de vapor de la corriente tras el intercambiador, dando como resultado un caudal de 110,55 kg/h de agua.

## 6 Resultados y discusión

### 6.1 Caracterización del fango petroquímico

En la Tabla 5. se observa que la fase predominante es la fase acuosa, esto se debe a que se obtiene tras el lavado con agua del petróleo.

Por otro lado, el oxígeno determinado por diferencia de masa mostrado en la Tabla 6. se refiere al oxígeno de la materia orgánica, ya que en el contenido en cenizas están contemplados los compuestos

de materia orgánica incluyendo posibles compuestos oxidados. Por ese motivo, se puede concluir que los compuestos orgánicos contenidos en la fase sólida tienen un alto grado de oxidación. Cabe destacar también el alto contenido en cenizas contenido en esta fase del fango.

La fase oleosa se suele caracterizar por tener un contenido en hidrocarburos alifáticos entre un 40% y un 60 % y un contenido en aromáticos entre 25% y 40%, sin embargo, en el fango utilizado en este estudio no tiene ningún contenido en aromáticos. El alto contenido en carbono e hidrógeno indican que esta fase está compuesta principalmente por alcanos. Tanto el contenido en azufre como en cenizas de esta fase está por debajo del límite de detección del equipo empleado para la caracterización por lo que se supone que el contenido es 0% en ambos casos [42].

En los estudios de carbono orgánico total y nitrógeno total realizados a la fase acuosa del fango se han obtenido 364 mg/L y 396 mg/L respectivamente como se muestra en Anexos V.

Dado que la HTC es un proceso con grandes ventajas para valorizar todo tipo de residuos, en la Tabla 8. se pueden encontrar estudios con distintas fuentes y el fango de estudio como precursores del *hydrochar*.

**Tabla 8.** Propiedades de los alimentos empleados para el HTC.

Precursor	C	H	O	N	S	Fracción volátil	Ceniza	Carbono Fijo	Humedad	PCS*	Ref.
	(% p/p)						(MJ/kg)				
Madera	48,1	5,6	46,3	<0,01	<0,01	91,9	<0,01	-	4,93	-	[43]
Madera de eucalipto	48,13	6,73	44,29	0,05	<0,01	64,86	0,8	-	-	20,14	[44]
Madera tratada con resina	46,1	5,8	41,2	5	0,5	79,7	1,3	19	-	18,7	[45]
Orujo de uva	49,1	6,3	42,31	2,29	-	72,6	5,4	21,9	-	20,04	[46]
Pulpa de aceituna	49,65	6,83	42,68	0,13	-	82,42	0,71	13,06	-	18,78	[47]
Huesos de aguacate	46,1	6,4	47,9	0,02	-	74,9	2	23,1	3,2	18,6	[19]
Bellotas	51,1	5,76	43,02	0,03	0,09	83,78	0,82	15,4	-	17,82	[48]
Musgo	48	5	45,8	1,2	-	70,8	1,3	27,9	48,4	18,2	[49]
Deshechos alimenticios	49,64	7,47	33,49	3,21	0,05	81,31	6,14	12,55	-	22,5	[24]
Estiércol	35,75	4,61	30,89	3,1	0,35	56,02	25,3	18,69	-	13,69	[50]
Algas marinas	33,76	4,19	34,75	2,33	0,69	63,29	24,28	12,44	10,46	12,21	[51]
FAR*	29,96	4,68	18,5	4,98	0,72	53,62	41,16	5,13	-	13,19	[52]

Precursor	C	H	O	N	S	Fracción volátil (% p/p)	Ceniza	Carbono Fijo	Humedad	PCS* (MJ/kg)	Ref.
FAR procedente de un proceso de digestión	38,6	6,2	50,2	5	15,9	68,6	23,7	7,7	82,7	15,9	[49]
Fango petroquímico	47,01	6,25	10,06	1,21	2,68	64,27	35,03	0,7	-	21,91	[53]
Fase sólida	41,6	3,42	0,8	5,6	16,58	-	32	-	-	-	Este estudio
Fase oleosa	84	12	0,9	0	3,1	-	0	-	-	-	Este estudio
Fase acuosa	0,04	11,17	0,04	0,03	88,72	-	0	-	-	-	Este estudio

\*PCS: poder calorífico superior; FAR: fango de aguas residuales

La biomasa lignocelulósica tiene un mayor contenido en carbono que la no lignocelulósica y sus propiedades son similares entre ellas lo que hace que en HTC de este tipo de biomasa se consiga obtener *hydrochar* de mayor contenido en carbono con mayor repetitividad que con las biomásas no lignocelulósicas. Además de la clara diferencia en el contenido en carbono, se observa que el contenido en cenizas de los precursores lignocelulósicos es significativamente menor, por lo que los *hydrochar* obtenidos a partir de este tipo de precursores apenas contienen cenizas a diferencia de los no lignocelulósicos.

En el fango empleado para este estudio, a diferencia del resto de los precursores recogidos en la Tabla 8, está formado por 3 fases distintas. La fase acuosa del fango con un muy bajo contenido en carbono, la fase sólida del fango, que comparada con otros precursores no lignocelulósicos tiene un alto contenido en carbono y una fase oleosa compuesta principalmente por carbono. El hecho de que el contenido en carbono de la fase sólida sea superior al del resto de los compuestos no lignocelulósicos junto con el alto contenido en carbono de la fase oleosa, con potencial de carbonizar para formar *hydrochar*, hacen que el fango de estudio tenga un gran potencial como precursor en la HTC.

## 6.2 Resultados experimentales de la carbonización hidrotérmica

En la Tabla 9. se recogen los rendimientos obtenidos experimentalmente tanto de este estudio como de otros estudios recogidos de bibliografía.

**Tabla 9.** Resultados HTC.

Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Rendimiento (% p/p)			Referencia
			Sólido	Líquido	Gas	
Desechos orgánicos	180-250	1-12	50-80	5-20	2-5	[54]
Desechos orgánicos	180-250	3-12	75-80	15-20	5	[51]
Pino Jeffreyi y abeto blanco	215-295	0,5	50-69	12-14	5-12	[52]
Pino taeda	220	5 min	63-83	8-17	9-20	[53]
Bagazo	215	0,5	64	20	4	[55]
Mezcla Tahoe	235	0,5	63,68	17,66	7,86	[54]
Enebro	235	0,5	62,73	30,37	6,13	[54]
Mazorca de maíz	235	0,5	56,41	32,41	7,79	[54]
Vainas de arroz	235	0,5	64,33	25,37	5,23	[54]
		0,5	40,2	54	5,8	[47]
	180	1	38,45	55	6,55	[47]
		2	35,55	59	5,45	[47]
		0,5	38	56	6	[47]
Algas marinas	200	1	33,65	60	5,58	[47]
		2	30,8	64,5	4,7	[47]
		0,5	28,75	65	6,25	[47]
	220	1	29,4	65,5	5,1	[47]
		2	25,6	69,5	5,9	[47]
		1	7,37	36,35 (FA* 31,67 %; FO* 4,68%)	56,28	Este estudio
Fango petroquímico	200	3	4,94	35,96 (FA 31,41 %; FO 4,55%)	59,10	Este estudio
		6	4,10	33,46 (FA 29,9%; FO 3,97%)	62,44	Este estudio

\*FA: fase acuosa; FO: fase oleosa.

En base a los estudios recogidos en la tabla con tiempos de reacción de 30 minutos y temperaturas de 230°C, se puede observar que los precursores lignocelulósicos de origen agrícola generan *hydrochar* con altos rendimientos, variando entre 60% y 70%. Este comportamiento es altamente interesante ya que muestra que independientemente del precursor agrícola empleado se puede mantener una alta eficiencia en el proceso, proporcionando a la carbonización hidrotermal versatilidad de adaptación a distintas mezclas de residuos agrícolas.

Tomando como referencia el estudio en el que se emplean microalgas como precursor [51] se puede mostrar con claridad el efecto de la temperatura y del tiempo de reacción en los rendimientos a las distintas fracciones generadas. Con el aumento de temperatura de la carbonización se produce una importante disminución de rendimiento del precursor hacia el *hydrochar*, este efecto se puede atribuir a

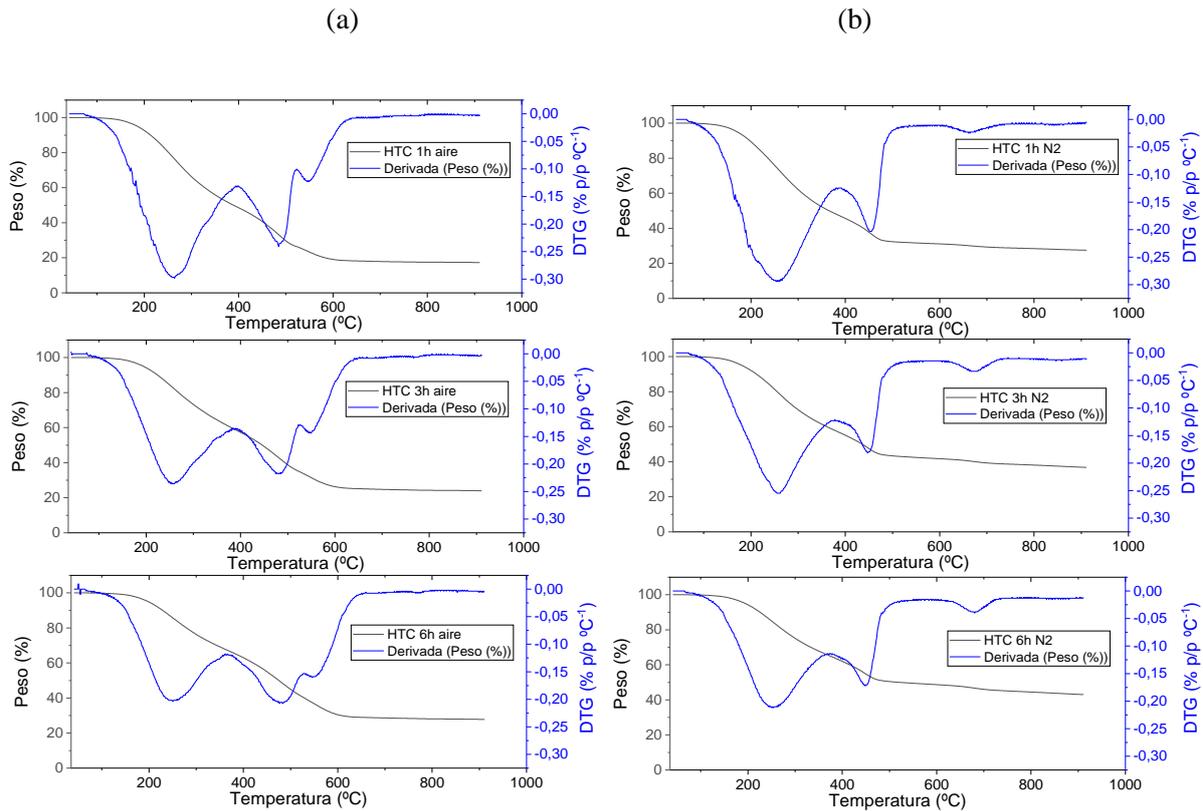
que la descomposición térmica de la materia orgánica se ve favorecida a altas temperaturas provocando que los compuestos más inestables sean volatilizados. De la misma forma, al aumentar el tiempo de reacción, se aumenta el porcentaje de materia orgánica que se descompone térmicamente haciendo que bajen los rendimientos del precursor al *hydrochar*, sin embargo, el impacto es mucho menos acentuado que el provocado con el aumento de la temperatura.

Cabe destacar que, en su mayoría, los cambios producidos con la modificación de las condiciones de operación en los distintos estudios se ven reflejados no solo en la fracción sólida producida si no que también en la fracción líquida, mientras que la fracción gaseosa generada sufre cambios mínimos.

Los resultados obtenidos experimentalmente con el fango petroquímico del separador API (este estudio) muestran que la cantidad de gas producido es significativamente superior al del resto de experimentos encontrados en bibliografía, esto se puede deber a la alta complejidad en la composición del fango de estudio y/o a pérdidas de muestra durante los distintos procesos de separación. Dado que los experimentos han sido realizados con una masa de tan solo 156 g, la pequeña fracción de *hydrochar* que quedó en las paredes del recipiente del reactor, en el material filtrante o perdido durante el proceso de secado, junto con los efluentes acuosos y oleosos absorbidos en el material filtrante llevan a un porcentaje de pérdidas de masa muy elevado.

La disminución del rendimiento del fango hacia el *hydrochar* con el aumento del tiempo de reacción se asemeja a la tendencia observada con el resto de HTC en bibliografía. Sin embargo, se puede observar como en el resto de los estudios esta disminución del rendimiento se ve compensada por un aumento al rendimiento a la fase líquida mientras que, en el caso del fango de estudio, esta disminución se ve compensada en el gas producido en los 3 experimentos. Además, en el caso de la carbonización con un tiempo de operación de 6 horas también se observa una clara disminución del rendimiento del fango a la fase acuosa.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos TGA tanto en aire como en nitrógeno de las muestras de *hydrochar* seco de las distintos HTC y se analizan para obtener los valores necesarios para la definición del análisis aproximado.



**Figura 6.** Resultados TGA aire (a) y TGA nitrógeno (b)

Como se puede observar en las curvas TG-DTG de los distintos *hydrochar*, en el rango de temperaturas entre 40°C y 100°C típicamente relacionada con la humedad no se observa pérdida de masa ya que el *hydrochar* estudiado ha sido secado previamente. Después se observan 3 picos correspondientes a la desoxigenación y la combustión del *hydrochar*. El siguiente pico en los 3 *hydrochar* entre 110°C y 400°C se corresponde con la descomposición de compuestos volátiles y se observa como cuanto mayor es el tiempo de residencia del *hydrochar* estudiado más desplazado hacia la izquierda se encuentra este pico, lo que indica el menor contenido en volátiles de cada una de las muestras. Los picos observados entre 400°C y 550°C se corresponden con la descomposición del *hydrochar* por combustión, en este rango de temperaturas se observa un comportamiento similar al observado entre 110°C y 400°C, ya que como se ha comentado anteriormente, al aumentar el tiempo de operación se consigue mejorar las propiedades combustibles del *hydrochar*. Finalmente se observa cómo entre 600°C y 750°C aparece otro pico, el cual aumenta considerablemente con las muestras producidas con mayor tiempo de operación, este pico se corresponde con la descomposición de los compuestos macromoleculares, relacionados con el carbono fijo, que necesitan un gran aporte calorífico debido a su alto punto de ebullición.

En la Tabla 10. se muestra como las distintas condiciones de operación y la biomasa empleadas durante la HTC afectan a la composición del *hydrochar* obtenido.

**Tabla 10.** Propiedades del *hydrochar* con distintos precursores y condiciones de operación.

Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Volátiles (%p/p)	Carbono fijo (%p/p)	Ceniza (%p/p)	C (%p/p)	H (%p/p)	O (%p/p)	N (%p/p)	S (%p/p)	Ref.
Madera	180	0,5	83,6	13,7	-	50,6	5,7	43,7	-	-	[43]
	220	0,5	77,5	19,2	-	52,4	5,8	41,8	-	-	[43]
	260	0,5	57,6	40,6	-	67,4	5	27,6	-	-	[43]
Madera tratada con resina		0,5	79,1	19,6	1,27	48,5	6,1	44,1	1,1	0,9	[44]
	180	1	77,7	20,7	1,61	48,6	6	43,8	1,3	0,8	[44]
		1,5	76,5	21,5	1,94	48,9	6,2	43	1,3	1	[44]
Orujo de uva	225	10 min	67,1	30,9	1,9	61,39	6,4	30,49	1,72	-	[46]
	225	0,5	64,6	33,7	1,7	61,87	6,14	30,2	1,79	-	[46]
	225	1	51,2	33,2	2,1	63,05	6,31	28,77	1,87	-	[46]
Pulpa de aceitunas	175	1	82,34	13,32	0,28	49,12	6,73	43,73	0,13	-	[47]
	200	1	81,79	14,22	0,21	49,34	6,67	43,64	0,13	-	[47]
	225	1	79,31	18,23	0,20	51,77	6,6	41,26	0,18	-	[47]
Musgo	200	1	56,7	41,3	2	62,9	5	30,8	1,3	-	[49]
	250	1	50,4	47,9	1,8	67,1	4,9	<<	1,4	-	[49]
	300	1	46,5	51,7	1,8	70,6	4,9	23	1,5	-	[49]
Algas marinas		0,5	61,02	17,75	21,24	43,17	4,67	28,24	2,68	0	[51]
	180	1	60,53	18,42	21,05	42,58	4,91	28,70	2,66	0,10	[51]
		2	57,01	21,20	21,79	42,44	4,81	28,14	2,63	0,19	[51]
Fango de AR *	180	1	35,92	3,73	60,35	23,48	3,57	9,92	2,28	0,40	[52]
	230	1	29,21	4,89	65,9	22,68	3,15	6,12	1,81	0,33	[52]
	280	1	26,41	5,51	68,08	23,67	2,81	3,41	1,62	0,41	[52]
Fango de AR procedentes de un proceso de digestión	180	0,5	62,28	8,37	29,35	39,98	5,92	46,68	7,18	0,24	[49]
	220	0,5	57,19	9,50	33,31	41,60	5,41	46,67	6,10	0,22	[49]
	280	0,5	47,28	12,7	40,02	48,45	4,13	42,47	4,94	0,01	[49]
Fango petroquímico	210	2h	58,73	1,30	39,97	43,64	6,15	9,54	0,81	2,81	[53]
	240	2h	51,41	0,64	37,95	46,52	6,55	12,31	0,79	3,18	[53]
	270	2h	61,29	0,11	38,6	44,90	6,42	10,56	0,77	2,63	[53]

Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Volátiles (%p/p)	Carbono fijo (%p/p)	Ceniza (%p/p)	C (%p/p)	H (%p/p)	O (%p/p)	N (%p/p)	S (%p/p)	Ref.
Fango Petroquímico	200	1	68	14,4	17,3	68,4	7,8	4,4	0,1	2	Este estudio
	200	3	57,3	18,5	24	60,4	7,3	5,6	0,2	2,6	
	200	6	50,3	21,7	27,8	54	6,5	9,8	0,2	1,7	

\*AR: aguas residuales.

Los distintos estudios sobre *hydrochar* producido con precursores lignocelulósicos muestran una gran uniformidad en los distintos parámetros que caracterizan al *hydrochar*, con elevado contenido en volátiles y carbono fijo y con un contenido en cenizas menor al 2%. Además, el análisis elemental de estos estudios exhibe, también de forma uniforme, el alto contenido en carbono y oxígeno del *hydrochar*. Sin embargo, en los estudios con precursores no lignocelulósicos se obtienen resultados completamente distintos, en estos estudios se muestra como el *hydrochar* obtenido tiene un menor contenido en carbono fijo y un gran contenido en cenizas.

Para llevar a cabo el estudio de los efectos que puede provocar usar distinto precursor en la obtención de *hydrochar*, se toman como referencia los estudios en los que se han realizado la carbonización a 220°C y alrededor de 30 minutos [43], [46], [49]. El tipo de biomasa empleada durante la carbonización cambia drásticamente las propiedades del *hydrochar* obtenido, los precursores lignocelulósicos generan *hydrochar* con mayor carbono fijo y mucho menor contenido en cenizas además de un mayor contenido en carbono

Con los estudios en los que se realizaron la carbonización durante 1 hora y variando la temperatura se puede observar el efecto de esta sobre las propiedades del *hydrochar* producido [47], [49], [52]. Al aumentar la temperatura de operación se reduce considerablemente el contenido en volátiles, lo que justifica la reducción de rendimiento observada en la Tabla 9. además del aumento en contenido en cenizas y en carbono fijo del *hydrochar*. Además, al aumentar la temperatura de carbonización se obtienen *hydrochar* con un mayor contenido en carbono.

Tomando como referencia los estudios en los que se ha llevado a cabo la carbonización manteniendo la temperatura fija y se ha variado el tiempo se puede llevar a cabo el estudio del impacto del tiempo de operación en el *hydrochar* [44], [51]. Se observa como la variación del tiempo de carbonización genera cambios similares a los observados con la variación de temperatura, sin embargo, estas tendencias son mucho más leves.

Finalmente, el contenido en carbono del *hydrochar* obtenido en la carbonización para el fango API (este estudio) es mayor que el de la fase sólida del fango de refinería, sin embargo, a medida que el tiempo de operación aumenta el contenido en carbono de los *hydrochar* disminuye en gran medida, esta tendencia es contraria a la obtenida en los estudios del resto de estudios carbonizaciones hidrotermales recogidos en bibliografía. Esta tendencia puede estar provocada porque a diferencia del resto de biomásas empleadas para HTC, se forma una gran cantidad de fase gaseosa haciendo que gran parte del carbono que reacciona para formar los “cluster” de aromáticos mencionados anteriormente pasen a esta fase; y también por el carbono extraído junto con la fase oleosa durante la separación como explican en el estudio del fango petroquímico [53].

La disminución del contenido en carbono no es la única tendencia inesperada, ya que como se muestra en la Tabla 9, al aumentar el tiempo de residencia de la HTC el contenido en oxígeno disminuye considerablemente en el resto de biomasa estudiada a diferencia del fango de refinería, que se observa un aumento considerable. Este comportamiento puede estar relacionado con el aumento del contenido en cenizas, compuestas principalmente por compuestos metálicos. Debido a que al aumentar el tiempo de operación se produce menos *hydrochar*, menos fase acuosa y los metales que no lixivian en la fase acuosa se quedan contenidos en la fase sólida, el porcentaje en cenizas aumenta considerablemente.

En la Tabla 11. se muestran las relaciones másicas H/C, O/C y (O+N)/C calculadas para los resultados experimentales obtenidos y para los distintos estudios recogidos en las Tablas 9. y 10. para aportar una mayor profundidad al efecto de las condiciones de operación en el *hydrochar* obtenido.

**Tabla 11.** Relaciones másicas en función de la temperatura y el tiempo.

Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Relación másica H/C	Relación másica O/C	(O+N)/C en masa	Referencia
Madera	180	0,5	1,34	0,65	0,65	[43]
	220	0,5	1,32	0,60	0,60	[43]
	260	0,5	0,88	0,31	0,31	[43]
Madera tratada con resina	180	0,5	1,50	0,68	0,70	[44]
	180	1	1,47	0,68	0,70	[44]
	180	1,5	1,51	0,66	0,68	[44]
Orujo de uva	225	10 min	1,24	0,37	0,40	[46]
	225	0,5	1,18	0,37	0,39	[46]
	225	1	1,19	0,34	0,37	[46]
Pulpa de aceitunas	175	1	1,63	0,67	0,67	[47]
	200	1	1,61	0,66	0,67	[47]
	225	1	1,52	0,60	0,60	[47]
Musgo	200	1	0,95	0,37	0,39	[49]
	250	1	0,87	0,30	0,31	[49]
	300	1	0,83	0,24	0,26	[49]
Fango de AR*	180	1	1,81	0,32	0,40	[52]
	230	1	1,66	0,20	0,27	[52]
	280	1	1,41	0,11	0,17	[52]

Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Relación másica H/C	Relación másica O/C	(O+N)/C en masa	Referencia
Fango de AR procedentes de un proceso de digestión	180	0,5	1,76	0,88	1,03	[49]
	220	0,5	1,55	0,84	0,97	[49]
	280	0,5	1,02	0,66	0,75	[49]
	210	2	1,68	0,16	0,18	[53]
Fango petroquímico	240	2	1,68	0,20	0,21	[53]
	270	2	1,70	0,18	0,19	[53]
Fango petroquímico	200	1	1,36	0,05	0,07	Este estudio
	200	3	1,44	0,07	0,10	Este estudio
	200	6	1,43	0,14	0,19	Este estudio

\* AR: aguas residuales.

El aumento en contenido de C y N y la pérdida de contenido en O y H se debe a la desoxigenación y deshidratación intermolecular. El descenso de las relaciones H/C y O/C indican el aumento del grado de condensación del *hydrochar*; mientras que el de las relaciones H/C y (O+N)/C indican el aumento de la concentración de aromáticos y la disminución de la polaridad respectivamente [17]. Sin embargo, en los casos del *hydrochar* obtenido mediante el fango petroquímico [53] y el fango API (este estudio) se observa que estas relaciones no siguen las mismas tendencias que en el resto de *hydrochar* debido a la complejidad en la composición de los fangos de refinería.

Para finalizar la caracterización de los *hydrochar*, en la Tabla 10. se muestran los resultados obtenidos mediante la bomba calorimétrica y otro estudio del efecto de la temperatura en el *hydrochar* obtenido mediante endocarpio de aceitunas.

**Tabla 12.** Poder calorífico del *hydrochar*.

Muestra	PCS (MJ/kg)	Rendimiento energético (%)	Referencia
Endocarpio de aceituna (precursor)	18,78	100	[47]
HTC-175	20,5	105,47	[47]
HTC-190	20,61	96,38	[47]
HTC-200	20,88	93,59	[47]
HTC-210	21,9	82,85	[47]
HTC-1h	29	-	Este estudio
HTC-3h	29,9	-	Este estudio
HTC-6h	28,7	-	Este estudio

En el estudio de Cuevas et al. (2019) [47] se aprecia cómo afecta la temperatura de operación de la HTC en el poder calorífico del *hydrochar* producido mediante endocarpio de aceituna. Además, se calcula el rendimiento energético del mismo multiplicando el poder calorífico de cada *hydrochar* por su rendimiento másico y dividiéndolo por el poder calorífico del precursor. En la Tabla 12. se muestran tanto el poder calorífico como el rendimiento energético del precursor y de los *hydrochar* obtenidos a distintas temperaturas, 175, 190, 200 y 210°C de ese estudio.

El poder calorífico superior del *hydrochar* aumenta con el aumento de la temperatura operación, por lo que, cuanto más severas sean las condiciones de operación, mejor combustible se obtiene. Sin embargo, al aumentar la temperatura y el tiempo de reacción, se obtiene menor cantidad de *hydrochar*, provocando que a partir de ciertas temperaturas el *hydrochar* producido no sea rentable energéticamente. Aunque no se tiene en cuenta en el cálculo de ese rendimiento, también se aumenta el gasto energético cuando se produce un *hydrochar* con mayor PCS aumentando la temperatura. Esto demuestra la importancia y la necesidad de estudios más rigurosos en la determinación del rendimiento energético del proceso y su optimización mediante simulación.

En las 3 muestras estudiadas el poder calorífico obtenido es similar y superior al PCS medio de los *hydrochar* descrito en bibliografía que está entre 12 y 26 MJ/kg [1] y al del estudio de Cuevas et al. Cabe destacar que a pesar de que el contenido en carbono de la muestra de 3 horas es menor que el de 1 hora se ha obtenido un PCS mayor, esto se puede deber, en parte, a que la relación del *hydrochar* obtenido con 3 horas de carbonización tiene una mejor relación H/C. Sin embargo, el *hydrochar* obtenido tras 6 horas de reacción también tiene un contenido carbono inferior y una mejor relación H/C y se ha obtenido un menor poder calorífico, este comportamiento probablemente se deba a la heterogeneidad de los *hydrochar* obtenidos ya que, a pesar de que existe una clara mejora en la relación H/C también existe un descenso importante en el contenido en carbono y por lo tanto cabe esperar una disminución del PCS obtenido en el *hydrochar* de la carbonización de 3 horas, tal y como se ha obtenido en el de 6 horas.

La caracterización de la fase oleosa no se ha podido realizar mediante un análisis TGA debido a que el alto contenido orgánico puede provocar daños en el equipo, por lo que la caracterización de esta fase recogida en la Tabla 13. se ha realizado mediante un análisis elemental.

**Tabla 13.** Análisis elemental de las fases oleosas.

Muestra	C (%p/p)	H (%p/p)	N (%p/p)	S (%p/p)	O (%p/p)	Cenizas (%p/p)
Fase oleosa del fango	84,0	12,0	0,9	0	3,1	0
HTC-1h	78,8	11,6	0,6	0	9,0	0
HTC-3h	81,8	11,7	0,7	0	5,8	0
HTC-6h	83,3	11,6	1,0	0	4,1	0

Como se puede observar, el contenido en nitrógeno disminuye ligeramente en la primera carbonización, pero al aumentar el tiempo de operación comienza a aumentar, este comportamiento se puede deber a que los nitratos contenidos en esta fase se mantienen en la misma sin intervenir en la carbonización, pero la cantidad de fase oleosa va disminuyendo, provocando así ese ligero aumento. Este comportamiento es aún más significativo en el contenido en carbono, en la fase oleosa obtenida tras la carbonización de una hora se observa una disminución considerable y a medida que aumenta el tiempo de reacción aumenta también el contenido en carbono en esta fase. Si comparamos estos resultados con los obtenidos en el *hydrochar*, se observa que están inversamente relacionados, lo que sugiere que al principio de la carbonización parte del contenido en carbono de la fase oleosa reacciona para formar *hydrochar*, lo que explicaría el aumento del contenido en carbono del mismo, y a medida que avanza el tiempo de reacción, debido a la inestabilidad de los productos formados estos compuestos comienzan a reaccionar de forma que el contenido en la fase oleosa aumenta, lo que explicaría la disminución del contenido en carbono del *hydrochar*.

En cuanto al contenido en oxígeno, los resultados obtenidos son totalmente contrarios a los comentados anteriormente, al llevar a cabo la carbonización de 1 hora el contenido en oxígeno aumenta aproximadamente en relación 1:3 respecto a la fase oleosa del fango API, sin embargo, al aumentar el tiempo de residencia el contenido en oxígeno disminuye de forma considerable. El aumento inicial sugiere que la pérdida de contenido en carbono se debe principalmente a la degradación de hidrocarburos, explicando así también la disminución del contenido en hidrógeno, y a medida que este contenido en carbono aumenta, el contenido en oxígeno disminuye.

La caracterización de la fase acuosa se ha llevado a cabo mediante análisis TOC y TN en el que se obtienen los resultados recogidos en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Análisis de la fase acuosa.

Muestra	NPOC (g/L)	TN (g/L)	TIC (g/L)	SO <sub>4</sub> (g/L)
Fango	0,364	0,397	0	0,34
1h	1,577	0,693	0,081	0,0362
3h	1,427	0,696	0,08	0,0359
6h	1,769	0,693	0,088	0,0387

Con los datos obtenidos de NPOC (carbono orgánico no purgable) y TIC (carbono inorgánico total) se obtiene la concentración de carbono de la muestra y con TN (nitrógeno total), la concentración de nitrógeno. Para completar el análisis elemental se supone que, al tener una concentración tan baja de carbono y nitrógeno, la densidad de la fase acuosa es la misma que la del agua (1kg/L).

$$0,364 \text{ gC} / \text{L H}_2\text{O} * 1 \text{ L H}_2\text{O} / \text{kg H}_2\text{O} = 0,364 \text{ gC} / \text{kg H}_2\text{O}$$

$$3,64 * 10^{-4} \text{ kgC} / \text{kg H}_2\text{O} * 100 = 0,0364\%C$$

Tras aplicar el mismo procedimiento a la concentración de nitrógeno se calculan las concentraciones de hidrógeno y oxígeno.

$$\%C + \%H + \%N + \%S + \%O = 100 \quad [\text{Ec 11}]$$

Sabiendo que la proporción O/H en agua

$$\frac{\%O}{\%H} = \frac{15,999}{2 * 1,00784} \quad [\text{Ec 12}]$$

Combinando la Ec. 11 con la Ec. 12 se pueden calcular los contenidos máxicos de hidrogeno y de oxígeno como se muestra en las Ec. 13 y 14.

$$\%H = \frac{100 - \%C - \%N - \%S}{1 + \frac{15,999}{2 * 1,00784}} \quad [\text{Ec. 13}]$$

$$\%O = \%H * \frac{15,999}{2 * 1,00784} \quad [\text{Ec. 14}]$$

En la Tabla 15. se recogen los resultados obtenidos para las distintas fases acuosas, tanto del fango como de los productos tras la carbonización.

**Tabla 15.** Balance elemental de las fases acuosas.

Muestra	C (%p/p)	O (%p/p)	H (%p/p)	S (%p/p)	N (%p/p)
Fango	0,0364	88,713	11,176	0,034	0,0397
1 h	0,1658	88,602	11,162	0	0,0693
3 h	0,1507	88,615	11,164	0	0,0696
6 h	0,1857	88,584	11,160	0	0,0693

Como se puede observar, en este balance falta la concentración de cenizas, para completar el balance se realiza un balance elemental de la HTC en el que se calcula la diferencia de cenizas entre el fango y el *hydrochar* para obtener la cantidad de cenizas en la fase acuosa y tras ajustar el balance de la fase acuosa, por diferencia también, se obtiene la composición elemental de los gases generados durante la HTC.

Primero se realiza un balance del fango multiplicando los porcentajes de C, H, N, S y O por la fracción de cada una de las fases obteniendo así el balance elemental del fango en su totalidad para después calcular la masa de C, H, N, S y O en los 156g de fango.

$$\%C_{fango} = \%C_{sólido} * 0,082 + \%C_{oleoso} * 0,356 + \%C_{acuoso} * 0,562 \quad [\text{Ec. 15}]$$

$$C_{fango}(g) = \frac{156 * \%C_{fango}}{100} \quad [\text{Ec. 16}]$$

Después se calcula de la misma manera la masa de C, H, N, S y O para el *hydrochar* (CHAR) y la fase aceitosa para poder obtener las cenizas contenidas en la fase acuosa de la HTC para poder así recalculer el contenido en hidrógeno y oxígeno en esta fase obteniendo así la caracterización final de esta fase recogida en la Tabla 16.

$$Cenizas_{htc\ acuoso} = Cenizas_{fango} - Cenizas_{hydrochar} \quad [Ec. 17]$$

$$Cenizas_{htc\ acuoso}(g) = 4,0934 - 1,9895 = 2,1039 \text{ g de cenizas}$$

$$\%C + \%H + \%N + \%S + \%O + \%Cenizas = 100 \quad [Ec. 18]$$

$$\%H = \frac{100 - \%C - \%N - \%S - \%Cenizas}{1 + \frac{15,999}{2 * 1,00784}} \quad [Ec. 19]$$

$$\%O = \%H * \frac{15,999}{2 * 1,00784} \quad [Ec. 20]$$

**Tabla 16.** Caracterización fase acuosa.

Muestra	C (%p/p)	H (%p/p)	N (%p/p)	S (%p/p)	O (%p/p)	Cenizas (%p/p)
1 h	0,166	10,686	0,069	0	84,82	4,259
3 h	0,151	10,652	0,07	0	84,545	4,583
6 h	0,186	10,598	0,069	0	84,116	5,031

Como se ha comentado anteriormente, al aumentar el tiempo de operación se reduce la cantidad de fase acuosa obtenida, lo que provoca que el contenido en cenizas aumente. Tanto el contenido en compuestos orgánicos y nitratos en esta fase se varían muy levemente y sin seguir una tendencia clara a medida que se aumenta el tiempo de operación, pero comparado con los valores iniciales del fango se puede observar como gran parte del contenido orgánico reacciona durante la carbonización.

Finalmente, como los gases producidos tras las HTC fueron purgados no se ha podido realizar un análisis elemental de esta fase. Al igual que para obtener la cantidad de gas producido durante la HTC se calcula la cantidad de C, H, N, S y O con las Ec. 21 y Ec. 22, para poder simular esta fase y obtener una representación de los gases producidos durante la reacción mostrados en la Tabla 17.

$$C_{gas} = C_{fango} - C_{hydrochar} - C_{htc\ acuoso} - C_{htc\ oleoso} \quad [Ec. 21]$$

$$\%C_{gas} = \frac{C_{gas} * m_{gas}}{100} \quad [Ec. 22]$$

$$C_{gas\ htc-1h} = 52 - 7,866 - 5,752 - 0,082 = 38,303 \text{ g de carbono}$$

$$\%C_{gas} = \frac{38,303 * 87,8}{100} = 43,626\%$$

**Tabla 17.** Balance elemental de la fase gaseosa.

Muestra	C (%p/p)	H (%p/p)	N (%p/p)	S (%p/p)	O (%p/p)	Cenizas (%p/p)
1h	43,626	11,25	0,623	0,588	43,913	0
3h	44,98	11,159	0,5830	0,592	42,686	0
6h	44,4530	11,181	0,544	0,654	43,166	0

Los resultados obtenidos para las distintas carbonizaciones son muy similares ya que los gases que se pueden formar durante el proceso son principalmente H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>, lo que explica que el carbono, el hidrogeno y el oxígeno sean los componentes principales de los gases formados.

### 6.3 Resultados de la simulación

#### 6.3.1 Implementación de la HTC en Aspen Plus

Con los resultados obtenidos para el experimento de HTC a distintas temperaturas, se procede a calcular los rendimientos de los distintos productos obtenidos con la Ec. 10 y se recogen los resultados en la Tabla 18. Dado que la cantidad de nitrógeno usado para inertizar el equipo va a ser objeto de estudio, en las especificaciones de los reactores de rendimiento empleados se configura el nitrógeno como un componente inerte permitiendo así evaluar el efecto del caudal de este sin tener que recalcular los rendimientos y simular cada uno de los caudales que se van a estudiar.

**Tabla 18.** Rendimientos máxicos (%p/p) obtenidos para los distintos experimentos determinados mediante la Ec. 10.

Compuesto	HTC 1h	HTC 3h	HTC 6h
<i>Hydrochar</i>	0,07371795*	0,04935897*	0,04102564*
Fase acuosa HTC	0,31666667*	0,31410256*	0,29487179*
Fase oleosa HTC	0,04679487*	0,04551282*	0,03974359*
Carbón	0,2455341*	0,26584091*	0,27754873*
Hidrógeno	0,06332118*	0,06595367*	0,06981277*
Azufre	0,00329724*	0,00348848*	0,00407424*
Oxígeno	0,24715882*	0,25229539*	0,26952395*

\*Para cerrar el balance elemental y simular en Aspen Plus correctamente el proceso es necesario introducir todos los decimales que se están exponiendo en esta tabla.

Tras calcular los rendimientos, se introducen como especificaciones en el reactor y se registran los resultados obtenidos en la Tabla 19. Como se puede observar, se ha conseguido simular la carbonización hidrotermal alcanzando los mismos resultados obtenidos experimentalmente.

**Tabla 19.** Resultados obtenidos en un reactor HTC usando un bloque RYield del simulador para los distintos experimentos.

Compuesto	HTC 1h		HTC 3h		HTC 6h	
	Caudal de entrada (kg/h)	Caudal de salida (kg/h)	Caudal de entrada (kg/h)	Caudal de salida (kg/h)	Caudal de entrada (kg/h)	Caudal de salida (kg/h)
Fase sólida fango	12,79	0	12,79	0	12,79	0
Fase acuosa fango	87,67	0	87,67	0	87,67	0
Fase oleosa fango	55,54	0	55,54	0	55,54	0
<i>Hydrochar</i>	0	11,50	0	7,70	0	6,40
Fase acuosa HTC	0	49,40	0	49,0	0	46,0
Fase oleosa HTC	0	7,30	0	7,10	0	6,20
Carbón	0	38,30	0	41,47	0	43,29
Hidrógeno	0	9,88	0	10,29	0	10,89
Nitrógeno	6,78	7,33	6,78	7,32	6,78	7,31
Azufre	0	0,514	0	0,54	0	0,64
Oxígeno	0	38,56	0	39,36	0	42,05

Para configurar el reactor de equilibrio se define una lista de posibles compuestos obtenidos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), recogidos junto a los resultados mostrados en la Tabla 20, y las condiciones de operación en las que se han llevado a cabo los experimentos (200°C y 20 bar).

**Tabla 20.** Resultados obtenidos en el reactor RGibbs para los distintos experimentos.

Compuesto	HTC 1h		HTC 3h		HTC 6h	
	Caudal de entrada (kg/h)	Caudal de salida (kg/h)	Caudal de entrada (kg/h)	Caudal de salida (kg/h)	Caudal de entrada (kg/h)	Caudal de salida (kg/h)
Carbón	38,30	0	41,47	0	43,29	0
Hidrógeno	9,88	0,004	10,29	0	10,89	0
Nitrógeno	7,33	7,33	7,32	7,32	7,31	7,31
Azufre	0,514	0	0,54	0	0,64	0
Oxígeno	38,56	0	39,36	0	42,05	0
$\text{CH}_4$	0	35,69	0	38,43	0	40,20
$\text{C}_2\text{H}_6$	0	0,001	0	0,002	0	0,001
$\text{CO}$	0	0,0005	0	0,0007	0	0,0007
$\text{CO}_2$	0	42,44	0	46,51	0	48,36
$\text{SO}_2$	0	1,03	0	1,09	0	1,27
$\text{H}_2\text{O}$	0	8,09	0	5,62	0	7,04

La composición de esta corriente gaseosa obtenida en los distintos experimentos es similar a la obtenida en bibliografía [19]. Los gases obtenidos mayoritariamente son dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y metano

(CH<sub>4</sub>), gases que conforman entre un 80,2% y un 90,1% del contenido másico de la corriente gaseosa, y agua (H<sub>2</sub>O). Debido a que el precursor empleado para este estudio proviene de un fango petroquímico, el contenido en azufre es mayor que los observados en estudios con otros precursores, lo que justifica la formación de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) durante los distintos experimentos. Cabe destacar que, al realizar la simulación algunos compuestos contemplados como posibles productos, como los óxidos de nitrógeno, no fueron obtenidos en la corriente de productos.

Con el fin de realizar un estudio energético más preciso se volvieron a determinar los rendimientos del reactor de HTC con la nueva composición de gases con la Ec 10. y se intercambia por los rendimientos calculados anteriormente como se muestra en la Tabla 21.

**Tabla 21.** Rendimientos másicos (%p/p) de los gases obtenidos mediante un bloque RYield determinados mediante la Ec. 10.

Compuesto	HTC 1h	HTC 3h	HTC 6h
Hidrógeno	2,5034*10 <sup>-5</sup> *	0	0
CH <sub>4</sub>	0,21923683*	0,236112*	0,25769894*
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,8471*10 <sup>-6</sup> *	9,3919*10 <sup>-6</sup> *	9,6108*10 <sup>-6</sup> *
CO	3,3348*10 <sup>-6</sup> *	4,432*10 <sup>-6</sup> *	4,3004*10 <sup>-6</sup> *
CO <sub>2</sub>	0,26074019*	0,28574507*	0,30999762*
SO <sub>2</sub>	0,00631317*	0,0066793*	0,00813994*
H <sub>2</sub> O	0,04968896*	0,03455382*	0,04510929*

\*Para simular en Aspen Plus correctamente el proceso es necesario introducir todos los decimales que se están exponiendo en esta tabla.

Tras corregir los rendimientos y simular el reactor se obtienen los resultados finales con los que se van a llevar a cabo el estudio energético.

Como se puede observar en la Tabla 22, se ha conseguido simular la carbonización obteniendo los mismos resultados obtenidos experimentalmente, además, se ha logrado obtener una composición aproximada de la corriente de los gases producidos durante la carbonización para los 3 experimentos llevados a cabo.

A pesar de haber logrado simular los resultados obtenidos en los distintos experimentos, el estudio energético solo se va a llevar a cabo usando los resultados obtenidos con la carbonización hidrotermal de 1 hora porque los rendimientos obtenidos a *hydrochar*, así como su calidad entre una y seis horas son similares. Además, se elige el tiempo de residencia de 1 hora en el reactor de HTC porque al aumentar este tiempo aumentaría considerablemente el volumen de reactor y, por lo tanto, aumentaría también el volumen de reactivos que hay que calentar provocando así un incremento en el coste energético del sistema.

**Tabla 22.** Resultados corregidos del reactor HTC para cada uno de los experimentos.

Compuesto	HTC 1h		HTC 3h		HTC 6h	
	Caudal de entrada (kg/h)	Caudal de salida (kg/h)	Caudal de entrada (kg/h)	Caudal de salida (kg/h)	Caudal de entrada (kg/h)	Caudal de salida (kg/h)
Fase sólida fango	12,79	0	12,79	0	12,79	0
Fase acuosa fango	87,67	0	87,67	0	87,67	0
Fase oleosa fango	55,54	0	55,54	0	55,54	0
<i>Hydrochar</i>	0	11,50	0	7,70	0	6,40
Fase oleosa HTC	0	49,40	0	49,0	0	46,0
Fase acuosa HTC	0	7,30	0	7,10	0	6,20
Hidrógeno	0	0,004	0	0	0	0,00
Nitrógeno	6,78	7,33	6,78	7,33	6,78	7,31
CH <sub>4</sub>	0	35,69	0	38,43	0	40,19
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0,001	0	0,002	0	0,001
CO	0	0,0005	0	0,0007	0	0,0007
CO <sub>2</sub>	0	42,44	0	46,51	0	48,38
SO <sub>2</sub>	0	1,028	0	1,09	0	1,27
H <sub>2</sub> O	0	8,09	0	5,62	0	7,02

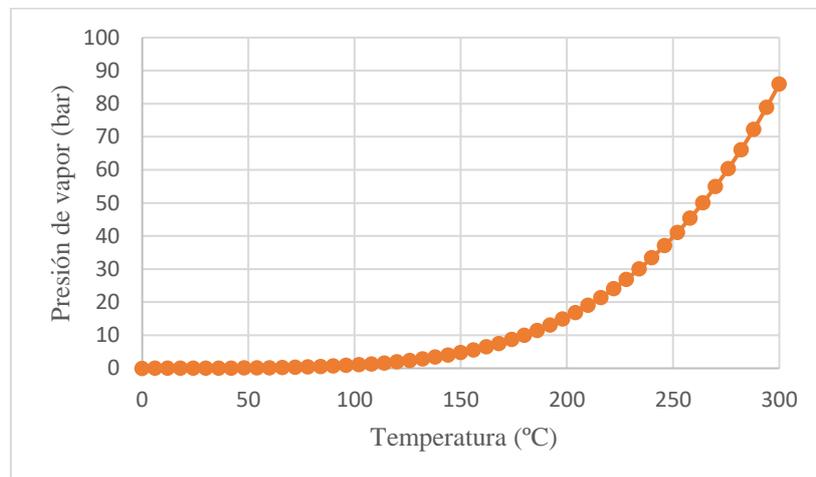
En la Tabla 23 quedan recogidos los resultados obtenidos del separador FLASH 1.

**Tabla 23.** Resultados obtenidos en la simulación de la unidad FLASH 1.

Compuesto	Corriente HC2 (kg/h)	Corriente G1 (kg/h)	Corriente HC3 (kg/h)
<i>Hydrochar</i>	11,5	0	11,5
Fase acuosa HTC	2,22	0	2,22
Fase oleosa HTC	7,3	0	7,3
Hidrógeno	0,0038	0,0038	0
Nitrógeno	6,78	6,78	0
CH <sub>4</sub>	35,45	35,45	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0012	0,0012	0
CO	0,0005	0,0005	0
CO <sub>2</sub>	43,09	43,09	0
SO <sub>2</sub>	1,03	1,03	0
H <sub>2</sub> O	54,74	54,74	0

En esta unidad de separación *flash*, se pretende separar los gases livianos, como el nitrógeno, dióxido de carbono, metano y dióxido de azufre de las otras tres fases generadas durante la carbonización. Sin embargo, al simular esta separación a 200°C y 20 bar empleando el modelo termodinámico “STEAM-

TA”, que se trata del modelo más preciso para simular procesos con agua, se observa que todo el contenido en agua producido durante la carbonización se separa junto con el resto de los gases. Este comportamiento no es el esperado ya que el agua en estas condiciones normalmente se encuentra en estado líquido, como se muestra en la Figura 7, por lo que se esperaba que el agua se separe junto a la fase oleosa y a *hydrochar*.



**Figura 7.** Curva de presión de vapor del agua (obtenida empleando el modelo termodinámico “STEAM-TA” en Aspen Plus).

Se ha simulado en Aspen la curva de presión de vapor del agua pura para evaluar la veracidad de los resultados obtenidos en la simulación de la unidad “FLASH1” y se observa que en las condiciones de operación (200°C y 20 bar) el agua pura se encuentra en estado líquido, pero en un punto cercano a la curva de vaporización por lo que al mezclar la corriente de agua con el resto de los compuestos livianos en la mezcla la curva de equilibrio líquido/vapor se desplaza provocando que el agua se encuentre en estado líquido en esas condiciones.

Debido a los inesperados resultados obtenidos en la separación mediante la unidad “FLASH 1”, en la unidad “FLASH 2” no se ha logrado simular ninguna separación. Este planteamiento de separación en dos etapas se plantea para la utilización de los gases no condensables en una posible integración de un sistema de aprovechamiento energético mediante una turbina. Estas turbinas están diseñadas para trabajar con gases secos e introducir vapor de agua en estos equipos puede derivar en corrosión a largo plazo, reducción de la eficiencia y fallos mecánicos.

Para llevar a cabo la simulación del reactor de equilibrio para los gases de combustión, los NO<sub>x</sub> propuestos por Lancia A. et al. 2005, [41], son simulados como NO y NO<sub>2</sub> en este trabajo como se puede observar en la Tabla 24.

**Tabla 24.** Resultados obtenidos en el reactor RGibbs para los gases de combustión.

<b>Compuesto</b>	<b>Caudal de entrada (kg/h)</b>	<b>Caudal de salida (kg/h)</b>
Carbón	7,87	0
Hidrógeno	0,89	0
Nitrógeno	115,92	109,69
Azufre	0,23	0
Oxígeno	35,70	0
CO	0	0,0005
CO <sub>2</sub>	0	28,82
NO	0	12,82
NO <sub>2</sub>	0	0,79
SO <sub>2</sub>	0	0,43
SO <sub>3</sub>	0	0,04
H <sub>2</sub> O	0	8,02

Al igual que en los resultados obtenidos con la concentración de gases propuesta por Lancia A. et al, los componentes principales de esta corriente gaseosa obtenida son el N<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub>, sin embargo, no se ha obtenido ninguna corriente de oxígeno, esto se debe a que en este estudio el oxígeno introducido en el reactor ha sido calculado en proporción a los productos que se iban a formar. Cabe destacar también la diferencia entre la cantidad de monóxido de nitrógeno obtenida y la esperada, este resultado se debe principalmente a que en la simulación se han alcanzado temperaturas muy elevadas en el reactor adiabático lo que favorece la oxidación del nitrógeno, y también puede deberse a que el *hydrochar* tiene cierto contenido en nitrógeno que se libera durante la combustión favoreciendo así la producción de NO.

Una vez definidos los gases producidos durante la combustión, se recogen estos datos y se calcula el rendimiento de cada uno de los compuestos con la Ec. 10 para poder definir el reactor de rendimiento R-BURNER. En la Tabla 25. se encuentran recogidos los resultados obtenidos con la simulación.

**Tabla 25.** Resultados obtenidos en la simulación de la unidad R-BURNER.

<b>Compuesto</b>	<b>Corriente HC6 (kg/h)</b>	<b>Corriente HC7 (kg/h)</b>
<i>Hydrochar</i>	11,5	1,99
Nitrógeno	115,91	109,69
Oxígeno	35,19	0
CO	0	0,0005
CO <sub>2</sub>	0	28,82
SO <sub>2</sub>	0	0,43
SO <sub>3</sub>	0	0,043
NO	0	12,82
NO <sub>2</sub>	0	0,79
H <sub>2</sub> O	0	8,02

Al alimentar el *hydrochar* a 200°C y aire a temperatura ambiente se obtuvo un caudal total con una temperatura de 163°C. Al simular la combustión de esta corriente en el reactor la temperatura aumenta hasta los 1602°C, este aumento de temperatura en relación tan brusco es significativamente mayor al observado en bibliografía. S. Poomsawat et al.2021 [56] llevaron a cabo un estudio del comportamiento del *hydrochar* obtenido mediante dos tipos de biomasa acuática y con distintas temperaturas de carbonización hidrotermal (180°C, 200°C y 220°C). El *hydrochar* obtenido mediante “*Pontederia crassipes*” a una temperatura de 220°C fue el que mayor temperatura alcanzó durante su combustión llegando a los 790°C. Este *hydrochar*, con un PCS de 20,09 MJ/kg, un 27,6% inferior al obtenido para el simulado en este estudio, consigue alcanzar tan solo un 49,3% de la temperatura que se alcanza en el reactor adiabático.

Después de recoger todos los datos necesarios y haber logrado simular el proceso al completo se procede a realizar el estudio energético y la optimización del sistema planteado.

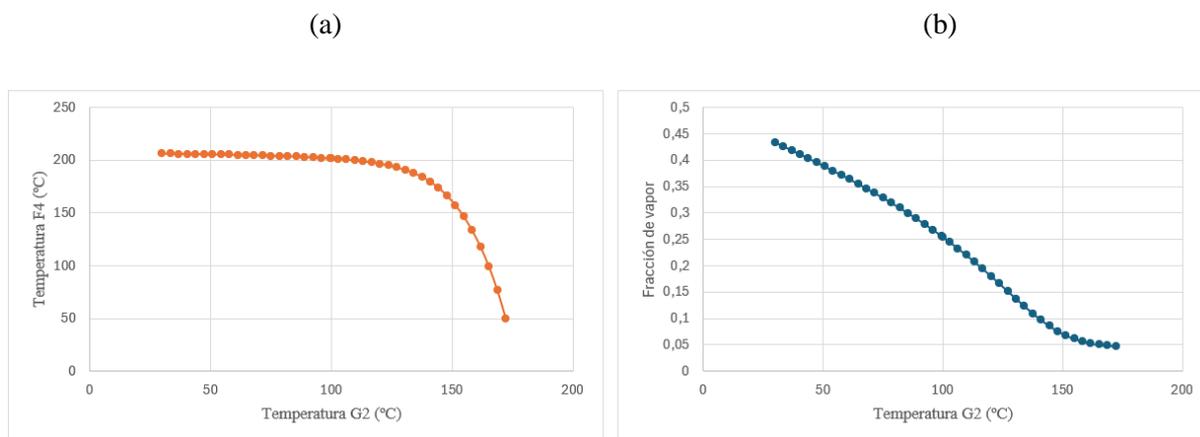
## **6.3.2 Estudio energético**

En este apartado se va a evaluar la eficiencia energética tanto de la reacción de carbonización hidrotermal como del *hydrochar* obtenido.

### **6.3.2.1 Estudio de autosostenibilidad de la carbonización hidrotermal**

El primer estudio energético realizado para determinar la autosostenibilidad del proceso simulado ha sido la influencia del caudal de nitrógeno utilizado para inertizar el sistema, ya que el aumento de este caudal implica que parte del calor aportado por la carbonización hidrotermal se emplearía en calentar el nitrógeno. Sin embargo, al simular este caso para un rango de caudal entre 0 y 6,78 kg/h de nitrógeno se ha obtenido una variación de temperatura de tan solo 11,3°C en la corriente F4, tras el intercambiador de calor HX1. Por lo tanto, emplear este caudal de nitrógeno para la inertización supone una disminución de la temperatura de entrada al reactor de un 5%.

Por otro lado, optimizar el intercambio de calor entre los gases generados durante la carbonización es esencial para poder llevar a cabo el estudio de autosostenibilidad energética. Para ello, se ha estudiado como afecta la temperatura a la que salen los gases tras el intercambiador de calor a la temperatura del fango como se muestra en la Figura 8.



**Figura 8.** Análisis energético del intercambiador de calor simulado con dos bloques “Heater” HX1 y HX2. (a) temperatura de la corriente F4 frente a la temperatura de la corriente G2; (b) Fracción molar de vapor de la corriente F4 frente a la temperatura de la corriente G2.

En los casos en los que se ha fijado la temperatura de salida de los gases calientes (corriente G2) entre 30 y 100°C se obtienen temperaturas entre 205,37 y 200,38°C en la corriente de fangos F4 que se alimenta al reactor de HTC. Esta variación mínima en un rango tan amplio de temperaturas se debe a que el calor aportado por los gases está siendo empleado en la vaporización de la fase oleosa del fango, como se muestra en la Figura 8 (b). También cabe destacar que, en los casos en los que se ha enfriado la corriente G2 a menos de 100°C se han obtenido temperaturas ligeramente superiores a los 200°C en la corriente F4, llegando a alcanzar temperaturas de 205,37°C cuando la corriente de gases es enfriada hasta 30°C, por lo que se puede considerar que es posible llegar a condiciones autotérmicas.

Para confirmar que se no se trata de un error de simulación, se probaron distintos modelos termodinámicos y se replicó este intercambio de calor duplicando la corriente de gases calientes y calentando en este caso solamente la corriente de agua contenida en F4 y en todos los casos se produjo el cruce de temperaturas, ya que al emplear los gases de reacción a 200°C, el fango ha llegado a calentarse hasta 205–211°C dependiendo del modelo termodinámico empleado.

Aunque se haya probado la veracidad del resultado simulando el intercambio de calor sólo con agua y comprobando que se pueden alcanzar más de 200°C en la corriente de fangos con un caudal de 162,78 kg/h enfriando los gases (mayoritariamente CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) desde 200°C hasta 30°C con un caudal de 141,76 kg/h. Al ser el agua uno de los compuestos principales de esta fase, al bajar tanto la temperatura se condensa aportando una gran cantidad de calor al fango, además, la simulación se podría afinar aún más definiendo la fracción oleosa de otra forma en el simulador. La fase oleosa representa un 35,6 %p/p del fango y está representada como un sólido no convencional en Aspen Plus, se propone como mejora para un estudio más en profundidad en el futuro que esta fase sea representada como un componente “Assay” en el simulador definiendo características propias de este tipo de componentes (API *gravity*, curva TBP “True Boiling Point” y/o curva ASTM-D86, identificación de componentes ligeros, entre otras). A pesar de que existe cierto error derivado de la caracterización de esta fase, también existe un

gran margen de enfriamiento de los gases calientes desde los 100°C a temperatura ambiente, por lo que, se puede concluir que la corriente G2 posee suficiente potencia calorífica como para calentar el fango hasta la temperatura de reacción (200°C).

Por otro lado, tras la simulación del reactor de la carbonización hidrotermal se ha observado que la reacción es exotérmica. Durante la carbonización del fango durante 1 h se ha obtenido un caudal de calor generado de 13,00 kW en las condiciones de operación estudiadas (200°C y 20 bar) para un caudal de fango alimentado de 162,78 kg/h y una cantidad de *hydrochar* producido de 11,5 kg/h. Esto quiere decir que se obtienen 4.070 kJ/kg de *hydrochar* producido.

Diferentes estudios en la bibliografía han demostrado que la carbonización hidrotermal es un proceso exotérmico [57], [58] en los que en carbonizaciones hidrotermales de 180°C a 200°C obtuvieron desde 0,20 a 0,86 MJ/kg, 0,61 a 1,33 MJ/kg y 0,42 a 1,53 MJ/kg empleando glucosa, celulosa y semillas de uva como precursor respectivamente. Comparando estos resultados obtenidos por G. Ischia et al. 2022 [57] con los obtenidos en este estudio se observa que la reacción simulada, sin tener en cuenta pérdidas energéticas, es 2,6 veces más exotérmica que la recogida en bibliografía.

Teniendo en cuenta estos dos resultados obtenidos se demuestra que el proceso de carbonización hidrotermal realizado a 200°C y 20 bar durante 1 h es, idealmente, un proceso autosostenible.

### **6.3.2.2 Producción de energía a partir del *hydrochar***

Como se ha mostrado en el esquema de proceso, en este estudio se ha propuesto estudiar la producción de energía usando el *hydrochar* producido a partir de fangos. Para ello, se ha integrado un ciclo Rankine junto con un reactor de combustión en el que los gases generados son enfriados hasta 30°C mediante un intercambiador en el que aportan suficiente calor como para producir vapor sobrecalentado para el ciclo.

Para determinar las condiciones de operación óptimas de este ciclo se ha llevado a cabo un análisis en el que se han variado tanto el caudal de la corriente de agua (W4) que circula por el ciclo (entre 50 y 130 kg/h), como las especificaciones de presión de descarga en la bomba (entre 50 y 165 bar) y en la turbina (entre 1 y 20 bar) y en el que se han definido el trabajo que realiza la bomba, el que aporta la turbina y la temperatura a la que entra el vapor de agua a esta, ya que las turbinas comerciales trabajan con temperaturas máximas de 565°C [59] y finalmente, se ha fijado una temperatura en el condensador de 30°C. Una vez obtenidos los resultados, se seleccionaron las condiciones de operación en las que se cumplían las limitaciones de temperatura de la turbina y se hace un análisis más exacto con caudales entre 90 y 100 kg/h. Dado que al realizar este análisis se han simulado 150 casos distintos, en la Tabla 26. solo se muestran los obtenidos para las condiciones con mejores resultados. Para establecer cuáles son las condiciones óptimas de operación se calcula el trabajo total del ciclo con la Ec. 23

$$\Delta W = W_{B1} + W_{T1} \quad [\text{Ec. 23}]$$

Donde  $\Delta W$  es el trabajo total (kW),  $W_{B1}$  el trabajo realizado por la bomba (kW) y  $W_{T1}$  el trabajo generado por la turbina (kW). Un valor de trabajo positivo se debe a trabajo consumido, mientras un valor negativo se refiere a un valor de trabajo generado por la unidad.

**Tabla 26.** Optimización del ciclo Rankine.

<b>W4 (kg/h)</b>	<b>P<sub>B1</sub> (bar)</b>	<b>P<sub>T1</sub> (bar)</b>	<b>W<sub>B1</sub> (kW)</b>	<b>W<sub>T1</sub> (kW)</b>	<b>T<sub>W4</sub> (°C)</b>	<b>ΔW (kW)</b>
96	165	1	0,49	-23,18	547,66	-22,69
94	145	1	0,42	-23,08	564,96	-22,66
96	160	1	0,48	-23,07	545,23	-22,60
94	140	1	0,41	-22,96	562,58	-22,55
96	155	1	0,46	-22,96	542,77	-22,50

Estableciendo como condiciones óptimas aquellas con mayor generación de trabajo, y considerando la limitación de 565°C como temperatura máxima, estas condiciones son caudal de 96 kg/h de agua, presión de salida de la bomba de 50 bar, presión de salida de la turbina de 1 bar, temperatura de 547,66°C en el evaporador y de 30°C en el condensador. Cabe destacar que, en los casos en los que se cumplen las restricciones de temperatura el mayor trabajo generado se obtiene para las presiones de expansión más bajas y las presiones de descarga de la bomba más altas. Sin embargo, para este estudio se ha decidido mantener la presión de descarga dentro del rango de valores normales de operación en la industria.

Finalmente, en Anexos II se muestra un estudio tecno-económico preliminar de una planta de carbonización hidrotermal de fangos de refinería basada en los resultados obtenidos durante este trabajo.

## 7 Conclusiones

- Mediante la revisión bibliográfica y los experimentos llevados a cabo para este trabajo se ha demostrado que la carbonización hidrotermal es un proceso que permite el uso de una gran variedad de precursores orgánicos, ya sean lignocelulósicos, proteicos o de matrices más complejas como fangos de refinería contribuyendo así a la revalorización y gestión de residuos.
- Se ha logrado llevar a cabo experimentalmente 3 procesos de carbonización hidrotermal en los que se ha estudiado el efecto de la variación del tiempo de reacción. En los 3 experimentos se ha obtenido un *hydrochar* de calidad como combustible similar. A diferencia de los *hydrochar* obtenidos mediante precursores lignocelulósicos la calidad del *hydrochar* producido se ha visto disminuida con el aumento del tiempo de reacción.
- Se ha llevado a cabo la caracterización tanto del *hydrochar* como de las fases acuosas y oleosas y se ha logrado calcular, mediante balances de masa, la composición de la fase gaseosa producida en cada uno de los experimentos.
- Se han replicado los resultados obtenidos experimentalmente empleando el software de simulación Aspen Plus. Además, se ha propuesto un esquema de proceso en el que los gases producidos durante la carbonización hidrotermal son introducidos en un intercambiador de calor para precalentar la corriente del fango antes de entrar al reactor, el *hydrochar* obtenido se introduce en un reactor adiabático de combustión tras el que los gases producidos son introducidos en otro intercambiador de calor para generar vapor sobrecalentado que alimenta a una turbina de vapor de un ciclo Rankine.
- Mediante la herramienta de análisis de sensibilidad de Aspen Plus se ha logrado optimizar el intercambio de calor entre los gases producidos en la carbonización y el fango alimentado y las condiciones de operación del ciclo de Rankine, en el que se emplean 96 kg/h de agua con una bomba que comprime hasta 165 bar realizando un trabajo de 0,49 kW, un evaporador que genera vapor a 558°C y una turbina en la que se expande el vapor a 1 bar generando 23,18 kW.
- Se ha logrado demostrar que, sin tener en consideración las posibles pérdidas energéticas, la carbonización hidrotermal es un proceso exotérmico y autosostenible con un gran interés no solo en el ámbito medioambiental, también en el ámbito industrial para producir energía de forma más limpia y gestionando residuos al mismo tiempo.
- Finalmente, se ha demostrado que es posible aprovechar un recurso catalogado como residuo, concretamente un lodo procedente de diferentes tratamientos de aguas residuales de origen petroquímico, y valorizarlo produciendo “hydrochar”, el cual puede ser empleado para generar energía.

## 8 Bibliografía

- [1] Fitzer. E, Köchling. K, Boehm. H, y Marsh. H, «RECOMMENDED TERMINOLOGY FOR THE DESCRIPTION OF CARBON AS A SOLID», *INORGANIC CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON HIGH TEMPERATURE AND SOLID STATE CHEMISTRY SUBCOMMITTEE*, vol. 67, pp. 473-506, 1995.
- [2] Philippe. Serp y J. L. Figueiredo, *Carbon materials for catalysis*, vol. 2. John Wiley & Sons, 2009.
- [3] «ingelia.com».
- [4] A. Alvarez-Murillo, J. A. Libra, y K. S. Ro, «Theoretical framework for estimating design reactor pressure for water-based hydrothermal carbonization (HTC) systems», *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 30, pp. 1-11, 2022, doi: 10.1016/j.tsep.2022.101241.
- [5] M. Hitzl, A. Corma, F. Pomares, y M. Renz, «The hydrothermal carbonization (HTC) plant as a decentral biorefinery for wet biomass», *Catal Today*, vol. 257, n.º Part 2, pp. 154-159, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.09.024.
- [6] X. Chen, X. Ma, X. Peng, Y. Lin, y Z. Yao, «Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization», *Bioresour Technol*, vol. 249, pp. 900-907, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.10.096.
- [7] Q. He, C. Cheng, A. Raheem, L. Ding, S. Shiung Lam, y G. Yu, «Effect of hydrothermal carbonization on woody biomass: From structure to reactivity», *Fuel*, vol. 330, pp. 1-12, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125586.
- [8] D. A. Iryani, S. Kumagai, M. Nonaka, K. Sasaki, y T. Hirajima, «Characterization and Production of Solid Biofuel from Sugarcane Bagasse by Hydrothermal Carbonization», *Waste Biomass Valorization*, vol. 8, n.º 6, pp. 1941-1951, 2017, doi: 10.1007/s12649-017-9898-9.
- [9] J. Minaret y A. Dutta, «Comparison of liquid and vapor hydrothermal carbonization of corn husk for the use as a solid fuel», *Bioresour Technol*, vol. 200, pp. 804-811, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.11.010.
- [10] D. Kalderis, M. S. Kotti, A. Méndez, y G. Gascó, «Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk», *Solid Earth*, vol. 5, n.º 1, pp. 477-483, 2014, doi: 10.5194/se-5-477-2014.
- [11] N. Hossain, S. Nizamuddin, G. Griffin, P. Selvakannan, N. M. Mubarak, y T. M. I. Mahlia, «Synthesis and characterization of rice husk biochar via hydrothermal carbonization for

- wastewater treatment and biofuel production», *Sci Rep*, vol. 10, n.º 1, pp. 1-15, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-75936-3.
- [12] N. Suteerawattananonda, N. Kongkaew, y S. Patumsawad, «Hydrothermal carbonization of rice husk for fuel upgrading», en *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, 2018, pp. 1-7. doi: 10.1088/1757-899X/297/1/012007.
- [13] C. He, A. Giannis, y J. Y. Wang, «Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior», *Appl Energy*, vol. 111, pp. 257-266, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.084.
- [14] E. Danso-Boateng, G. Shama, A. D. Wheatley, S. J. Martin, y R. G. Holdich, «Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production», *Bioresour Technol*, vol. 177, pp. 318-327, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.11.096.
- [15] J. D. Marin-Batista, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, y M. A. de la Rubia, «Energy and phosphorous recovery through hydrothermal carbonization of digested sewage sludge», *Waste Management*, vol. 105, pp. 566-574, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.03.004.
- [16] J. hong Zhang, Q. mei Lin, y X. rong Zhao, «The hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations», *J Integr Agric*, vol. 13, n.º 3, pp. 471-482, 2014, doi: 10.1016/S2095-3119(13)60702-9.
- [17] X. Zhuang *et al.*, «Insights into the evolution of chemical structures in lignocellulose and non-lignocellulose biowastes during hydrothermal carbonization (HTC)», *Fuel*, vol. 236, pp. 960-974, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.09.019.
- [18] M. Lucian, M. Volpe, y L. Fiori, «Hydrothermal carbonization kinetics of lignocellulosic agrowastes: Experimental data and modeling», *Energies (Basel)*, vol. 12, n.º 3, pp. 1-20, 2019, doi: 10.3390/en12030516.
- [19] D. Sangaré, M. Moscosa-Santillan, A. Aragón Piña, S. Bostyn, V. Belandria, y I. Gökalp, «Hydrothermal carbonization of biomass: experimental study, energy balance, process simulation, design, and techno-economic analysis», *Biomass Convers Biorefin*, pp. 1-16, 2022, doi: 10.1007/s13399-022-02484-3.
- [20] X. Liu *et al.*, «Hydrothermal carbonization of petrochemical sludge: The fate of hydrochar and oil components», *J Environ Chem Eng*, vol. 10, n.º 5, pp. 1-10, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108234.

- [21] R. S. Kempegowda, K. Q. Tran, y Ø. Skreiberg, «Techno-economic assessment of integrated hydrochar and high-grade activated carbon production for electricity generation and storage», en *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 341-348. doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.223.
- [22] A. A. Papa, A. Di Carlo, E. Bocci, L. Taglieri, L. Del Zotto, y A. Gallifuoco, «Energy analysis of an integrated plant: Fluidized bed steam gasification of hydrothermally treated biomass coupled to solid oxide fuel cells», *Energies (Basel)*, vol. 14, n.º 21, pp. 1-13, 2021, doi: 10.3390/en14217331.
- [23] E. Medina-Martos, I. R. Istrate, J. A. Villamil, J. L. Gálvez-Martos, J. Dufour, y Á. F. Mohedano, «Techno-economic and life cycle assessment of an integrated hydrothermal carbonization system for sewage sludge», *J Clean Prod*, vol. 277, pp. 1-13, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122930.
- [24] K. McGaughy y M. Toufiq Reza, «Hydrothermal carbonization of food waste: simplified process simulation model based on experimental results», *Biomass Convers Biorefin*, vol. 8, n.º 2, pp. 283-292, 2018, doi: 10.1007/s13399-017-0276-4.
- [25] B. Erlach, B. Harder, y G. Tsatsaronis, «Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture», *Energy*, vol. 45, n.º 1, pp. 329-338, 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.01.057.
- [26] J. Gómez *et al.*, «Modeling and simulation of a continuous biomass hydrothermal carbonization process», *Chem Eng Commun*, vol. 207, n.º 6, pp. 751-768, 2020, doi: 10.1080/00986445.2019.1621858.
- [27] S. Mandal *et al.*, «Designing advanced biochar products for maximizing greenhouse gas mitigation potential», *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 46, n.º 17. Taylor and Francis Inc., pp. 1367-1401, 2016. doi: 10.1080/10643389.2016.1239975.
- [28] S. Abel, A. Peters, S. Trinks, H. Schonsky, M. Facklam, y G. Wessolek, «Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil», *Geoderma*, vol. 202-203, pp. 183-191, 2013, doi: 10.1016/j.geoderma.2013.03.003.
- [29] S. H. Kong, S. K. Loh, R. T. Bachmann, S. A. Rahim, y J. Salimon, «Biochar from oil palm biomass: A review of its potential and challenges», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39. Elsevier Ltd, pp. 729-739, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2014.07.107.
- [30] L. Ding, Z. Wang, Y. Li, Y. Du, H. Liu, y Y. Guo, «A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material», *Mater Lett*, vol. 74, pp. 111-114, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.01.070.
- [31] J. Fang, L. Zhan, Y. S. Ok, y B. Gao, «Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,

- vol. 57. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, pp. 15-21, 2018. doi: 10.1016/j.jiec.2017.08.026.
- [32] F. Fan, Z. Yang, H. Li, Z. Shi, y H. Kan, «Preparation and properties of hydrochars from macadamia nut shell via hydrothermal carbonization», *R Soc Open Sci*, vol. 5, n.º 10, pp. 1-10, 2018, doi: 10.1098/rsos.181126.
- [33] X. Zhu, Y. Liu, F. Qian, S. Zhang, y J. Chen, «Investigation on the Physical and Chemical Properties of Hydrochar and Its Derived Pyrolysis Char for Their Potential Application: Influence of Hydrothermal Carbonization Conditions», *Energy and Fuels*, vol. 29, n.º 8, pp. 5222-5230, 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00512.
- [34] Y. Xue *et al.*, «Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests», *Chemical Engineering Journal*, vol. 200-202, pp. 673-680, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.06.116.
- [35] L. Dai *et al.*, «Engineered hydrochar composites for phosphorus removal/recovery: Lanthanum doped hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of lanthanum pretreated rice straw», *Bioresour Technol*, vol. 161, pp. 327-332, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.086.
- [36] J. L. Diaz De Tuesta *et al.*, «Assisted hydrothermal carbonization of agroindustrial byproducts as effective step in the production of activated carbon catalysts for wet peroxide oxidation of micro-pollutants», *J Environ Chem Eng*, vol. 9, n.º 1, pp. 1-10, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.105004.
- [37] J. W. Chung, J. W. Foppen, M. Izquierdo, y P. N. L. Lens, « Removal of Escherichia coli from Saturated Sand Columns Supplemented with Hydrochar Produced from Maize », *J Environ Qual*, vol. 43, n.º 6, pp. 2096-2103, 2014, doi: 10.2134/jeq2014.05.0199.
- [38] X. Zheng, W. Chen, Z. Ying, J. Huang, S. Ji, y B. Wang, «Thermodynamic investigation on gasification performance of sewage sludge-derived hydrochar: Effect of hydrothermal carbonization», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 21, pp. 10374-10383, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.200.
- [39] G. Gonnella, G. Ischia, L. Fambri, y L. Fiori, «Thermal Analysis and Kinetic Modeling of Pyrolysis and Oxidation of Hydrochars», *Energies (Basel)*, vol. 15, n.º 3, pp. 1-21, 2022, doi: 10.3390/en15030950.
- [40] A. Abdelrahim, P. Brachi, G. Ruoppolo, S. Di Fraia, y L. Vanoli, «Experimental and Numerical Investigation of Biosolid Gasification: Equilibrium-Based Modeling with Emphasis on the

- Effects of Different Pretreatment Methods», *Ind Eng Chem Res*, vol. 59, pp. 299-307, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b03902.
- [41] F. Scala, A. Lancia, R. Nigro, y G. Volpicelli, «Spray-dry desulfurization of flue gas from heavy oil combustion», *J Air Waste Manage Assoc*, vol. 55, n.º 1, pp. 20-29, 2005, doi: 10.1080/10473289.2005.10464604.
- [42] S. Jerez, M. Ventura, R. Molina, M. I. Pariente, F. Martínez, y J. A. Melero, «Comprehensive characterization of an oily sludge from a petrol refinery: A step forward for its valorization within the circular economy strategy», *J Environ Manage*, vol. 285, pp. 1-9, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112124.
- [43] N. Saha, A. Saba, y M. T. Reza, «Effect of hydrothermal carbonization temperature on pH, dissociation constants, and acidic functional groups on hydrochar from cellulose and wood», *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 137, pp. 138-145, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2018.11.018.
- [44] A. Zheng *et al.*, «Effect of Hydrothermal Treatment on Chemical Structure and Pyrolysis Behavior of Eucalyptus Wood», *Energy and Fuels*, vol. 30, n.º 4, pp. 3057-3065, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b03005.
- [45] N. Shi *et al.*, «Characterization of hydrochar and process water formed by hydrothermal carbonization of waste wood containing urea–formaldehyde resin», *Biomass Convers Biorefin*, vol. 13, n.º 12, pp. 11175-11185, 2023, doi: 10.1007/s13399-021-02123-3.
- [46] M. Pala, I. C. Kantarli, H. B. Buyukisik, y J. Yanik, «Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation», *Bioresour Technol*, vol. 161, pp. 255-262, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.052.
- [47] M. Cuevas, M. L. Martínez Cartas, y S. Sánchez, «Effect of Short-Time Hydrothermal Carbonization on the Properties of Hydrochars Prepared from Olive-Fruit Endocarps», *Energy and Fuels*, vol. 33, n.º 1, pp. 313-322, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b03335.
- [48] B. Ercan, Y. O. Ajagbe, S. Uçar, K. Tekin, y S. Karagöz, «Production of Hydrochars from Lignocellulosic Biomass with and without Boric Acid», *Chem Eng Technol*, vol. 45, n.º 11, pp. 2112-2122, 2022, doi: 10.1002/ceat.202200117.
- [49] D. Kim, K. Lee, y K. Y. Park, «Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery», *Fuel*, vol. 130, pp. 120-125, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.04.030.
- [50] E. S. Jang, D. Y. Ryu, y D. Kim, «Hydrothermal carbonization improves the quality of biochar derived from livestock manure by removing inorganic matter», *Chemosphere*, vol. 305, pp. 1-7, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135391.

- [51] N. Patel, B. Acharya, y P. Basu, «Hydrothermal carbonization (Htc) of seaweed (macroalgae) for producing hydrochar», *Energies (Basel)*, vol. 14, n.º 7, pp. 1-16, 2021, doi: 10.3390/en14071805.
- [52] C. Zheng, X. Ma, Z. Yao, y X. Chen, «The properties and combustion behaviors of hydrochars derived from co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and food waste», *Bioresour Technol*, vol. 285, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121347.
- [53] X. Liu *et al.*, «Hydrothermal carbonization of petrochemical sludge: The fate of hydrochar and oil components», *J Environ Chem Eng*, vol. 10, n.º 5, pp. 1-10, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108234.
- [54] J. A. Libra *et al.*, «Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis», *Biofuels*, vol. 2, n.º 1, pp. 71-106, 2011, doi: 10.4155/bfs.10.81.
- [55] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, B. Zielinska, y L. Felix, «Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks», *Biomass Convers Biorefin*, vol. 3, n.º 2, pp. 113-126, 2013, doi: 10.1007/s13399-012-0066-y.
- [56] S. Poomsawat y W. Poomsawat, «Analysis of hydrochar fuel characterization and combustion behavior derived from aquatic biomass via hydrothermal carbonization process», *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 27, pp. 1-11, 2021, doi: 10.1016/j.csite.2021.101255.
- [57] G. Ischia, M. Cazzanelli, L. Fiori, M. Orlandi, y A. Miotello, «Exothermicity of hydrothermal carbonization: Determination of heat profile and enthalpy of reaction via high-pressure differential scanning calorimetry», *Fuel*, vol. 310, pp. 1-10, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122312.
- [58] M. Pecchi, F. Patuzzi, V. Benedetti, R. Di Maggio, y M. Baratieri, «Thermodynamics of hydrothermal carbonization: Assessment of the heat release profile and process enthalpy change», *Fuel Processing Technology*, vol. 197, pp. 1-7, 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106206.
- [59] «Siemens Steam Turbine (SST) technical data». Accedido: 25 de febrero de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.siemens-energy.com/global/en/home/products-services/product/industrial-steam-turbines.html#Technical-Data-and-Typical-Applications-tab-5>
- [60] P. Romano, N. Stampone, y G. Di Giacomo, «Evolution and Prospects of Hydrothermal Carbonization», *Energies (Basel)*, vol. 16, n.º 7, pp. 1-13, 2023, doi: 10.3390/en16073125.

## 9 Anexos

### 9.1 Anexo I

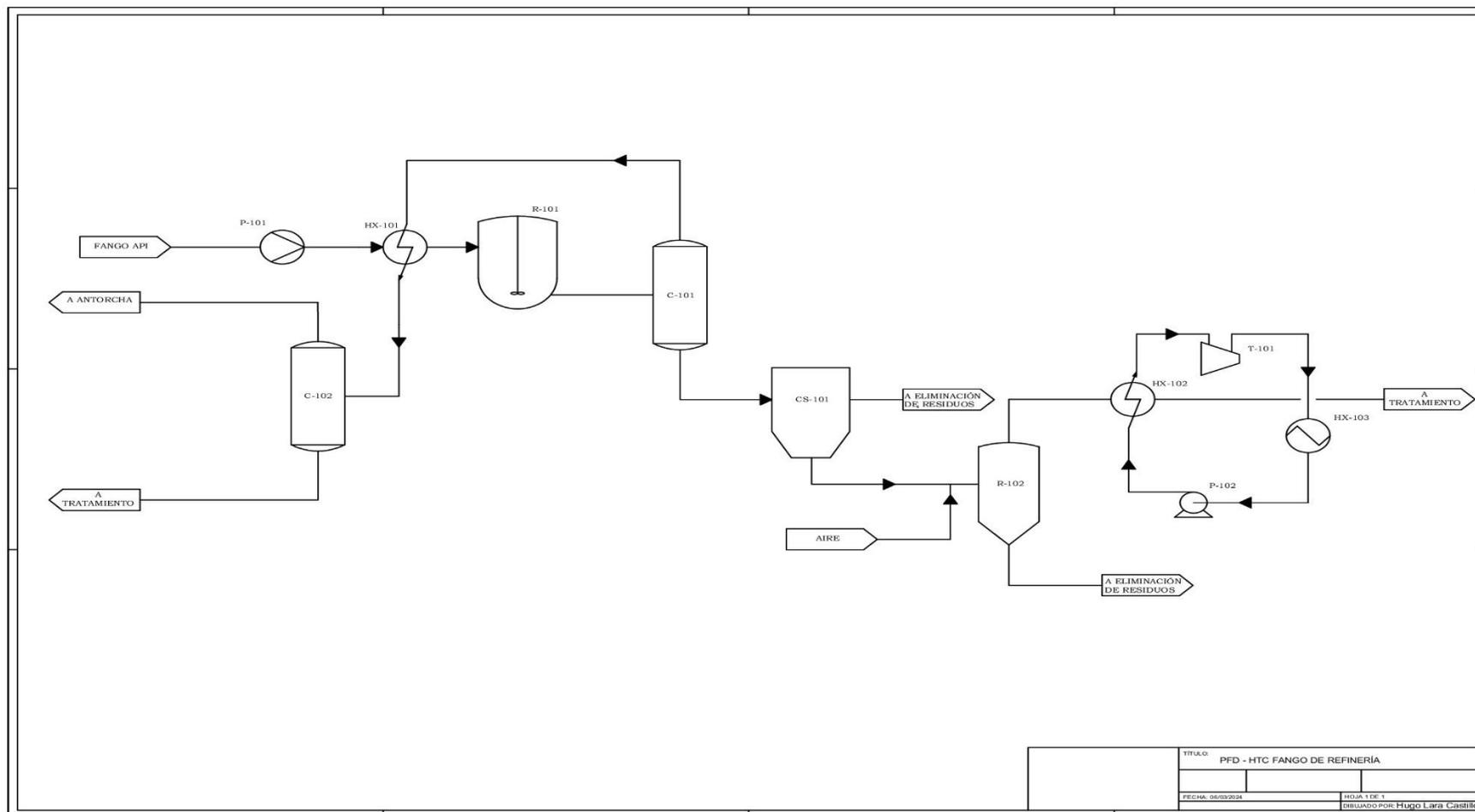


Figura 9. Propuesta de PFD para la planta de HTC.

## 9.2 Anexo II

El sistema simulado trata un caudal continuo de 156 kg/h del fango procedente de una unidad de separación API y, por lo tanto, para la realización del análisis tecno-económico preliminar de una planta de carbonización hidrotermal con generación de energía mediante un ciclo Rankine se va a tomar ese caudal de fango y, en consecuencia, la estimación de costes de los equipos se hará en base a los caudales mostrados en la sección de resultados de este estudio.

En la Tabla 27. se han recogido los precios estimados para cada equipo mostrado en el PFD. Esta estimación de costes se ha realizado mediante búsquedas en internet y la experiencia personal en el ámbito del desarrollo de proyectos de ingeniería.

**Tabla 27.** Coste de equipos principales.

Unidad	Coste (euros)
P-101	4270
HX-101	4690
R-101	25270
C-101	10710
C-102	8330
CS-101	27510
R-102	36540
HX-102	7700
T-101	45500
HX-103	3500
P-102	26670

Para llevar a cabo la estimación de costes se ha establecido las siguientes consideraciones. Todas las partes principales de las unidades estarán construidas en acero inoxidable AISI 316L a excepción del reactor de combustión R-102 y el intercambiador de calor HX-102 que estarán contruidos en acero inoxidable AISI 310, material que trabaja mejor a altas temperaturas.

Sumando los costes de todos los equipos principales se obtiene una inversión de 200.690 €. En la Tabla 28. se muestra la estimación de capital inmovilizado necesario para llevar a cabo el proyecto siguiendo el método de los porcentajes.

**Tabla 28.** Estimación de capital inmovilizado.

Partida	Porcentaje	Valor
Equipos (E)	E	200690
Materiales (M)	65% E	130448,5
Obra Civil y edificios	28%	36525,58
Tuberías y estructuras	45%	58701,825
Instrumentación	10%	13044,85
Electricidad	10%	13044,85
Aislamiento	5%	6522,425
Pintura	2%	2608,97
Ingeniería de detalle	20% (E+M)	66227,7
Construcción	60% (E+M)	198683,1
Supervisión de la construcción	10% (E+M)	33113,85
Total área del proceso (ISBL)	313,5% E	629163,15
Servicios auxiliares	4% ISBL	25166,526
Off-sites	8% ISBL	50333,052
Gastos de puesta en marcha	4% ISBL	25166,526
Total		729829,254
Contingencias e imprevistos	10% Total	72982,9254
<b>Inversión total</b>		<b>802812,179</b>

Tras obtener el coste de inversión total del proyecto se procede a calcular el VAN para evaluar la rentabilidad del mismo. Para ello se va a asumir que en esta planta se va a obtener el mismo rendimiento del fango al *hydrochar* que el obtenido experimentalmente para la carbonización hidrotermal de 1 hora, por lo que, se supone una producción de *hydrochar* de 11,5 kg/h.

Se ha escogido un factor de operación anual de 8.000 horas/año ya que al tratarse de una planta que va a operar con fangos se espera que haya paradas, tanto programadas como no programadas, con cierta frecuencia para llevar a cabo las labores de limpieza. Aplicando este factor de operación a la cantidad de fango producido se calcula que la planta va a producir 92 ton/año.

El precio de venta del *hydrochar* se ha establecido en 170 €/ton. Este precio se ha calculado como el valor medio del precio del *hydrochar* en el mercado actual según el estudio de Romano et al. 2023 [60], en el que estudiaron el valor en el mercado de *hydrochar* producidos mediante distintos precursores.

Finalmente, para evaluar la rentabilidad del proceso se calculan los flujos de caja como se muestra en la Tabla 29.

$$BAI = V - C - A \quad [\text{Ec. 24}]$$

$$I = 0,35 \cdot V \quad [\text{Ec. 25}]$$

$$BDI = BAI - I \quad \text{Ec. 26}]$$

$$FG = BDI + A \quad [\text{Ec. 27}]$$

$$FNC = FG - FI \quad [\text{Ec. 28}]$$

Donde BAI son los beneficios antes de impuestos, V las ventas, C los costes, A la amortización, I los impuestos, BDI los beneficios después de impuestos, FG los fondos generados, FI los fondos invertidos y FNC los flujos netos de caja.

Una vez calculados los flujos netos de caja se puede evaluar la rentabilidad del proyecto mediante el cálculo del VAN aplicando la Ec. 29.

$$VAN = \sum_{j=1}^n \frac{F_j}{(1+k)^j} \quad [\text{Ec. 29}]$$

Donde  $F_j$  son los flujos de caja y  $k$  la tasa de descuento.

Fijando la tasa de descuento en un 10% se ha obtenido un VAN de -683.642,55€. Para poder determinar la rentabilidad del proyecto se ha calculado el TIR, es decir, el valor de la tasa de descuento que hace que el VAN sea nulo.

$$0 = \sum_{j=1}^n \frac{F_j}{(1+k)^j} \quad [\text{Ec. 30}]$$

Tras aplicar la Ec. 30. se ha obtenido un TIR de -17%. Obtener un valor del TIR negativo significa que las ventas no generan ingresos suficientes como para cubrir los gastos y, por lo tanto, se puede concluir que el proyecto no es rentable.

Cabe destacar que en este estudio tecno-económico no se han tenido en cuenta factores los siguientes factores.

- El coste anual de gestión de residuos asociados al fango
- El posible ahorro energético derivado del trabajo producido por la turbina de vapor.
- El consumo energético de equipos como el separador centrífugo
- El rendimiento másico del fango hacia el *hydrochar* sería más elevado que el obtenido experimentalmente.

**Tabla 29.** Cálculo de flujos de caja del proyecto a 15 años.

t (años)	t=0	t=1	t=2	t=3	t=4	t=5	t=6	t=7	t=8	t=9	t=10	t=11	t=12	t=13	t=14	t=15
Capital Inmovilizado	240.843	561.968														
Capital circulante																
Total fondos invertidos	240.843	561.968														
Ventas			15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640
Costes excluida amortización			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Amortización			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Beneficios antes de impuestos			15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640	15.640
Impuestos			5.474	5.474	5.474	5.474	5.474	5.474	5.474	5.474	5.474	5.474	5.474	5.474	5.474	5.474
Beneficios después de impuestos				10.166,0	10.166,0	10.166,0	10.166,0	10.166,0	10.166,0	10.166,0	10.166,0	10.166,0	10.166,0	10.166,0	10.166,0	10.166,0
Fondos generados			10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166
Flujo de caja	-240.843	-561.968	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166	10.166

### 9.3 Anexo III

Component FSOLIDO

Property models for nonconventional components

Model name	Option codes
Enthalpy <span>HBOIE-R8</span>	1
Density <span>DCOALIGT</span>	

Required component attributes

ULTANAL SULFANAL PROXANAL

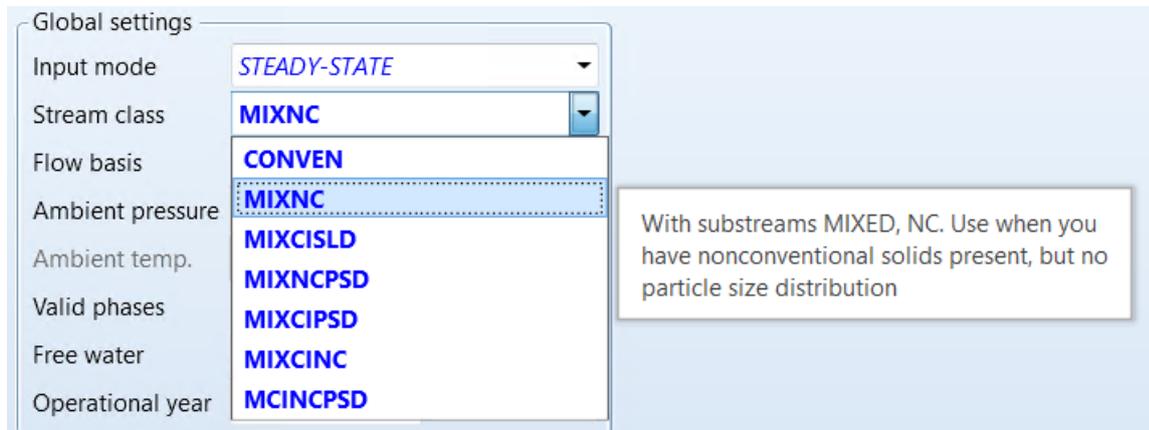
**Figura 10.** Definición de modelos para el cálculo de entalpía y densidad.

Se introduce el valor 1 en el modelo HBOIE-R8 para que se calcule el calor de combustión mediante la correlación Boie como se muestra en la Figura 11.

Option Code Number	Option Code Value†	Calculation Method	Parameter Names	Component Attributes
<b>1 Heat of Combustion</b>				
	1	Boie correlation	BOIEC	ULTANAL SULFANAL PROXANAL
	2	Dulong correlation	DLNGC	ULTANAL SULFANAL PROXANAL
	3	Grummel and Davis correlation	GMLDC	ULTANAL SULFANAL PROXANAL
	4	Mott and Spooner correlation	MTSPC	ULTANAL SULFANAL PROXANAL
	5	IGT correlation	CIGTC	ULTANAL PROXANAL
	6	User input value	HCOMB	ULTANAL PROXANAL
	7	Revised IGT correlation	CIGT2	ULTANAL PROXANAL

**Figura 11.** Cálculo de calor de combustión.

Para poder simular con compuestos no convencionales, es necesario cambiar las especificaciones de simulación.



**Figura 12.** Especificaciones de simulación.

A continuación, se muestra como se ha definido el “Ultanal” para las 3 fases del fango en la corriente F1 de la simulación en Aspen Plus.

(a)

Component Attribute		
Component ID	FSOLIDO	
Attribute ID	ULTANAL	
Element	Value	
ASH	32	
CARBON	41,6	
HYDROGEN	3,42	
NITROGEN	0,8	
CHLORINE	0	
SULFUR	5,6	
OXYGEN	16,58	

(b)

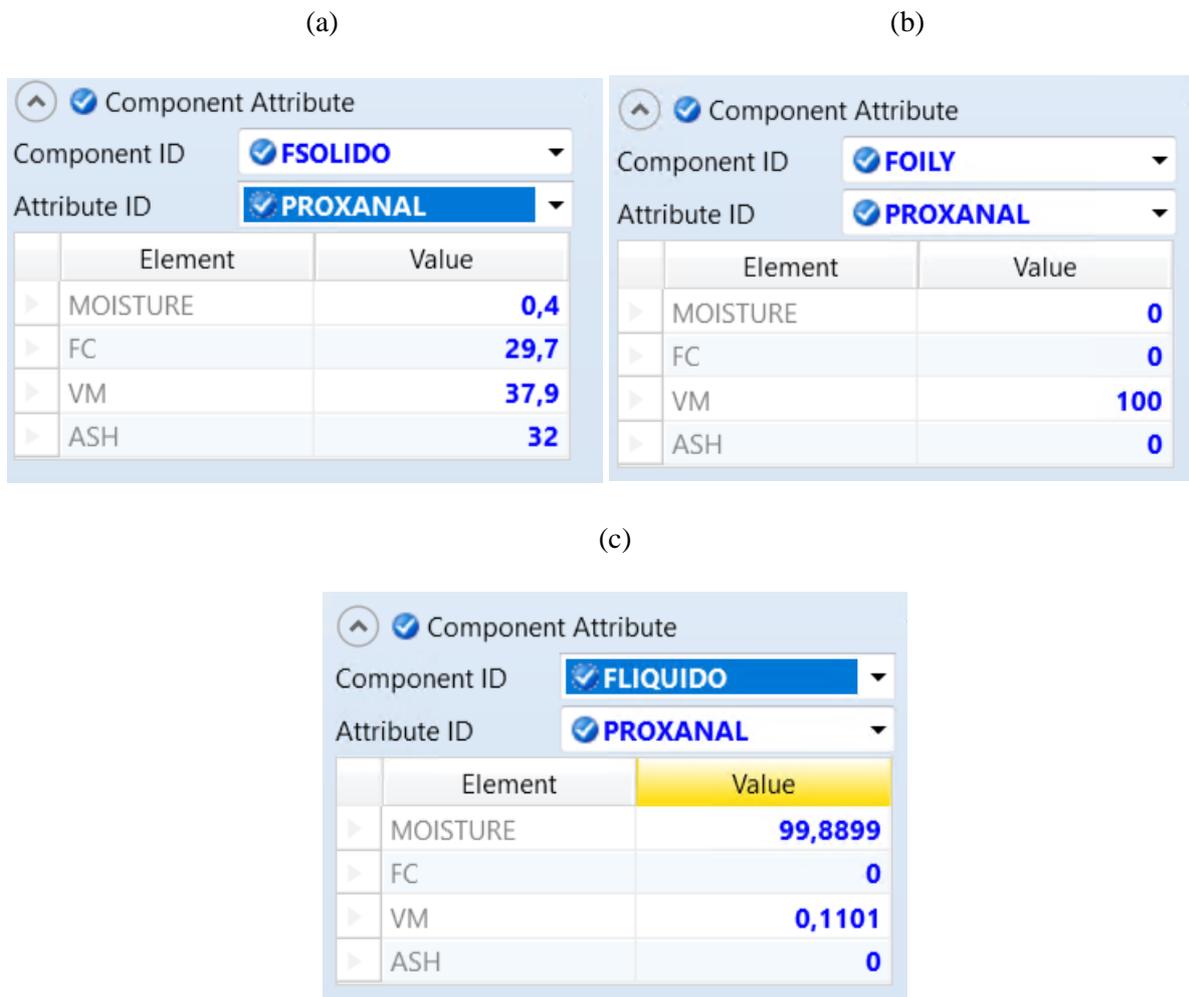
Component Attribute		
Component ID	FOILY	
Attribute ID	ULTANAL	
Element	Value	
ASH	0	
CARBON	84	
HYDROGEN	12	
NITROGEN	0,9	
CHLORINE	0	
SULFUR	0	
OXYGEN	3,1	

(c)

Component Attribute		
Component ID	FLIQUIDO	
Attribute ID	ULTANAL	
Element	Value	
ASH	0	
CARBON	0,0364	
HYDROGEN	11,1768	
NITROGEN	0,0397	
CHLORINE	0	
SULFUR	0,034	
OXYGEN	88,7131	

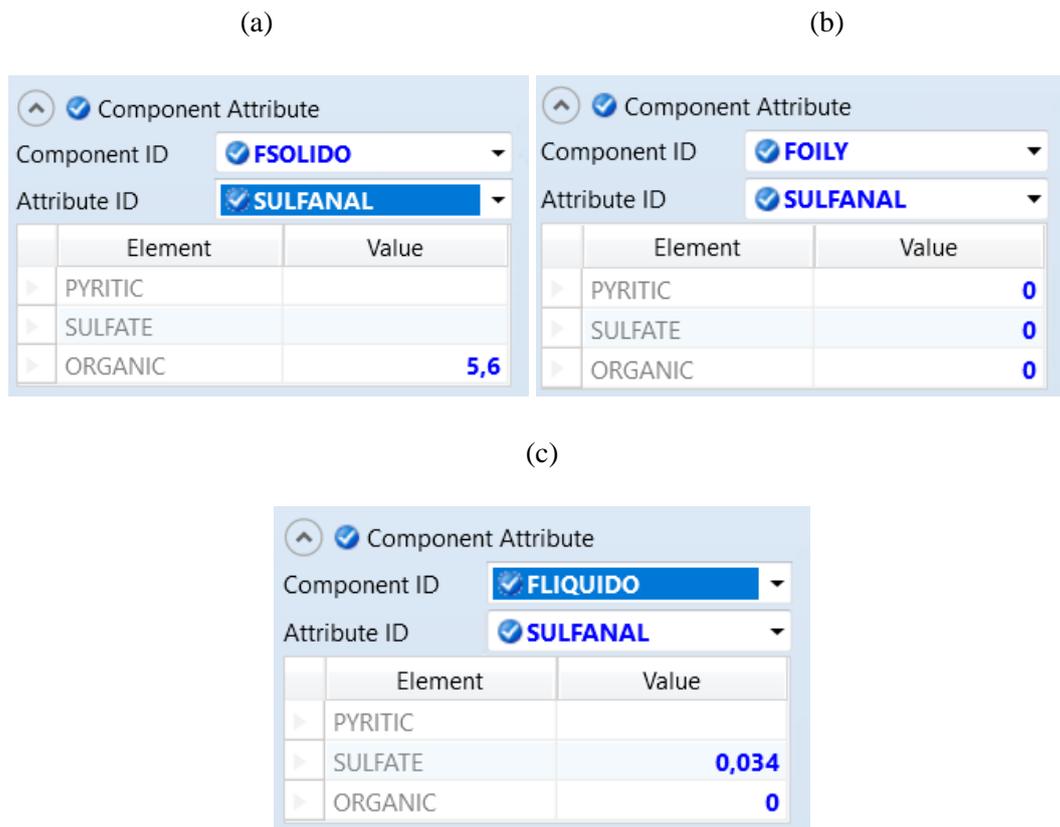
**Figura 13.** Definición del "Ultanal" de las fases del fango (a. fase sólida, b. fase oleosa y c. fase acuosa) en Aspen Plus.

Después, se define el "Proxanal".



**Figura 14.** Definición del "Proxanal" de las fases del fango (a. fase sólida, b. fase oleosa y c. fase acuosa) en Aspen Plus.

Y finalmente se define el "Sulfanal"



**Figura 15.** Definición del "Sulfanal" de las fases del fango: (a) fase sólida, (b) fase oleosa y (c) fase acuosa en Aspen Plus.

La caracterización de las distintas fases obtenidas tras los 3 experimentos de carbonización se lleva a cabo de la misma manera solo que introduciendo estos valores en el apartado "Comp. Attr." Dentro del reactor de HTC en cada caso.

A continuación, se muestra cómo se han definido las distintas fases en la simulación del HTC de 1 hora.

(a)

Component attributes

Component ID  CHAR

Attribute ID  ULTANAL

Element	Value
▶ ASH	17,3
▶ CARBON	68,4
▶ HYDROGEN	7,8
▶ NITROGEN	0,1
▶ CHLORINE	0
▶ SULFUR	2
▶ OXYGEN	4,4

(b)

Component attributes

Component ID  HTCLIQ

Attribute ID  ULTANAL

Element	Value
▶ ASH	4,25899
▶ CARBON	0,1658
▶ HYDROGEN	10,6858
▶ NITROGEN	0,0693
▶ CHLORINE	0
▶ SULFUR	0,003627
▶ OXYGEN	84,8164

(c)

Component attributes

Component ID  HTOILY

Attribute ID  ULTANAL

Element	Value
▶ ASH	0
▶ CARBON	78,8
▶ HYDROGEN	11,6
▶ NITROGEN	0,6
▶ CHLORINE	0
▶ SULFUR	0
▶ OXYGEN	9

**Figura 16.** Definición del "Ultanal" de las fases del HTC-1h: (a) *hydrochar*, (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.

(a)

Component attributes

Component ID  CHAR

Attribute ID  PROXANAL

	Element	Value
▶	MOISTURE	0,4
▶	FC	54,8
▶	VM	27,5
▶	ASH	17,3

(b)

Component attributes

Component ID  HTCLIQ

Attribute ID  PROXANAL

	Element	Value
▶	MOISTURE	95,741
▶	FC	0
▶	VM	0
▶	ASH	4,25899

(c)

Component attributes

Component ID  HTOILY

Attribute ID  PROXANAL

	Element	Value
▶	MOISTURE	0
▶	FC	0
▶	VM	100
▶	ASH	0

**Figura 17.** Definición del "Proxanal" de las fases del HTC-1h: (a) *hydrochar*, (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.

(a)

Component attributes

Component ID  CHAR

Attribute ID  SULFANAL

	Element	Value
>	PYRITIC	
>	SULFATE	
>	ORGANIC	2

(b)

Component attributes

Component ID  HTCLIQ

Attribute ID  SULFANAL

	Element	Value
>	PYRITIC	
>	SULFATE	
>	ORGANIC	0,003627

(c)

Component attributes

Component ID  HTOILY

Attribute ID  SULFANAL

	Element	Value
>	PYRITIC	
>	SULFATE	
>	ORGANIC	0

**Figura 18.** Definición del "Sulfanal" de las fases del HTC-1h: (a) *hydrochar*, (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.

De la misma forma, se muestra la definición de las fases obtenidas para la HTC de 3 horas.

(a)

Component attributes

Component ID  CHAR

Attribute ID  ULTANAL

	Element	Value
▶	ASH	24
▶	CARBON	60,4
▶	HYDROGEN	7,3
▶	NITROGEN	0,2
▶	CHLORINE	0
▶	SULFUR	2,6
▶	OXYGEN	5,5

(b)

Component attributes

Component ID  CHARLIQ

Attribute ID  ULTANAL

	Element	Value
▶	ASH	4,58253
▶	CARBON	0,1507
▶	HYDROGEN	10,6513
▶	NITROGEN	0,0696
▶	CHLORINE	0
▶	SULFUR	0,0035869
▶	OXYGEN	84,5423

(c)

Component attributes

Component ID  CHAROILY

Attribute ID  ULTANAL

	Element	Value
▶	ASH	0
▶	CARBON	81,8
▶	HYDROGEN	11,7
▶	NITROGEN	0,7
▶	CHLORINE	0
▶	SULFUR	0
▶	OXYGEN	5,8

**Figura 19.** Definición del "Ultanal" de las fases del HTC-3h: (a) *hydrochar*, (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.

(a)

Component attributes

Component ID  CHAR

Attribute ID  PROXANAL

Element	Value
▶ MOISTURE	0,3
▶ FC	39
▶ VM	36,7
▶ ASH	24

(b)

Component attributes

Component ID  CHARLIQ

Attribute ID  PROXANAL

Element	Value
▶ MOISTURE	95,4175
▶ FC	
▶ VM	
▶ ASH	4,58253

(c)

Component attributes

Component ID  CHAROILY

Attribute ID  PROXANAL

Element	Value
▶ MOISTURE	
▶ FC	
▶ VM	100
▶ ASH	0

**Figura 20.** Definición del "Proxanal" de las fases del HTC-3h: (a) *hydrochar*, (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.

(a)

Component attributes

Component ID  CHAR

Attribute ID  SULFANAL

	Element	Value
>	PYRITIC	
>	SULFATE	
>	ORGANIC	2,6

(b)

Component attributes

Component ID  CHARLIQ

Attribute ID  SULFANAL

	Element	Value
>	PYRITIC	
>	SULFATE	
>	ORGANIC	0,0035869

(c)

Component attributes

Component ID  CHAROILY

Attribute ID  SULFANAL

	Element	Value
>	PYRITIC	
>	SULFATE	
>	ORGANIC	0

**Figura 21.** Definición del "Sulfanal" de las fases del HTC-3h: (a) *hydrochar*, (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.

Finalmente, se muestra la definición de las distintas fases obtenidas en la HTC de 6 horas.

(a)

Component attributes

Component ID  CHAR

Attribute ID  ULTANAL

Element	Value
▶ ASH	27,8
▶ CARBON	54
▶ HYDROGEN	6,5
▶ NITROGEN	0,2
▶ CHLORINE	0
▶ SULFUR	1,7
▶ OXYGEN	9,8

(b)

Component attributes

Component ID  CHARLIQ

Attribute ID  ULTANAL

Element	Value
▶ ASH	5,03096
▶ CARBON	0,1857
▶ HYDROGEN	10,5972
▶ NITROGEN	0,0693
▶ CHLORINE	0
▶ SULFUR	0,0038682
▶ OXYGEN	84,113

(c)

Component attributes

Component ID  CHAROILY

Attribute ID  ULTANAL

Element	Value
▶ ASH	0
▶ CARBON	83,3
▶ HYDROGEN	11,6
▶ NITROGEN	1
▶ CHLORINE	0
▶ SULFUR	0
▶ OXYGEN	4,1

**Figura 22.** Definición del "Ultanal" de las fases del HTC-3h: (a) *hydrochar*, (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.

(a)

Component attributes

Component ID  CHAR

Attribute ID  PROXANAL

	Element	Value
▶	MOISTURE	0,2
▶	FC	29
▶	VM	43
▶	ASH	27,8

(b)

Component attributes

Component ID  CHARLIQ

Attribute ID  PROXANAL

	Element	Value
▶	MOISTURE	94,969
▶	FC	
▶	VM	
▶	ASH	5,03096

(c)

Component attributes

Component ID  CHAROILY

Attribute ID  PROXANAL

	Element	Value
▶	MOISTURE	
▶	FC	
▶	VM	100
▶	ASH	0

**Figura 23.** Definición del "Proxanal" de las fases del HTC-3h: (a) *hydrochar*, (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.

(a)

Component attributes

Component ID  CHAR

Attribute ID  SULFANAL

	Element	Value
▶	PYRITIC	
▶	SULFATE	
▶	ORGANIC	1,7

(b)

Component attributes

Component ID  CHARLIQ

Attribute ID  SULFANAL

	Element	Value
▶	PYRITIC	
▶	SULFATE	
▶	ORGANIC	0,0038682

(c)

Component attributes

Component ID  CHAROILY

Attribute ID  SULFANAL

	Element	Value
▶	PYRITIC	
▶	SULFATE	
▶	ORGANIC	0

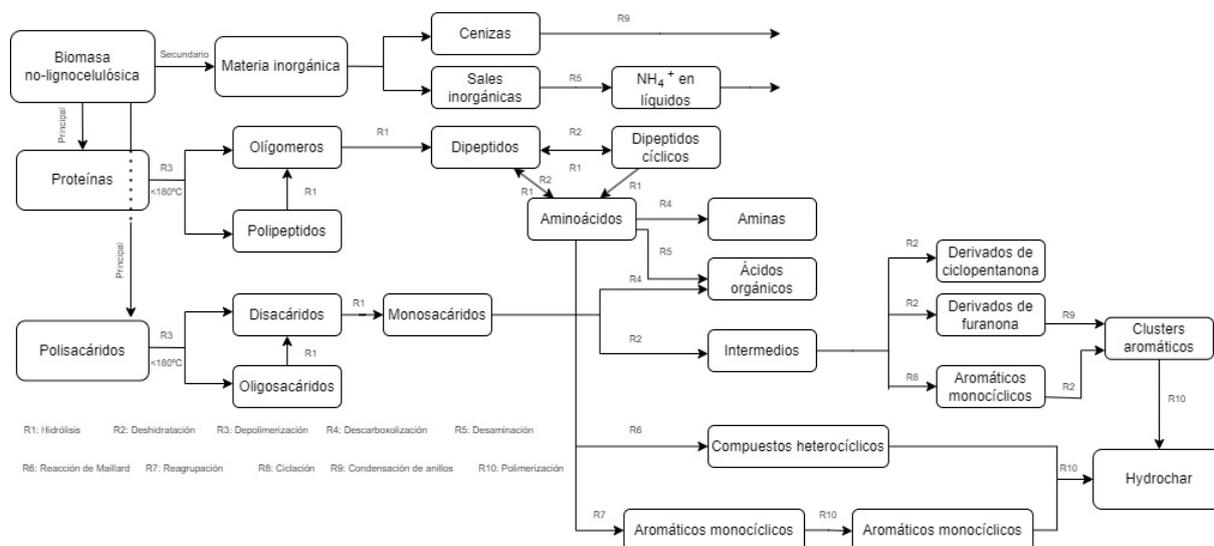
**Figura 24.** Definición del "Sulfanal" de las fases del HTC-3h: (a) *hydrochar*, (b) fase acuosa y (c) fase oleosa en Aspen Plus.

La unidad R1-AGUA ha sido empleada para transformar la fase acuosa del fango en agua para mejorar los resultados del estudio energético se ha definido haciendo un balance de masa en el que todo el hidrógeno y el oxígeno pasan a ser agua, y las trazas de otros componentes (C, N y S) se han mantenido definidos en el compuesto no convencional. Debido a que estos componentes suponen un 0,12% en masa sobre la composición total de esta fase se ha decidido no tener en cuenta los posibles compuestos que se formarían al tener en cuenta estos componentes.

De la misma manera, se realiza un balance de materia para definir el reactor R2-AGUA en el que se transforma la fase acuosa obtenida tras la HTC para poder así simular la separación mediante un separador *flash*. En este caso, el porcentaje másico que representan el resto de los componentes es de un 0,24% sobre la composición total de este efluente por lo que tampoco van a ser tomados en cuenta los posibles compuestos que formarían.

Dado que la fase acuosa formada tras la carbonización se había definido como un compuesto no convencional, el software de simulación trataba esta fase como si se tratase de un sólido y, por lo tanto, no se podía lograr la separación en el separador *flash* (FLASH 1), sin embargo, al convertir este compuesto no convencional en agua dentro del software se consigue simular la separación.

## 9.4 Anexos IV



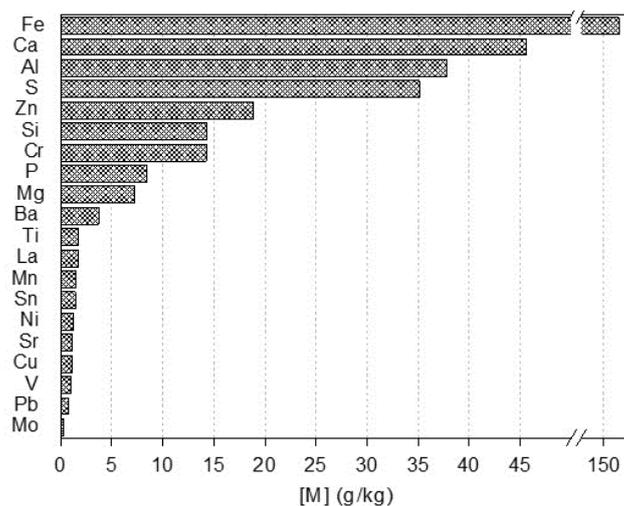
**Figura 25.** Diagrama de reacción de biomasa no lignocelulósica (adaptado de [17]).

La biomasa no lignocelulósica estudiada está formada principalmente por proteínas y polisacáridos. La conversión de los polisacáridos sigue el mismo recorrido que los de la biomasa lignocelulósica. Sin embargo, las proteínas complican este recorrido debido a dos mecanismos importantes: la auto reorganización de los aminoácidos y la reacción sinérgica con azúcares reducidos. En las primeras etapas, a temperaturas menores de 180°C, los polisacáridos y las proteínas se despolimerizan formando oligosacáridos y polipéptidos respectivamente. A medida que la hidrólisis continua, los polipéptidos dan lugar a la generación de oligómeros como tetrámeros, trímeros y dímeros. Entre los dímeros ocurre una reacción reversible entre dipéptidos lineales y cíclicos, los dipéptidos lineales forman cíclicos mediante deshidratación cíclica mientras que los dipéptidos cíclicos formaban lineares mediante hidrólisis. Esta reacción reversible progresa durante la HTC, pero ambos productos acumulan aminoácidos gradualmente mediante hidrólisis a medida que aumenta la temperatura. A pesar de que los aminoácidos formados de esta manera pueden formar dipéptidos lineares, la selectividad es relativamente baja respecto a la formación de aminoácidos. Los aminoácidos formados se pueden dividir en 5 grupos en función de sus cadenas laterales: 1) aromáticos/heterocíclicos, 2) alcalinos, 3) carboxílicos, 4) hidrofílicos y 5) con amino grupos. La variedad de aminoácidos conduce a un amplio rango de productos formados, la descomposición general de los aminoácidos en condiciones hidrotermales sigue dos rutas: descarboxilización para formar CO<sub>2</sub> y aminas, y desaminación para producir NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y ácidos orgánicos. La reorganización de los aromáticos da lugar a la formación de aromáticos monocíclicos y dicíclicos. La interacción entre los aminoácidos y los azúcares reducidos sufren un proceso de tres fases por el cual se producen heterociclos con nitrógeno contenido como la melanoidina. Cuando se alcanzan temperaturas superiores a los 240°C los anillos aromáticos y heterocíclicos con grupos O- comienzan a

crackear térmicamente formando estructuras poliaromáticas, dando lugar a la formación de *hydrochar* mediante la polimerización.

## 9.5 Anexos V

En la Figura 26. se muestra el contenido másico en metales de la fase sólida del fango de refinería para aportar mayor profundidad a la caracterización de las cenizas contenidas tanto en el fango como en los *hydrochar* obtenidos.



**Figura 26.** Contenido en metales de la fase sólida

Por otro lado, en la Tabla 30. se muestran propiedades adicionales de la fase acuosa del fango.

**Tabla 30.** Propiedades de la fase acuosa

pH	Conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ )	DQO (mg/L)	TOC (mg/L)	TN (mg/L)	NH <sub>4</sub> (mg/L)	N (NH) (mg/L)	Nitratos (mg/L)	Fosfatos (mg/L)
8,84	4,91	1843 $\pm$ 200	364,55	396,80	463,25 $\pm$ 3	359,72	3,21	30,38