Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riiit.com.mx

Fundamentos y aplicaciones de la licuefacción hidrotérmica de biomasa

Hydrothermal liquefaction of biomass: fundamentals and applications

Nava-Bravo, I.[a], Hernández-Vélez, E.C.[a], Cano-Gómez, J.J.[b], Escamilla-Alvarado, C.[a]*

[a] Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología (CIByN), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Av. Desarrollo s/n esq. Alianza Sur, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, km. 10 de la autopista al Aeropuerto Mariano Escobedo, Apodaca, Nuevo León, 66629.
[b] Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66455, México.
inavab1986@gmail.com; edithlml.hernandez@gmail.com; jose.canogmz@uanl.edu.mx; carlos.escamillalv@uanl.edu.mx*

Innovación Tecnológica: Aplicación de agua, temperatura y presión para transformar biomasa a productos valorizables como bio-crudo y biochar.

Área de aplicación industrial: Aprovechamiento de residuos orgánicos y biomasa, producción de bioenergía y productos valorizables para la industria química.

Recibido: 15 marzo 2024
Aceptado: 25 noviembre 2024

Abstract

Hydrothermal liquefaction (HTL) is the thermal process that converts biomass constituents (lipids, proteins, polysaccharides, and lignin) into bio-crude and biochar using water at sub and supercritical conditions, that is high pressure and temperature. Bio-crude is important because it has a higher energetic content than biomass, and is composed of hydrocarbons useful as bio-fuels or as high-value chemical intermediates, like phenolics compounds, ketones, fatty acid methyl esters compounds. The present work aims to disseminate to a non-specialized audience, but with general knowledge of engineering about the key aspects of the HTL process, the biomasses used, the bio-crude compositions, and the possible uses of its by-products like biochar, aqueous residues, and gas. Finally, as a case problem, the corn stover transformation into bio-crude through HTL for the Mexican scenario was discussed.

Keyword: Biochar, Corn stover, Hydrocarbons.

Resumen

La licuefacción hidrotérmica, HTL por sus siglas en inglés, es un proceso térmico que convierte los constituyentes de la biomasa (lípidos, proteínas, polisacáridos y lignina) en bio-crudo y biochar, usando agua a condiciones sub y supercríticas, es decir altas temperaturas y presiones. El bio-crudo es importante debido a que posee un mayor contenido energético que la biomasa, y está compuesto de hidrocarburos aplicables como biocombustibles o como intermediarios químicos de alto valor, como los compuestos fenólicos, cetonas o metil ésteres de ácidos graso. El presente trabajo busca divulgar ante un público no especializado, pero con conocimientos generales de ingeniería, los aspectos clave del proceso HTL, las biomasas que se utilizan, las composiciones del bio-crudo, y los posibles usos de sus subproductos, como el biochar, los residuos acuosos y gases. Finalmente, como caso de estudio, se discutió la transformación del rastrojo de maíz en bio-crudo a través del HTL para el escenario mexicano.

Palabras clave: Biochar, Hidrocarburos, Rastrojo de maíz.

1. Introducción

El desarrollo de las energías renovables se ha mantenido en el interés de la comunidad científica desde la década de los 70s del siglo pasado, debido a los problemas relacionados al uso de combustibles fósiles, la sobreexplotación y agotamiento de sus yacimientos, conflictos geopolíticos e impactos ambientales. A nivel mundial, la biomasa representa la cuarta energía primaria más consumida después del carbón, petróleo, y gas natural, con un 14% del total respectivo [1]. Sin embargo, el uso de la biomasa como energético no es mediante tecnologías limpias en su mayoría, sino por su combustión directa que sucede especialmente en países de escasos recursos económicos. Por medio de tecnologías como la digestión anaerobia, la pirólisis y la licuefacción hidrotérmica (HTL por sus siglas en inglés), entre otras, se busca transformar la biomasa vegetal en un vector energético de combustión más limpia y de fácil distribución en la cadena logística del abasto de combustibles. Adicional, se debe considerar que usar residuos como los forestales y los agrícolas en los procesos energéticos evita el uso del agua y suelo destinado para cultivos alimenticios, se evita la erosión del suelo, así como la deforestación y la consecuente pérdida de biodiversidad [2].

La HTL es un proceso térmico que utiliza como medio de reacción agua e incluso solventes orgánicos como el etilénglicol, n-hexano, metanol, etanol o acetona [3, 4, 5], a condiciones de 200–374 °C y 5–20 MPa. Estas condiciones de operación permiten convertir todas las biomoléculas presentes en la biomasa (lípidos, carbohidratos, proteínas, celulosa, lignina y otras menos abundantes) en un producto inmiscible en agua conocido como bio-crudo, además de residuos sólidos (biochar), productos solubles en agua (fracción acuosa) y gases (Figura 1).

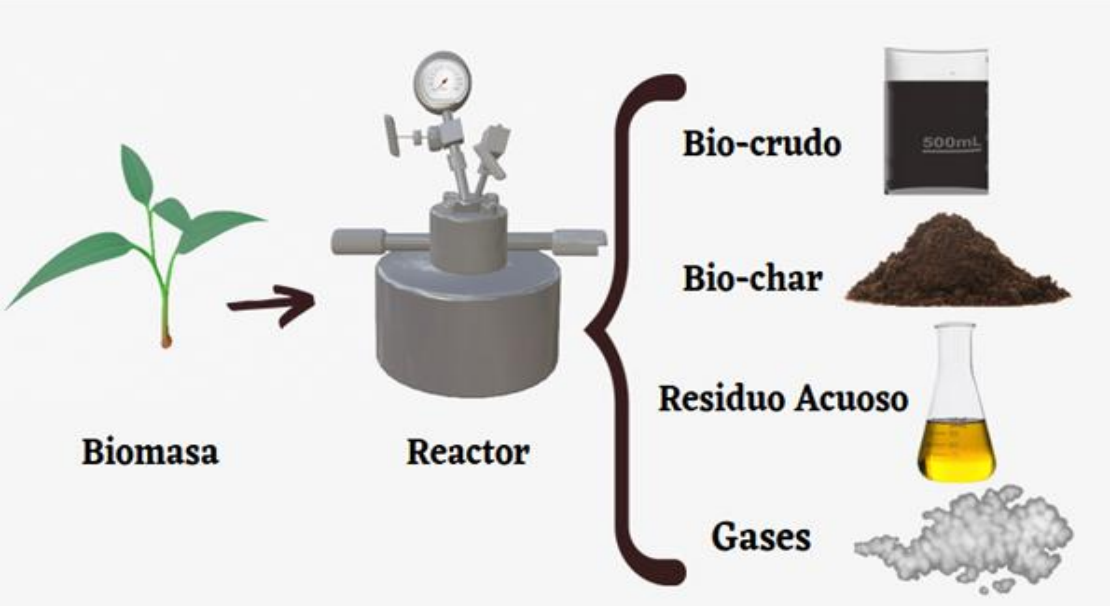


Figura 1. Esquema general del proceso HTL de biomasa y sus productos de reacción.

Considerando que esta tecnología no se ha desarrollado ampliamente en México y que existe un gran potencial por la disponibilidad de diferentes tipos de biomasa, el presente trabajo presenta las generalidades más relevantes de la HTL para popularizar y lograr una comprensión sobre sus fundamentos, avances y alcances actuales. Se abordan los distintos tipos de biomasa empleada, los productos que se generan, las condiciones de reacción, entre otros. El alcance de esta tecnología es del interés de los sectores industrial, académico y estudiantil. Así mismo, se realizó una estimación energética del potencial de su implementación en México para el tratamiento de uno de los residuos agroindustriales más importantes del país: el rastrojo de maíz.

2. Los productos de la licuefacción hidrotérmica

El bio-crudo, también nombrado como bio-aceite, es un producto color ámbar constituido por compuestos orgánicos como los alifáticos de cadena ramificada o larga, aromáticos, derivados fenólicos, ácidos carboxílicos, ésteres y estructuras anilladas nitrogenadas [6]. Estos compuestos son producidos por reacciones de hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, desaminación y repolimerización sobre las biomoléculas de la biomasa durante la HTL [7]. Como se puede observar en la Figura 2, los lípidos sufren reacciones de desoxigenación (descarboxilación o descarbonilación) para formar derivados alcanos o alquenos y subproductos como CO_2, CO y agua. También es posible la producción de metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel) debido a la reacción de esterificación entre un alcohol derivado de la reducción de un ácido carboxílico, y los ácidos grasos de la hidrólisis de los lípidos. Las proteínas, que en su estructura presentan nitrógeno, forman algunos productos como piperidina, pirrol, indol, así como NH_3 y CO_2. También se producen fenoles, compuestos cíclicos oxigenados, cetonas y furfural, provenientes de la deshidratación e isomerización de monosacáridos, que a su vez son obtenidos de la hidrólisis de los carbohidratos [8].

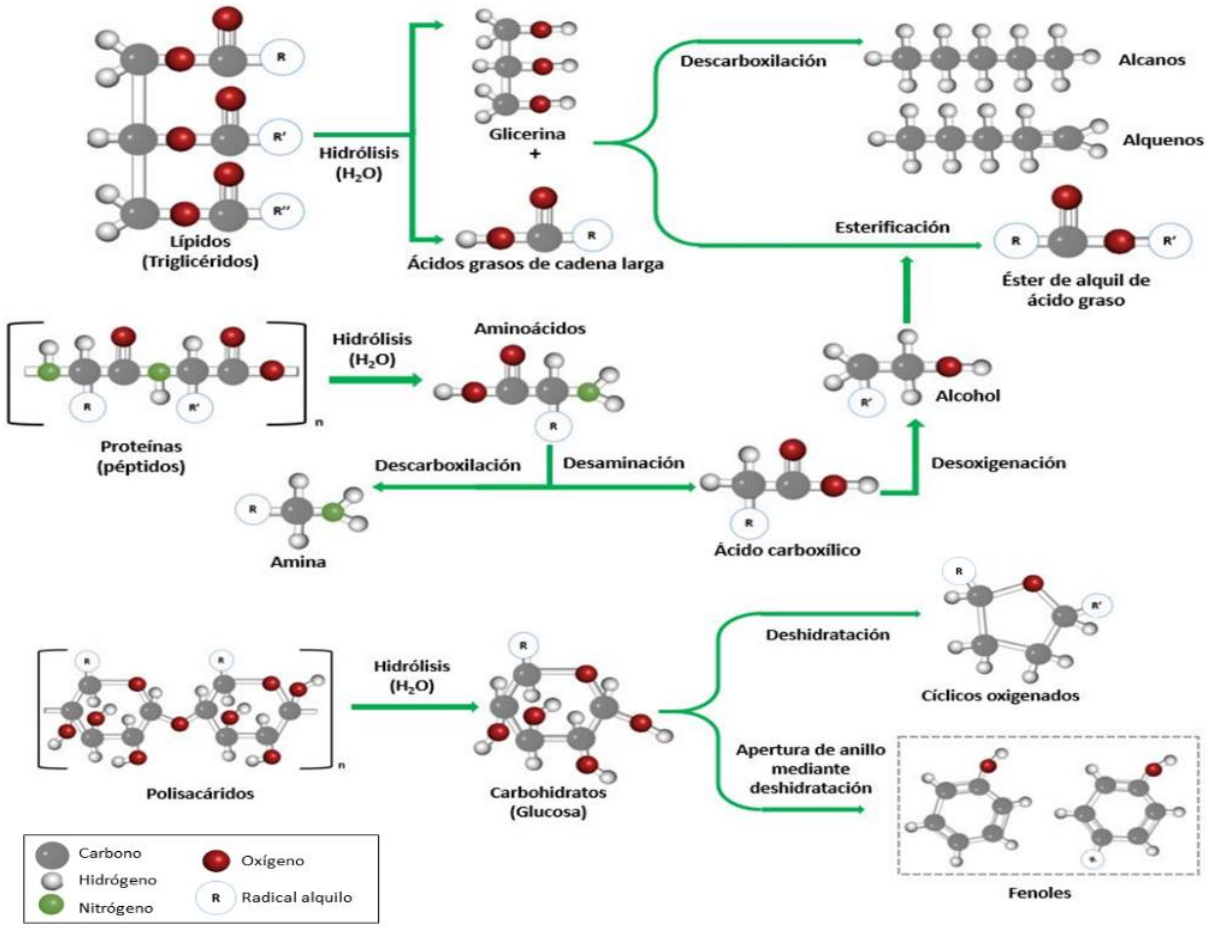


Figura 2. Reacciones del proceso HTL. Basado en Hu et al. (2018) [9].

Para extraer el bio-crudo de la biomasa procesada, comúnmente se utiliza un solvente orgánico como acetona o diclorometano, siendo este extracto denominado como bio-crudo pesado. Por otro lado, la fase acuosa contiene compuestos orgánicos solubles en agua que regularmente se recuperan mediante evaporación [10], o mediante extracción líquido-líquido con hexano; los compuestos así obtenidos se denominan bio-crudo ligero. Ponnusamy et al. (2020) [11] reportan que la HTL es un proceso energéticamente eficiente, que podría recuperar más del 70% del carbono de la materia prima como bio-crudo y biochar; sin embargo, se debe considerar que los rendimientos de los productos y sus propiedades pueden variar dependiendo del tipo de biomasa (e.g. lignocelulósica, ó microalgal), las condiciones de reacción del proceso (temperatura, presión, tiempo de reacción, y proporción biomasa/agua), así como del uso o no de catalizadores. Se pueden utilizar catalizadores heterogéneos ácidos o básicos, tales como zeolitas ácidas, óxidos metálicos, metales como el Pt y Pd soportados en zeolitas, SiO_2 o Al_2O_3, entre otros. También se pueden utilizar catalizadores homogéneos básicos solubles en agua, como el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio; o catalizadores homogéneos ácidos como el ácido sulfúrico, ácido acético, ácido clorhídrico, entre otros. Sin embargo, los catalizadores de este tipo podrían generar algunos problemas a futuro en los equipos, como la corrosión [12, 13]. En adición, para alcanzar altos rendimientos de bio-crudo en la licuefacción hidrotérmica de biomasa rica en carbohidratos (lignocelulósica y macroalgas) son cruciales

los catalizadores alcalinos. Mientras que a condiciones ácidas el proceso HTL favorecerá la generación de biochar en vez de bio-crudo [4, 14]. En la Tabla 1 se presentan algunos ejemplos de producción de bio-crudo y sus propiedades obtenidas a partir de diferentes tipos de biomasa.

Tabla 1. Producción de bio-crudo mediante la HTL.

Biomasa	Condiciones de reacción	Rendimiento del bio-crudo (% peso seco), CHONS (% peso seco) y PCS (MJ/kg)	Referencia
Estiércol de cerdo	T = 300 °C Presión inicial y final con N_2 = 0.65 y 10-12 MPa, respectivamente Tiempo de reacción =30 min Concentración sólidos = 20%	Rendimiento =30.2 C =71.2, H =9.5, N =3.7, O =15.6, S=0.12, PCS =34.7	[6]
Lodos anaerobios		Rendimiento =9.4 C =66.6, H =9.2, N =4.3, O =18.9, S =0.97, PCS =32	
Microalga (*Nannochloropsis gaditana*)	T = 350 °C Presión inicial y final con N_2 = 2 MPa y N.E. Tiempo de reacción =15 min. Concentración sólidos =9%	Rendimiento =52.6 C =76.1, H =10.3, O =8.8, N =4.5, S =0.4, PCS =38	[15]
Cáscara de nuez	T = 320 °C Presión =N.E. Tiempo de reacción = 30 min. Concentración sólidos = 17%	Rendimiento =25 C =71.2, H =6.3, O =22.5, PCS =28.5	[16]
Consorcio de microalgas nativas	T =350 °C Presión final autógena =17MPa Tiempo de reacción =120 min. Concentración de sólidos = 4% Catalizador HZM-5	Rendimiento =10-17 C =80.7, H =10.6, O =4.8, N =3.2, S =0.7, PCS =41.6	[17]
Paja de arroz	T =300 °C, Presión inicial y final con N_2=6 y18 MPa respectivamente. Tiempo de reacción= 60 min. Diluyente mezcla metanol-agua (vol%/vol%) =50:50. Concentración de biomasa en el diluyente =9%	Rendimiento =30 C =72.7, H =7.8, O =17.8, N =1.7, PCS = 32.8	[18]
Olote	T= 300 °C Presión inicial y final con N_2=4 y 11 MPa, respetivamente Tiempo de reacción= 30 min Concentración de sólidos= 15%	Rendimiento =22.2% C = 69.07, H =6.62, O =23.32, N =0.89, S =0.10, PCS =29	[19]
Rastrojo de maíz	T= 300 °C Presión final= 9 MPa Tiempo de reacción= 15 min Concentración de sólidos= 10%	Rendimiento =19.4 C =72.89, H =8.16, N =0.79, S =0.31, PCS =33.14	[20]

Notas: PCS = Poder calorífico superior, MJ/kg. N.E.= No Especificado.

Yang et al. (2018) [21] reportaron que el orden en que las biomoléculas contribuyen al rendimiento del bio-crudo es: lípidos >> proteínas > celulosa > hemicelulosa ≥ lignina; mientras que para la producción de biochar es: lignina > celulosa > hemicelulosa > proteínas > lípidos. Es preciso mencionar que el bio-crudo presenta heteroátomos no deseados como el nitrógeno y oxígeno, que contribuyen a las emisiones NOx por su combustión, así como a disminuir el contenido energético del bio-crudo. Dado que el nitrógeno se encuentra principalmente en las proteínas, es de esperar que aquellos sustratos con mayor contenido de proteínas presenten un bio-crudo con mayor contenido de nitrógeno [6, 15]. En la Tabla 1 se puede observar que el uso de microalgas, estiércol

de cerdo o lodos anaerobios produjeron un bio-crudo con un contenido de nitrógeno mayor al bio-crudo producido con las biomasas lignocelulósicas (i.e. paja de arroz o cáscara de nuez). La biomasa de microalgas, estiércol de cerdo y lodo anaerobio, presentó un alto contenido de nitrógeno en un rango desde 4.3 a 6.5% [6]; mientras que biomasa lignocelulósica como la utilizada por de Caprariis et al. (2017) [16] y Yerrayya et al. (2020) [18] presentaron cero y 0.5% de nitrógeno, respectivamente. Debido a que existe una relación entre el perfil de biomoléculas de la materia prima y la composición molecular de los bio-crudos, se necesita caracterizar y seleccionar la materia prima en función de la aplicación prevista.

Para mejorar las propiedades del bio-crudo se utilizan catalizadores como las zeolitas ácidas e hidrógeno como reactivo en la reacción de hidrotratamiento. Con esto se alcanzan características similares a las del crudo del petróleo cuya composición elemental es 82.8% C, 9.9% H, 0.7% N y 5.9% O, mientras que su PCS es 41–48 MJ/kg [22, 23].

La temperatura influye en la producción del bio-crudo en función del tipo de biomasa. De Caprariis et al. (2017) [16] encontraron que a mayor contenido de lignina en la biomasa mayor es la temperatura (intervalo de 260 – 320 °C) requerida para maximizar producción de bio-crudo. Por su parte, Yerrayya et al. (2020) [18] obtuvieron bio-crudo a partir de la paja de arroz en agua. Con tiempos de reacción en 30 min, al aumentar la temperatura de 300 a 325 °C el rendimiento del bio-crudo aumentó del 10.5 al 15.1%, con una ligera reducción a 12.9% a 350 °C. Al aumentar el tiempo de reacción a 60 min, el rendimiento se reduce en el intervalo de 12.3 a 3.1%; en contraste, la calidad del bio-crudo (PCS, H/C, O/C) se ve favorecida en los niveles altos de temperatura y tiempo de reacción. Los autores concluyen que las mejores condiciones de reacción fueron a 300 °C y 60 minutos de reacción. Cabe mencionar que, a partir de cierta temperatura y tiempo de reacción, se produce craqueo del bio-crudo disminuyendo su rendimiento, con el posible aumento de la producción de gas y residuos acuosos.

La presión es otro parámetro importante en el proceso de la HTL, y suele estar relacionada con la temperatura. La presión generada en el sistema por el agua, conocida como presión autógena, varía entre 1.55 a 22.24 MPa para las temperaturas que oscilan entre 200 a 374 °C. Una alta presión en el sistema permite que el medio acuoso permanezca en estado líquido hasta un cierto límite, lo que evita perdidas de energía debidas al cambio de fases [4]. Otra estrategia para contrarrestar el consumo del calor latente es la presurización del reactor con un gas inerte, como nitrógeno (N_2). Sin embargo, a altas presiones, el gas se vuelve más soluble en el agua y se reduce la efectividad de esta medida [24]. No obstante, aumentar la presión genera un costo económico, y en general no presenta una mejora significativa en el rendimiento del bio-crudo una vez alcanzada la presión crítica de 22 MPa [4, 25].

Como se muestra en la Figura 2, la hidrólisis constituye la primera etapa en las reacciones del proceso de HTL. Posteriormente, las reacciones consecutivas se desarrollan a partir de los compuestos hidrolizados. Por lo tanto, la concentración de sólidos en la reacción, es decir, la proporción entre sólido y agua, también influye significativamente en el rendimiento del bio-crudo [4]. Cuando la proporción de biomasa/agua en el reactor es muy baja, los rendimientos del bio-crudo serán bajos por la baja disponibilidad de biomasa en el proceso. Como consecuencia, los costos de operación por el calentamiento del agua son mayores. El aumento de las proporciones de biomasa/agua hasta un cierto punto puede aumentar el rendimiento del bio-

crudo. Sin embargo, el impacto de los costos se reflejará en la necesidad de un intenso bombeo del lodo acompañado por el taponamiento de tubería, problemas que se refleja en el proceso continuo de la HTL [26], el mejoramiento del mezclado de la alimentación al reactor y su calentamiento [5, 14]. Algunos trabajos han demostrado que la concentración de la biomasa de 10 hasta un 20% se presenta un mejoramiento en el rendimiento del bio-crudo con el material lignocelulósico de racimo de palma. Un incremento mayor reduce el rendimiento del bio-crudo debido a la menor disponibilidad del agua para la conversión de la biomasa, por lo que se genera una incompleta degradación de la biomasa lignocelulósica aumentando la producción de residuos sólidos [5, 27, 28, 29]. Algunos avances para subsanar la problemática de la concentración de biomasa en su bombeo al proceso continuo HTL, la Aalborg University realizó un estudio donde obtuvieron un lodo concentrado al 20% a partir de polvo de madera que fue tamizado a menos de 125 µm de diámetro [24]. De acuerdo a literatura, actualmente también existen sistemas de bombeos comerciales para la HTL que pueden manejar hasta un 40% de sólidos de materia orgánica [4].

Por otro lado, el agua puede ser mezclada o sustituida por algún solvente orgánico. Diferentes solventes orgánicos como la tetralina, el etilenglicol, n-heptano, n-hexano, 1-metil naftaleno, metanol, etanol, 2-propanol, y acetona han sido estudiados. Algunos de ellos pueden funcionar como donadores de hidrógeno, alcanzar las condiciones supercríticas a bajas temperaturas, controlar las reacciones de repolimerización y estabilizar las reacciones intermedias, e incrementar la producción de bio-crudo [3, 4, 5].

3. Características de los productos del proceso HTL de biomasa y aplicaciones

3.1 Bio-crudo

El bio-crudo obtenido del proceso HTL está conformado por cetonas, alcanos lineales, alquenos, compuestos de fenilo, derivados fenoles, aldehídos, ácidos grasos, ésteres alquílicos de ácidos grasos, entre otros (Figura 2). El bio-crudo presenta algunas propiedades similares a las del petróleo, por ejemplo, el PCS del bio-crudo (30–40 MJ/kg) es cercano al del crudo del petróleo (42.7 MJ/kg) [30, 31]. La densidad también es similar, por ejemplo, Ramirez et al. (2015) [32] reportaron que el bio-crudo a partir de material lignocelulósico o microalgas presenta densidades de 0.97–1.1 kg/L, mientras que para el crudo fósil es 0.75–1 kg/L [33].

El bio-crudo se puede refinar en biocombustibles, además de otros productos de valor agregado como aromáticos, polímeros, asfaltos y lubricantes de manera similar al crudo [1, 34, 35]. Por ejemplo, Nava-Bravo et al. (2021) [36] reportaron la producción de hidrocarburos alifáticos como 1-tetradeceno, 3-tetradeceno y 1-pentadeceno en el bio-crudo obtenido con microalgas cultivadas en agua residual, los cuales pueden ser empleados como precursores del biodiésel. Sin embargo, los heteroátomos nitrógeno, oxígeno y azufre en el bio-crudo deben ser removidos para aumentar el contenido de C, H y PCS. Esto se logra mediante un pretratamiento que además transforma moléculas pesadas a nuevas ligeras compatibles con los combustibles fósiles convencionales tales como el diésel [34, 37].

3.2 Biochar

El biochar es un material sólido carbonoso producido durante la HTL de biomasa. Este material se caracteriza por su gran cantidad de poros de diferentes tamaños, que pueden variar entre 18 y 36 nm, clasificándolo como un material mesoporoso (rango de 2 a 50 nm)

[11, 38]. Las propiedades del biochar dependerán del tipo de biomasa y de la temperatura de reacción alcanzada.

Altas temperaturas en la HTL podrían decrecer el contenido energético del biochar por la conversión de las moléculas de la biomasa a otros productos; mientras que, a temperaturas bajas, el biochar es más viable para usos energéticos [11]. Cabe mencionar que el biochar producido a partir de biomasa con alto contenido de ceniza (relacionado a su alto contenido de álcalis y metales alcalinos) tendrá un pobre valor de PCS, además de que su combustión podría generar klinker, corrosión, escorificación y ensuciamiento [39].

Los materiales adsorbentes, como el biochar producido con pirólisis, las zeolitas, carbón activado y alúminas, son reconocidos por su alta eficiencia de remoción de contaminantes del agua gracias a su gran área superficial y porosidad. Estas propiedades son esenciales porque permiten una mayor capacidad de llenado del poro durante el proceso de adsorción [40]. Sin embargo, el biochar obtenido de la HTL ofrece una alternativa costo-efectiva. Los grupos funcionales presentes en este biochar compensan sus propiedades adsorbentes [11], siendo un factor crucial los enlaces hidrógeno y la complejación en la superficie entre los grupos O-funcionales y los contaminantes [38]. Regularmente, sus propiedades adsorbentes son mejoradas con tratamientos [41, 42]. Liu and Zhang (2009) [43], reportaron que la presencia de grupos funcionales de oxígeno (carboxílico, lactona e hidróxido fenólico) en la superficie del biochar obtenido de madera de pino y cáscara de arroz, permitieron la remoción de plomo en 4.25 y 2.40 mg/g, respectivamente. Por otro lado, Arun et al. (2018) [44] produjeron biochar mediante la HTL de biomasa de microalga *Chlorella vulgaris* cultivada en aguas residuales. Este biochar fue activado y utilizado como adsorbente en el proceso de tratamiento de aguas residuales mezcladas (50% de las aguas residuales crudas + 50% del residuo acuoso de la HTL) para eliminar contaminantes orgánicos. Las eficiencias de eliminación para los niveles de la demanda química de oxígeno (DQO), nitrato, amoníaco y fosfato fueron 53, 59, 48 y 60%, respectivamente. De acuerdo con Leng et al. (2015) [45], la capacidad de adsorción de azul de metileno (colorante) fue de 144.2 y 160.5 mg/g de biochar proveniente de la HTL del lodo de planta de tratamiento de agua residual y paja de arroz, respectivamente; mientras que la del obtenido por pirólisis oscila entre 12 y 130 mg/g. A pesar de las diferencias de adsorción, el biochar de HTL se considera competitivo y como una alternativa al costoso carbón activado [11].

Siendo un material poroso, el biochar también es un hábitat favorable para los microorganismos. Shanmugam et al. (2018) [46] reportaron que el biochar de la HTL mejoró la producción de metano de la digestión anaerobia, acompañado de una mayor eliminación de DQO. Según Klüpfel et al. (2014) [47], el biochar de la HTL mejora la velocidad de reacción de la digestión anaerobia por las fracciones activas redox que se encuentran en la superficie del material. Finalmente, el biochar presenta alto contenido de C, H y N, que pueden servir para la enmienda de suelos [1], además de mejorar el crecimiento de las plantas aumentando el pH del suelo, carbono orgánico, capacidad de retención de agua e intercambio de iones [48].

3.3 Residuo acuoso y gases

El residuo acuoso generado por el proceso HTL puede ser recirculado al mismo proceso para evitar usar agua de dilución e incrementar la producción de bio-crudo. Además, se puede usar gasificación hidrotérmica (GHT) catalítica o digestión anaerobia para la producción de combustible

gaseoso como el gas de síntesis rico en H_2 o metano, respectivamente [4]. Sin embargo, como desventaja puede presentar fenoles y furfural que afecten la digestión anaerobia [49]. Fortier et al. (2014) [50], reportaron que el residuo acuoso del proceso HTL de microalgas es rico en nutrientes (C, P y N), por lo que puede ser empleado como medio de cultivo para la producción de biomasa. Li et al. (2014) [22] trabajaron la HTL de microalgas y encontraron productos ligeros como hidrocarburos de cadena corta, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, aldehídos y bencenos en la fase acuosa.

Por otro lado, en la fase gaseosa del HTL se ha reportado que el CO_2 se presenta en mayor proporción (> 90% mol), siendo un producto de reacciones de la descarboxilación de la biomasa [23, 51, 52]. En menor proporción se han observado gases como CO, CH_4, H_2, N_2, NH_3 e hidrocarburos ligeros C_2H_4 y C_2H_6 [22, 51]. Nava Bravo et al. (2019) [17] trabajaron la HTL de microalgas y detectaron 3-metil-1-buteno, acetona, ciclopropano y el 2-metil-butanal en la fase gas. Con la finalidad de aumentar la circularidad del proceso, el CO_2 se podría usar para el cultivo y crecimiento de microalgas que posteriormente se empleen para mejorar la producción de bio-crudo o en otros procesos.

4. Historia de la licuefacción hidrotérmica en el mundo y su estado actual

En la década de 1920 surgió la idea de producir aceite a partir de biomasa empleando agua y catalizador alcalino. Para 1939, en Estados Unidos se presentó la patente de un proceso en dos etapas que procesaba astillas de madera en agua e hidróxido de calcio a 220–360 °C obteniendo alcohol y aceite, y cetonas. En 1960, la licuefacción hidrotérmica empezó a ganar más interés cuando Appell y colaboradores, en la Pittsburg Energy Research Center (PERC) U.S. Bureau of Mines, desarrollaron un proceso para licuar biomasa celulósica y residuos a 371 °C a 275 bar (27.5 MPa), utilizando Na_2CO_3 y CO, con el fin de obtener bio-aceite con características de combustible. La investigación de esta tecnología se intensificó en los años 70’s debido a la crisis del petróleo acompañado por el aumento de su precio. En 1986, se creó la Sludge-to-oil Reactor System (STOR) por parte de la Environmental Protection Agency (EPA), diseñado para procesar lodos municipales primarios mediante HTL y abordar la gestión de los residuos. STOR podía procesar 30 L/h de lodo de manera continua, obteniendo rendimientos de hasta 36% a 275 °C en 4.5 h. Sin embargo, algunos proyectos a nivel piloto, como el del PERC, fueron suspendido por la crisis económica [24, 49, 53].

De acuerdo a Usman et al. (2024) [53], varias empresas, como Licellas, Arbios Biotech, entre otros, están explorando el potencial comercial de la HTL. Adicionalmente, en Teeside, Reino Unido se está construyendo una planta de HTL catalítica con el objetivo de procesar 80,000 toneladas de residuos plásticos mixtos. En la Tabla 2 se presentan las plantas de licuefacción hidrotérmica catalogadas como *near-to-market* activities que en su mayoría son plantas de demostración y que son reportadas por la International Energy Agency, IEA bioenergy: Task 34 [54]. Según el reporte mencionado, el objetivo de varias de estas plantas es para la producción de bio-crudo para ser refinado como combustible para transporte o para generación de calor y energía.

En México no se ha reportado la experiencia de la adopción de la HTL para la producción de bio-crudo a partir de residuos. Sin embargo, existe una planta de carbonización hidrotérmica en Bordo Poniente de la Capital. Tiene la capacidad de tratar 72 toneladas de materia orgánica húmeda al día y 25 toneladas de materia orgánica seca para la producción de 8.7 toneladas diarias de

hidrocarbón que pueden ser usados para la generación de electricidad [55].

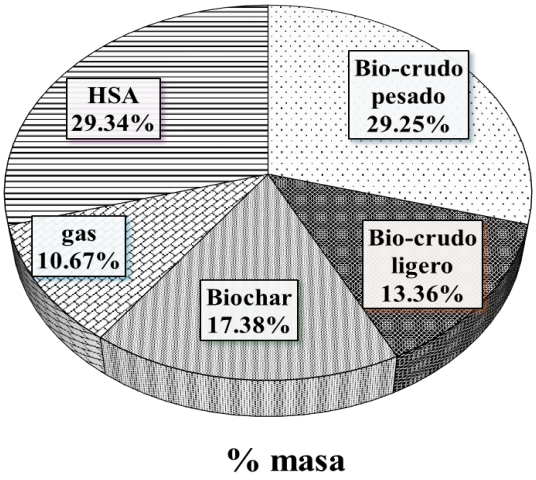
Tabla 2. Plantas de licuefacción hidrotérmica en el mundo según la IEA bioenergy: Task 34 [54].

Planta comercial en desarrollo desde el 2023.				
Proyecto, Localización	**Materia prima**	**Producto principal**	**Capacidad**	**Empresa, Proveedor de la tecnología**
Chuntoh Ghuna, Canadá	Residuos y desechos forestales	Bio-crudo	8 ML/año.	Arbios Biotech, Licella Pty Ltd
Plantas demostrativas				
New South Wales (Cat-HTR™), Australia	Residuos de biomasa y provenientes de consumo humano	Bio-crudo	1.6 ML/año de bio-crudo	ArbiosBiotech, Licella Pty Ltd.
Metro Vancouver[1], Canada	Lodos primarios y secundarios de planta de tratamiento de agua residual	Bio-crudo	2 ton de materia prima seca/día	Metro Vancouver, Genifuel Corporation, desarrollado por Pacific. Northwest National Laboratory (PNNL)
Sludge2Fuel Project, Dinamarca	Lodo húmedo de agua residual	Combustible líquido	4000 ton materia prima/año	Crossbridge Energy and Circlia Nordic, Circlia Nordic.
Reliance RCAT-HTL process, India	Alga, residuos de comida y lodos	Biocombustibles mediante HTL catalítico	80 L/día	Reliance Industries Ltd., Reliance Industries Ltd. (RCAT-HTL)

[1]Planta piloto en demostración.

5. Potencial de aplicación del proceso HTL en México: un caso de estudio

México tiene una vasta generación de productos agrícolas y concomitantemente de sus residuos. Siendo el maíz uno de los principales alimentos para la sociedad mexicana, los residuos de su cosecha, el rastrojo de maíz y olote, son también abundantes por lo que son empleados como forraje. Una forma de valorizar este residuo que en ocasiones se produce en exceso es mediante su uso en procesos de transformación. Considerando la producción de 3.46 millones de toneladas de rastrojo de maíz por año de acuerdo a lo reportado por Hernández et al. (2019) [56], se muestra en la Figura 3 el potencial de aprovechamiento por conversión vía HTL. Este cálculo consideró los rendimientos y PCS (MJ/kg) de Mathanker et al. (2020) [10]: bio-crudo pesado (29.25%) extraído con acetona, biochar (17.38%), gas (10.67%), bio-crudo ligero (13.36%) obtenido después de la evaporación del agua de la fase acuosa. Según los autores, los hidrocarburos solubles en agua (HSA), que probablemente se evaporaron durante el calentamiento de la fase acuosa, alcanzan el 29.34%, obtenido por balance de masa: 100 −bio-crudo pesado% −bio-crudo ligero% −gas%. Dichos valores fueron obtenidos para la HTL del rastrojo de maíz a 300 °C, 4.1 MPa de presión inicial con N_2, 0 min reacción y 16.6% concentración de sólidos. El tiempo de reacción de cero minutos significa que el reactor después de alcanzar la temperatura de 300 °C es inmediatamente enfriado con recirculación de agua.



Producto	ton/año	GJ/año
Bio-crudo pesado	1.01E+06	2.86E+07
Bio-crudo ligero	4.62E+05	5.03E+06
Biochar	6.01E+05	1.28E+07
HSA	1.02E+06	N.A.
Gas	3.69E+05	N.A.

Figura 3. Distribución de productos y su equivalencia energética de la HTL del rastrojo de maíz de acuerdo con el potencial de producción de maíz en México. N.A: "No Aplica".

Cabe resaltar que existen pocos trabajos recientes del uso del rastrojo de maíz en HTL. En estos trabajos obtienen rendimientos de bio-crudo desde 14.5–36 % a 300–400 °C y con 0–90 min de reacción [52, 57, 58]. Sin embargo, hay insuficiente información en los datos del contenido energético del biochar, así como el bio-crudo ligero del medio acuoso, necesarios para cálculos energéticos más completos. Un ejemplo favorable es el de Mathanker et al. (2020) [10], quienes presentan completa información de cada uno de los productos obtenidos con HTL del rastrojo de maíz.

Para Li et al. (2014) [22] la recuperación energética (ecuación 1) solo para el bio-crudo pesado obtenido del rastrojo de maíz fue 57.32% con respecto a la energía contenida en la biomasa seca. Tomando en cuenta además las energías del biochar (25.66%) y bio-crudo ligero (10.09%), la recuperación energética alcanza el 93.07%.

$$Recuperación\ energética_{producto\ HTL}\ (\%) = \frac{PCS_{producto\ HTL} * \ Masa_{producto\ HTL}}{PCS_{biomasa} * Masa_{biomasa}} * 100 \quad (\boldsymbol{Ec.\ 1})$$

La energía total invertida en el proceso para la producción de bio-crudo, o gasto energético de la HTL (E_{HTL}), se estimó sumando la energía necesaria para elevar la temperatura de los contenidos del reactor (biomasa y agua) hasta 300 °C ($Q_{HTL,}$ ecuación 2), con el consumo energético de la centrifugación ciclónica ($W_{centrífuga\ ciclónica}$, ecuación 3) para la separación y recuperación del bio-crudo de la biomasa procesada. Ambas ecuaciones fueron tomadas de Fortier et al. (2014) [50]:

$$Q_{HTL}\ (MJ) = \left[4.22\frac{J}{g°C}(150\ °C - 25\ °C) + \ 4.86\frac{J}{g°C}(\ T_{HTL},°C - 150\ °C)\right] * A * B * C * D \quad (\boldsymbol{Ec.\ 2})$$

$$W_{centrífuga\ ciclónica}(MJ) = \frac{(130\ kW) * A * \left(\frac{3.6\ MJ}{1kWh}\right)}{\left(\frac{190\ m^3}{h}\right)\left(\frac{1000\ kg}{m^3}\right)} \quad (\boldsymbol{Ec.\ 3})$$

Donde T_{HTL} (°C) es temperatura de HTL, propuesta para nuestro caso de estudio como 300 °C a partir Mathanker et al. (2020) [10]; A es la cantidad de biomasa y agua procesadas por HTL en kg; B es el factor de conversión 1000 g/kg; C es un factor que equivale a 1 - calor reciclado (0.80) y D es el factor de conversión $1x10^{-6}$ MJ/J.

Para determinar la viabilidad de usar HTL con el rastrojo de maíz, se estimó la energía de retorno total (NER en inglés) que involucra la energía producida estimada a partir de sus PCS y la cantidad del producto, ya sea bio-crudo, biochar y bio-crudo ligero, o todos juntos, con respecto a la energía total invertida. Un valor mayor a 1 indica que es un proceso energéticamente favorable o se considera un biocombustible favorable [36, 59].

Considerando la energía total del bio-crudo pesado producido a partir del rastrojo de maíz con respecto a la energía consumida durante su producción y recuperación, se tendría una energía de retorno total (NER) del 1.12, lo que indica un excedente de 0.12 GJ como bio-crudo por cada GJ de energía invertida para su obtención. Sin embargo, adicionando también la ganancia de la energía entregada por parte del biochar y del bio-crudo ligero, la energía de retorno total del proceso aumentaría de 1.12 a 1.82. Por sí solos, el biochar y el bio-crudo ligero presentaron bajos NER de 0.50 y 0.20, respectivamente. Su combustión en el mismo proceso ahorraría combustible fósil para el proceso HTL. Por lo tanto, esta mejoría del NER indica que el proceso es energéticamente viable, lo que resulta favorable para la posible implementación de la HTL para el procesamiento del rastrojo de maíz en México.

El bio-crudo producido a partir de rastrojo de maíz en México con las condiciones de operación de la HTL citadas de Mathanker et al. (2017) [10] tendrá una composición de C (61.75%), H (4.26%), N (2.09%), O (31.91%), H/C (0.830), O/C (0.388) y N/C (0.029). Por su contenido de N y O no es recomendable su combustión directa, pero gracias a su alto contenido de compuestos fenólicos como el 2-metoxifenol, 4-etilfenol, 4-etil-2-metoxifenol y 2,6-dimetoxifenol (siringol), este bio-crudo podría ser aprovechado en la industria química para la producción de productos de valor agregado. Effendi et al. (2008) [60] reportaron que el bio-crudo obtenido tanto de pirólisis, como de la licuefacción a partir de material lignocelulósico, contienen precursores de resinas fenólicas para la fabricación de madera tipo triplay, madera MDF (Medium Density Fibreboard) y madera OSB (Oriented Strand Board). El fenol, producido en pequeña proporción a las condiciones de reacción de Mathanker et al. (2020) [10], es un compuesto importante para la producción de nylon, también resinas fenólicas, herbicidas y detergentes. Para su síntesis química requiere benceno, a través de un proceso de cumeno de tres pasos [61]. El 2,6-dimetoxifenol (siringol) es otro compuesto de valor cuya aplicación va desde el uso medicinal y farmacéutico ya que incentiva la agregación plaquetaria y actividad antidermatofita, hasta su uso en alimentos debido a que prorporciona aroma amaderado y de ahumado [62].

Esta forma del aprovechamiento del residuo rastrojo de maíz podrá contribuir a la reducción de residuos y uso de suelo para su disposición final o gastos energéticos como la incineración. Su uso para la producción de productos combustibles impactará positivamente en la reducción de gases de efecto invernadero. Sin embargo, se recomienda hacer estudios más exhaustivos como es el análisis de ciclo vida (ACV). Esto permitiría evaluar los impactos ambientales de toda la cadena de producción, bajo un enfoque conocido como “desde la cuna a la

tumba". En el ámbito de los biocombustibles, el ACV tiene como objetivo evaluar sus impactos ambientales y por lo general compararlos con los procesos de producción de combustibles fósiles [63, 64]. Complementariamente, los NER se ven influidos si se considera la energía invertida o consumida desde el cultivo del maíz, la recolección del rastrojo de maíz y su transporte, la purificación del bio-crudo y su distribución para uso final. Sin embargo, el ACV nos permitirá determinar los mejores caminos para la adopción de la HTL en México para reducir los impactos ambientales y posiblemente los consumos energéticos de toda la cadena del proceso de producción.

6. Conclusión

La licuefacción hidrotérmica (HTL por sus siglas en inglés) es un proceso que permite convertir cualquier tipo de biomasa en productos de alto valor agregado: bio-crudo, biochar, y compuestos orgánicos solubles en agua. La biomasa transformada a bio-crudo aumentará su contenido energético y por su composición, puede ser usada como precursor para biocombustibles o productos de alto valor para la industria química. Por su parte, el biochar tiene aplicaciones desde el tratamiento de aguas residuales hasta su aplicación como mejorador de suelos de cultivo.

México podría hacer uso de esta tecnología gracias a su gran diversidad y cantidad de materiales residuales provenientes del sector agroindustrial. En el presente trabajo se abordó el procesamiento del rastrojo de maíz por HTL. El cálculo de la recuperación energética demuestra que, de toda la energía contenida en el rastrojo de maíz, el 57.32% se estaría convirtiendo en bio-crudo, llegando hasta un 93.07% sumando además las energías del biochar y del bio-crudo ligero del mismo proceso. La estimación de la energía recuperada respecto a la energía invertida o consumida por el proceso HTL y la centrifugación para la separación de productos indica que es un proceso energéticamente viable. Sólo para el bio-crudo se obtienen valores de 1.12, que aumentan hasta 1.82 tomando en cuenta también los subproductos como biochar y bio-crudo ligero. Considerando que no se toman en cuenta los gastos energéticos de toda la cadena de producción y distribución, su factibilidad a nivel industrial aún dista de ser una realidad por lo que la experimentación a nivel laboratorio y su escalamiento a nivel piloto debe seguirse fomentando, aunado a la implementación de los estudios de factibilidad ambiental tales como el análisis de ciclo de vida.

7. Agradecimientos

Se agradece a CONAHCYT por las becas posdoctorales otorgadas al Dr. Isaac Nava Bravo (CVU 488871) número 1115514 de la "Convocatoria de Estancias Posdoctorales por México Modalidades 1 y 2", en la "Modalidad 1: Estancia Posdoctoral Académica" y la número 3701563 de la "Convocatoria de Estancias Posdoctorales por México 2022" en la "Modalidad: Estancia Posdoctoral Académica Continuidad 2022". Dichas estancias fueron realizadas en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Se agradece a los editores, coordinadores y revisores de la Revista Internacional de Investigación en Innovación (RIIIT) por su proactividad y disposición para mejorar este trabajo de revisión-divulgación.

Referencias

[1] Cao, L., Zhang, C., Chen, H., Tsang, D.C.W., Luo, G., Zhang, S., & Chen, J. "Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects". Bioresource Technology,

245 (A), 2017, 1184–1193. doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.196.

[2] Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., & Mekhilef, S. “A review on biomass as a fuel for boilers”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(5), 2011, 2262–2289. doi: 10.1016/j.rser.2011.02.015.

[3] He, Y., Liang, X., Jazrawi, C., Montoya, A., Yuen, A., Cole, A.J., Neveux N., Paul, N.A., de Nys R., Maschmeyer, T., & Haynes, B.S. “Continuous hydrothermal liquefaction of macroalgae in the presence of organic co-solvents”. Algal Research, 17, 2016, 185–195, 2016. doi: 10.1016/j.algal.2016.05.010.

[4] Basar, I.A., Liu, H., Carrere, H., Trably, E., & Eskicioglu, C. “A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications”. Green Chemestry, 23(4), 2021, 1404–1446. doi: 10.1039/d0gc04092d.

[5] Mathanker, A., Das, S., Pudasainee, D., Khan, M., Kumar, A., & Gupta, R. “A review of hydrothermal liquefaction of biomass for biofuels production with a special focus on the effect of process parameters, co-solvents and extraction solvents”. *Energies*, 14 (16), 2021, 4916. doi: 10.3390/en14164916.

[6] Vardon, D.R., Sharma, B.K., Scott, J., Yu, G., Wang, Z., Schideman, L., Zhang, Y., & Strathmann, T.J. “Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of *Spirulina* algae, swine manure, and digested anaerobic sludge”. Bioresource Technology, 102(17), 2011, 8295–8303. doi: 10.1016/j.biortech.2011.06.041.

[7] Cheng, F., Cui, Z., Chen, L., Jarvis, J., Paz, N., Schaub, T., Nirmalakhandan, N., & Brewer, C.E. “Hydrothermal liquefaction of high- and low-lipid algae: Bio-crude oil chemistry”. Applied Energy, 206, 2017, 278–292. doi: 10.1016/j.apenergy.2017.08.105.

[8] Zhang, B., Lin, Q., Zhang, Q., Wu, K., Pu, W., Yang, M., & Wu, Y. “Catalytic hydrothermal liquefaction of *Euglena* sp. microalgae over zeolite catalysts for the production of bio-oil”. Royal Society of Chemistry Advances, 7(15), 2017, 8944–8951. doi: 10.1039/c6ra28747f.

[9] Hu, Y., Gong, M., Feng, S., Xu, C., & Bassi, A. “A review of recent developments of pre-treatment technologies and hydrothermal liquefaction of microalgae for bio-crude oil production”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 101, 2019, 476–492. doi: 10.1016/j.rser.2018.11.037.

[10] Mathanker, A., Pudasainee, D., Kumar, A., & Gupta, R. “Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce biofuels: Parametric study and products characterization”. Fuel, 271, 2020, 117534. doi: 10.1016/j.fuel.2020.117534.

[11] Ponnusamy, V.K., Nagappan, S., Bhosale, R.R., Lay, C.-H., Nguyen, D.D., Pugazhendhi, A., Chang, S.W., & Kumar, G. “Review on sustainable production of biochar through hydrothermal liquefaction: Physico-chemical properties and applications”. Bioresource Technology, 310, 2020, 123414. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123414.

[12] Yang, W., Li, X., Zhang, D., & Feng, L. “Catalytic upgrading of bio-oil in hydrothermal liquefaction of algae major model components over liquid acids”. Energy Conversion and Management, 154, 2017, 336–343. doi: 10.1016/j.enconman.2017.11.018.

[13] Yang, W., Wang, Z., Song S., Chen, H., Wang, X., Cheng, J., Sun, R., & Han, J. “Understanding catalytic mechanisms of HZSM-5 in hydrothermal liquefaction of algae through model components: Glucose and glutamic acid”. Biomass and Bioenergy, 130, 2019, 105356. doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105356.

[14] Elliott, D.C., Biller, P., Ross, A.B., Schmidt, A.J., & Jones, S.B. “Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process”. Bioresource Technology, 178, 2015, 147–156. doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.132.

[15] López Barreiro, D., Riede, S., Hornung, U., Kruse, A., & Prins, W. “Hydrothermal liquefaction of microalgae: Effect on the product yields of the addition of an organic solvent to separate the aqueous phase and the biocrude oil”. Algal Research, 12, 2015, 206–212. doi: 10.1016/j.algal.2015.08.025.

[16] de Caprariis, B., De Filippis, P., Petrullo, A., & Scarsella, M. “Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production”. Fuel, 208, 2017, 618–625. doi: 10.1016/j.fuel.2017.07.054.

[17] Nava Bravo, I., Velásquez-Orta, S. B., Cuevas-García, R., Monje-Ramírez, I., Harvey, A., & Orta Ledesma, M.T. “Bio-crude oil production using catalytic hydrothermal liquefaction (HTL) from native microalgae harvested by ozone-flotation”. Fuel, 241, 2019, 255–263. doi: 10.1016/j.fuel.2018.12.071.

[18] Yerrayya, A., Shree Vishnu, A.K., Shreyas, S., Chakravarthy, S.R., & Vinu, R. “Hydrothermal liquefaction of rice straw using methanol as co-solvent”. Energies, 13(10), 2020, 1–19. doi: 10.3390/en13102618.

[19] He, S., Wang, J., Cheng, Z., Dong, H., Yan, B., & Chen, G., “Synergetic effect and primary reaction network of corn cob and cattle manure in single and mixed hydrothermal liquefaction”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 155, 2021, 105076. doi: 10.1016/j.jaap.2021.105076.

[20] Nava-Bravo, I., Escamilla-Alvarado, C., Cano-Gómez, J.J., Valencia-Vázquez, R., Galván-Arzola, U., & Cuevas-García, R. “Bio-crude and biochar production and properties from corn stover at low energy-intensive hydrothermal liquefaction”. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024. doi: 10.1007/s13399-024-05977-5.

[21] Yang, J., (Sophia) He, Q., Niu, H., Corscadden, K., & Astatkie, T. “Hydrothermal liquefaction of biomass model components for product yield prediction and reaction pathways exploration”. Applied Energy, 228, 2018, 1618–1628. doi: 10.1016/j.apenergy.2018.06.142.

[22] Li, H., Liu, Z., Zhang, Y., Li, B., Lu, H., Duan, N., Liu, M., Zhu, Z., & Si, B. “Conversion efficiency and oil quality of low-lipid high-protein and high-lipid low-protein microalgae via hydrothermal liquefaction”. Bioresource Technology, 154, 2014, 322–329. doi:

10.1016/j.biortech.2013.12.074.

[23] Liu, H., Basar, I.A., Lyczko, N., Nzihou, A., & Eskicioglu, C. "Incorporating hydrothermal liquefaction into wastewater treatment – Part I: Process optimization for energy recovery and evaluation of product distribution". Chemical Engineering Journal, 449, 2022, 137838. doi: 10.1016/j.cej.2022.137838.

[24] Castello, D., Pedersen, T. H., & Rosendahl, L.A. "Continuous hydrothermal liquefaction of biomass: A critical review". *Energies*, 11 (11), 2018, 3165. doi: 10.3390/en11113165.

[25] Qian, L., Wang, S., & Savage, P.E. "Hydrothermal liquefaction of sewage sludge under isothermal and fast conditions". Bioresource Technology, 232, 2017, 27–34. doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.017.

[26] Ocampo, E., Beltrán, V.V., Gómez, E.A., Ríos, L.A., & Ocampo, D. "Hydrothermal liquefaction process: Review and trends". Current Research in Green Sustainable Chemestry, 7, 2023, 100382. doi: 10.1016/j.crgsc.2023.100382.

[27] Akhtar, J., Kuang, S.K., & Amin, N.A.S. "Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water". Renewable Energy, 35 (6), 2010, 1220–1227. doi: 10.1016/j.renene.2009.10.003.

[28] Déniel, M., Haarlemmer, G., Roubaud, A., Weiss-Hortala, E., & Fages, J. "Optimisation of bio-oil production by hydrothermal liquefaction of agro-industrial residues: Blackcurrant pomace (*Ribes nigrum L.*) as an example". Biomass and Bioenergy, 95, 2016, 273–285. doi: 10.1016/j.biombioe.2016.10.012.

[29] Xu, C., & Lancaster, J. "Conversion of secondary pulp/paper sludge powder to liquid oil products for energy recovery by direct liquefaction in hot-compressed water". Water Research, 42(6–7), 2008, 1571–1582. doi: 10.1016/j.watres.2007.11.007.

[30] Ross, A.B., Biller, P., Kubacki, M.L., Li H., Lea-Langton, A., & Jones, J.M. "Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids". Fuel, 89(9), 2010, 2234–2243. doi: 10.1016/j.fuel.2010.01.025.

[31] Liu, Z., Li, H., Zeng, J., Liu, M., Zhang, Y., & Liu, Z. "Influence of Fe/HZSM-5 catalyst on elemental distribution and product properties during hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp." Algal Research, 35, 2018, 1–9. doi: 10.1016/j.algal.2018.08.011.

[32] Ramirez, J.A., Brown, R.J., & Rainey, T.J. "A review of hydrothermal liquefaction bio-crude properties and prospects for upgrading to transportation fuels". Energies, 8(7), 2015, 6765–6794. doi: 10.3390/en8076765.

[33] Azizi, K., Keshavarz Moraveji, M., & Abedini Najafabadi, H. "A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82(3), 2018, 3046–3059. doi: 10.1016/j.rser.2017.10.033.

[34] Makarfi Isa, Y., & Ganda, E.T. "Bio-oil as a potential source of petroleum range fuels". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81(1), 2018, 69–75. doi: 10.1016/J.RSER.2017.07.036.

[35] Carpio, R. B., Zhang, Y., Kuo, C.T., Chen, W.T., Schideman, L.C., & de Leon, R. "Effects of reaction temperature and reaction time on the hydrothermal liquefaction of demineralized wastewater algal biomass". Bioresource Technology Reports, 14, 2021, 100679. doi: 10.1016/j.biteb.2021.100679.

[36] Nava-Bravo, I., Velasquez-Orta, S.B., Monje-Ramírez, I., Güereca, L.P., Harvey, A.P., Cuevas-García, R., Yáñez-Noguez, I., & Orta-Ledesma, M.T. "Catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae cultivated in wastewater: Influence of ozone-air flotation on products, energy balance and carbon footprint". Energy Conversion and Management, 249, 2021, 114806. doi: 10.1016/j.enconman.2021.114806.

[37] Liakos, D., Chrysikou, L.P., Triantafyllidis, K., & Bezergianni, S. "Hydrothermal liquefaction of catering wastes towards biofuel intermediates," Biomass Conversion and Biorefinery, 2024. doi: 10.1007/s13399-024-05733-9.

[38] Khosravi, A., Zheng, H., Liu, Q., Hashemi, M., Tang, Y., & Xing, B. "Production and characterization of hydrochars and their application in soil improvement and environmental remediation". Chemical Engineering Journal, 430(4), 2022, 133142. doi: 10.1016/j.cej.2021.133142.

[39] Baxter, L.L., Miles, T.R., Miles, Jr, T.R., Jenkins, B.M., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R.W., & Oden, L.L. "The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: Field and laboratory experiences". Fuel Processing Technology, 54(1–3), 1998, 47–78. doi: 10.1016/S0378-3820(97)00060-X.

[40] Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., Jiang, S., Li H., & Huang, H. "An overview on engineering the surface area and porosity of biochar". Science of The Total Environment, 763, 2021, 144204. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144204.

[41] Rodriguez-narvaez, O.M., Nadarajah, K., Suarez-toriello, V.A., Bandala, E.R, & Goonetilleke A. "Engineered hydrochar production methodologies , key factors influencing agriculture wastewater treatment , and life cycle analysis : A critical review". Journal of Water Process Engineering. 56, 2023, 104483. doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104483.

[42] Meegalla, R.C., & Daful A.G. "Hydrothermal conversion of lignocellulosic biomass to hydrochar: Production, characterization, and applications". From Biomass to Biobased Products, 7, 2023, 0–28. https://doi.org/10.5772/intechopen.112591

[43] Liu, Z., & Zhang, F.S. "Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass". Journal of Hazardous Materials, 167(1–3), 2009, 933–939. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.085.

[44] Arun, J., Varshini, P., Prithvinath, P.K., Priyadarshini, V., & Gopinath, K.P. "Enrichment of bio-oil after hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae *C. vulgaris* grown in wastewater: Bio-char and post HTL wastewater utilization studies". Bioresource Technology, 261, 2018,182–187. doi:

10.1016/j.biortech.2018.04.029.

[45] Leng, L.-j., Yuan, X.-z., Huang, H.-j., Wang, H., Wu, Z.-b., Fu, L.-h., Peng, X., Chen, X.-h., & Zeng, G.-m. "Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge". Fuel Processing and Technology, 129, 2015, 8–14. doi: 10.1016/j.fuproc.2014.08.016.

[46] Shanmugam, S.R., Adhikari, S., Nam, H., & Kar Sajib, S. "Effect of bio-char on methane generation from glucose and aqueous phase of algae liquefaction using mixed anaerobic cultures". Biomass and Bioenergy, 108, 2018, 479–486. doi: 10.1016/j.biombioe.2017.10.034.

[47] Klüpfel, L., Keiluweit, M., Kleber, M., & Sander, M. "Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar)". Environmental Science and Technology, 48(10), 2014, 5601–5611. doi: 10.1021/es500906d.

[48] Wu, P., Ata-Ul-Karim, S.T., Singh, B.P., Wang, H., Wu, T., Liu, C., Fang, G., Zhou, D., Wang, Y., & Chen, W. "A scientometric review of biochar research in the past 20 years (1998–2018)". Biochar, 1, 2019, 23–43. doi: 10.1007/s42773-019-00002-9.

[49] Gollakota, A.R.K., Kishore, N., & Gu, S. "A review on hydrothermal liquefaction of biomass". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81 (part 1), 2018, 1378–1392. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.178.

[50] Fortier, M.O.P., Roberts, G.W., Stagg-Williams, S.M., & Sturm, B.S.M. "Life cycle assessment of bio-jet fuel from hydrothermal liquefaction of microalgae". Applied Energy, 122, 2014, 73–82. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.01.077.

[51] Xu, D., Lin, G., Liu, L., Wang, Y., Jing, Z., & Wang, S. "Comprehensive evaluation on product characteristics of fast hydrothermal liquefaction of sewage sludge at different temperatures". Energy, 159, 2018, 686–695. doi: 10.1016/j.energy.2018.06.191.

[52] Liu Q., Xu, R., Yan, C., Han, L., Lei, H., Ruan, R., & Zhang, X. "Fast hydrothermal co-liquefaction of corn stover and cow manure for biocrude and hydrochar production". Bioresource Technology. 340, 2021, 125630. doi: 10.1016/j.biortech.2021.125630.

[53] Usman, M., Cheng, S., Boonyubol, S., & Cross, J.S. "From biomass to biocrude: Innovations in hydrothermal liquefaction and upgrading". Energy Conversion and Managment, 302, 2024, 118093. doi: 10.1016/j.enconman.2024.118093.

[54] Collard, F.-X., Wijeyekoon, S., & Bennett, P. "Commercial status of direct thermochemical liquefaction technologies". *IEA Bioenergy Task 34*, 2023, https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2023/07/WP3.3-DTL-Final.pdf. Online consultado: 2 de septiembre del 2024.

[55] Gobierno de la CDMX. "Planta de Carbonización Hidrotermal - Gobierno CDMX". 2022. https://gobierno.cdmx.gob.mx/noticias/planta-de-carbonizacion-hidrotermal/. Consultado: 4 septiembre del 2024.

[56] Hernández, C., Escamilla-Alvarado, C., Sánchez, A., Alarcón, E., Ziarelli, F., Musule, R. & Valdez-Vazquez, I.

"Wheat straw, corn stover, sugarcane, and agave biomasses: chemical properties, availability, and cellulosic-bioethanol production potential in Mexico". Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 13(5), 2019,1143–1159. https://doi.org/10.1002/bbb.2017

[57] Das, S., Mathanker, A., Pudasainee, D., Khan, M., Kumar, A., & Gupta, R. "Synergistic effect of water and co-solvents on the hydrothermal liquefaction of agricultural biomass to produce heavy oil". International Journal of Energy for a Clean Environment, 23(4), 2022, 31–45. doi: DOI:10.1615/InterJEnerCleanEnv.2022040354.

[58] Carpio, R.B., Avendaño, C.I.L., Basbas, C.A., Habulan, A.A., Guerrero, G.A.M., Maguyon-Detrás, M.C., Bambase Jr., M.E. "Assessing the effect of K_2CO_3 and aqueous phase recycling on hydrothermal liquefaction of corn stover". Bioresource Technology and Reports, 18, 2022, 101093. doi: 10.1016/j.biteb.2022.101093.

[59] Sandouqa, A., & Al-Hamamre, Z. "Energy analysis of biodiesel production from jojoba seed oil". Renewable Energy, 130, 2019, 831–842. doi: 10.1016/j.renene.2018.07.015.

[60] Effendi, A., Gerhauser, H., & Bridgwater, A.V. "Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12(8), 2008, 2092–2116. doi: 10.1016/j.rser.2007.04.008.

[61] Meng, L., Zhu, X., & Hensen, E.J.M. "Stable Fe/ZSM-5 nanosheet zeolite catalysts for the oxidation of benzene to phenol". American Chemical Society Catalysis, 7(4), 2017, 2709–2719. doi: 10.1021/acscatal.6b03512.

[62] Murwanashyaka, J.N., Pakdel, H., & Roy, C. "Seperation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil". Separation and Purification Technology, 24(1–2), 2001, 155–165. doi: 10.1016/S1383-5866(00)00225-2.

[63] Escamilla-Alvarado, C., Poggi-Varaldo, H.M., & Ponce-Noyola, M.T. "Bioenergy and bioproducts from municipal organic waste as alternative to landfilling: a comparative life cycle assessment with prospective application to Mexico". Environmental Science and Pollution Research. 24(33), 2017, 25602–25617. doi: 10.1007/s11356-016-6939-z.

[64] López-Hernández, B.N., Escamilla-Alvarado, C., Paredes, M.G., Albalate-Ramírez, A., Rodríguez-Valderrama, S., Magnin, J.-P., & Rivas-García, P. "Environmental impact assessment of biohydrogen production from orange peel waste by lab-scale dark and ohotofermentation processes". Revista Internacional de Contaminacion Ambiental, 40, 2024, 27–40. doi: 10.20937/RICA.55063.