

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA ENERGÉTICA DE UN PROCESO CONTINUO DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS AGROFORESTALES MEDIANTE CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA

ENERGY EFFICIENCY EVALUATION OF A CONTINUOUS TREATMENT OF AGROFORESTRY WASTE BIOMASS BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION

Fidel Vallejo^{1,2,*}

<https://orcid.org/0000-0001-5835-298X>

Luis A. Díaz-Robles^{1,2}

<https://orcid.org/0000-0002-6098-7746>

*Pablo González*¹

*Jorge Poblete*¹

RESUMEN

Dentro de los procesos disponibles para tratar biomásas residuales, se destaca la conversión térmica en medio acuoso a condiciones subcríticas, conocida como carbonización hidrotérmica, que permite obtener un sólido con mayor poder calorífico que la biomasa original y con propiedades hidrofóbicas. Este trabajo presenta el modelado y simulación de un proceso continuo de tratamiento de 2 biomásas residuales, el aserrín de *Pinus radiata* proveniente de la industria maderera y el afrecho de raps (*Brassica napus*) del sector industrial mediante carbonización hidrotérmica. Se considera desde la mezcla de las materias primas con agua antes del ingreso al reactor hasta la obtención del pellet final. Todas las operaciones unitarias fueron modeladas con ecuaciones fenomenológicas, excepto el poder calorífico y el rendimiento másico de la reacción que se estimaron mediante Regresión Lineal Múltiple, utilizando como variables explicativas el índice de polaridad, el índice de reactividad, el factor de severidad y la razón biomasa/agua. El mejor modelo tuvo un coeficiente de determinación ajustado (R^2_a) de 0,90. Finalmente, el proceso presentó un rendimiento energético superior al 72 % para el aserrín y al 77 % para raps, de lo cual se puede concluir que la carbonización hidrotérmica debe ser considerada como una alternativa para valorizar biomasa del sector agroforestal a gran escala.

Palabras clave: Biomasa agroforestal, carbonización hidrotérmica, eficiencia energética, economía circular.

ABSTRACT

Among the processes available to treat waste biomass, the thermal conversion with water in subcritical conditions, called Hydrothermal Carbonization, is being studied in deep the last years. Hydrothermal Carbonization needs lower temperatures than other thermal processes, and a solid with high energy density and hydrophobic properties are obtained. This work presents the modeling and simulation of continuous operation of the Hydrothermal Carbonization process for two residual biomasses: *Pinus radiata* sawdust from the wood industry and rapeseeds (*Brassica napus*) as industrial waste. The analysis was performed evaluating the whole

¹Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Ingeniería Química, Santiago, Chile.

²Programa Centro de Valorización de Residuos y Economía Circular, Santiago, Chile.

*Corresponding author: fidel.vallejo@usach.cl

Received: 03.10.2019 Accepted: 15.11.2020

process, from mixing the raw biomass with water and the reaction until obtaining the final pellet. All unit operations were modeled with phenomenological equations. The Higher Heating Value and the Mass Yield of the reaction were estimated by Multiple Linear Regression equations, using as an explanatory variable the Polarity Index, the Reactivity Index, the Severity Factor, and the Biomass: Water Ratio. The best model had an adjusted determination coefficient (R^2_a) of 0,90. Finally, the process presented an energy efficiency greater than 72% for sawdust and 77 % for rapeseed. Therefore, Hydrothermal Carbonization must be considered as an alternative to valorize agroforestry waste biomass to an industrial scale.

Keywords: Agroforestry biomass, hydrothermal carbonization, energy efficiency, circular economy.

INTRODUCCIÓN

El consumo energético mundial se incrementa de forma sostenida, generando mayor interés en la inversión de fuentes renovables debido a su abundancia y disponibilidad para la generación de bioenergía (Bonnechi *et al.* 2017). Considerando el actual consumo de combustibles fósiles, se estima que para la mitad de este siglo las reservas disponibles estarán próximas a agotarse, lo cual genera la posibilidad de que energías limpias y renovables entren en el escenario como actores principales (McKendry 2002a, McKendry 2002b). En el caso de Chile, la matriz energética actual está basada en fuentes no renovables (~70 %), y un 22 % adicional corresponde a la combustión de leña (Genco y Genco 2019). Sin embargo, el país no cuenta con reservas de gas, petróleo y carbón, y produce solo el 36 % de la energía que se consume, lo cual implica que la balanza entre exportación e importación se encuentra inclinada hacia esta última (Simsek *et al.* 2019). Por tal motivo, es importante considerar la utilización de la biomasa residual que tiene una disponibilidad estimada para el año 2021 de 22,4 millones de m³ (Soto y Núñez 2008). Dentro de las tecnologías que se han estudiado para la valorización energética de la biomasa residual (Kruse y Dahmen 2017) se encuentra el proceso de conversión termoquímica en agua subcrítica, denominado Carbonización Hidrotérmica (HTC), que permite la densificación energética de la biomasa cruda (Román *et al.* 2018). Dentro de las principales ventajas de este método, se destaca la temperatura de reacción relativamente baja que se requiere comparada con otras técnicas de conversión de biomasa y su capacidad para trabajar con residuos que presentan alto contenido de humedad (Vallejo *et al.* 2019).

Estudios previos han demostrado que el sólido generado por el proceso de HTC, denominado hydrochar, tiene mayor contenido de carbono comparada con la biomasa sin tratar, y por ende, su poder calorífico se incrementa (Basso *et al.* 2018). Además, el hydrochar ha presentado propiedades hidrofóbicas (Heidari *et al.* 2019) y bajo contenido de cenizas (Smith *et al.* 2016). El hydrochar se utiliza como biocombustible en calderas y estufas (Shirai *et al.* 2015), como precursor de carbón activado (Zhang *et al.* 2018), catalizadores (Safari *et al.* 2018), supercapacitores, entre otros usos (Jain *et al.* 2016, Zhang *et al.* 2019).

El siguiente desafío para esta tecnología es demostrar que es una alternativa viable a gran escala para la valorización de residuos agroforestales, considerando la eficiencia energética que se puede alcanzar mediante una operación en continuo (Libra *et al.* 2011, Hoekman *et al.* 2014, Lucian y Fiori 2017).

Investigaciones recientes han demostrado la influencia de las condiciones de operación del proceso, de las fracciones macromoleculares (i. e. celulosa, hemicelulosa, lignina) y composición elemental de la biomasa en el rendimiento másico y energético del producto final (Vallejo *et al.* 2020a), validando los modelos obtenidos mediante el análisis de biomásas chilenas, en particular el aserrín de *Pinus radiata* y el afrecho de raps (*Brassica napus*) (Vallejo *et al.* 2020b).

En una investigación anterior sobre biomásas chilenas reportadas por Vallejo *et al.* 2019, se determinó que ambas biomásas presentaban características sobresalientes entre los residuos analizados debido a su alto poder calorífico inicial y bajo contenido de cenizas. Por lo tanto, en este trabajo se evalúa el rendimiento térmico y energético de una planta piloto para tratar aserrín de pino radiata y afrecho de raps en tres condiciones de tiempo (0,5 h, 1 h y 3 h) y de temperatura (190 °C, 220 °C y 250 °C).

METODOLOGIA

Diagrama de flujo del proceso

El proceso de obtención de pellets a partir de biomasa residual se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 1 (Lucian y Fiori 2017). Las corrientes de biomasa (B) y agua (W) que ingresan a un mezclador deben asegurar la relación requerida de biomasa: agua en el reactor HTC. Para garantizar la presión y la temperatura de trabajo, la corriente de salida del mezclador (M) se debe pasar por un sistema de bombeo y de calentamiento, M_P y M_P_H, respectivamente. El reactor genera una salida gaseosa (GR) durante su operación (5 % al 8 % de la alimentación) (Oliveira *et al.* 2013). La salida del reactor que contiene la mezcla resultante en fase líquida y sólida (corriente T1) va hacia un sistema de expansión y enfriamiento conformado de 2 tanques de evaporación en serie. El ingreso al tanque flash 1 (Ta_1) se encuentra en las mismas condiciones de operación del reactor, y en este primer tanque se genera una caída de 50 °C mediante un control de la presión. Con la finalidad de mantener una caída de presión uniforme hacia el decantador, en el segundo tanque (Ta_2) la presión final se ajustó a 0,15 MPa (Towler y Sinnott 2013). La corriente de salida (T2) va a un decantador. El líquido recuperado (Rec_Liq) se recircula al mezclador, mientras que el sólido que se recupera de este proceso (HC_W) se supone con un 40 % de humedad, y va al secador de aire, para finalmente ir al proceso de pelletizado con un 8 % de humedad final (Stemann *et al.* 2013a, Stemann *et al.* 2013b). El sistema propuesto incorpora 2 intercambiadores de calor de tubos y coraza (HE 1 y HE 2) para la recuperación de las corrientes de vapor producidas en los tanques flash (V1 y V2). La cantidad de agua fría que se debe adicionar al sistema (PW) pasa un doble sistema de recuperación de calor mediante las corrientes de vapor provenientes de los tanques de vaporización, generando un flujo de agua con mayor temperatura (W1) a la salida del intercambiador HE 2 y la de ingreso al mezclador (W). Finalmente, las salidas de los intercambiadores de calor (V1_O y V2_O) deben ser controladas para garantizar el correcto funcionamiento de este conjunto de intercambiadores de calor.

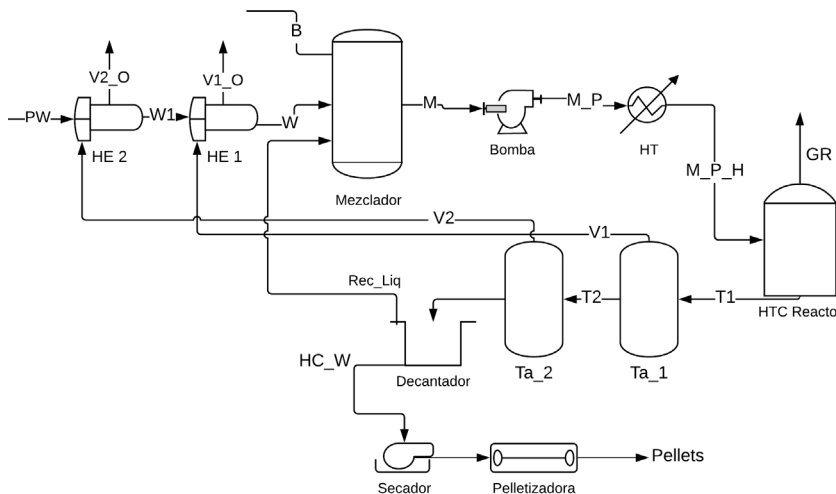


Figura 1: Diagrama de flujo del proceso.

La descripción detallada de cada operación unitaria del proceso, así como las principales suposiciones y ecuaciones se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Consideraciones para las operaciones unitarias del proceso.

Op. unitaria	Equipo	Consideraciones y suposiciones
Mezclador	Mixer	La temperatura de operación del tanque es la de alimentación de agua (W). El nivel del tanque se regula de forma automática mediante el ingreso de agua fresca (PW)
Presurización	Pump	Bomba recíproca con una eficiencia del 50 %. Presión de salida se ajusta 0,5 MPa por encima de la presión de vapor, determinada mediante Antoine. Además, se considera que la caída de presión que sufre al pasar por el calentador es de 0,3 MPa (Lucian y Fiori 2017), como se indica en la Ecuación 1. $P_s = P^{sat} + P_g + \Delta P_H \quad (1)$
Transferencia de calor	HT HE 1 HE 2	Calentamiento con aceite térmico, calentamiento sensible hasta condición de operación y entrada al reactor. Intercambiadores en serie que aprovechan el vapor producido en los tanques flash para calentar el agua cruda de ingreso.
Reacción	Reactor HTC	Los detalles de cálculo del rendimiento másico y poder calorífico del hydrochar se explican más adelante.
Evaporación súbita	Tanques Ta_1 y Ta_2	En el primer tanque (Ta_1) se considera una caída de temperatura de 30 °C y una fracción de evaporación de 0,3. Como compuestos representativos de los subproductos orgánicos de reacción se escoge al fenol y al furfural. La presión del tanque, y la composición de las corrientes de salida se realiza mediante iteraciones considerando un equilibrio líquido-vapor que sigue la ley de Raoult, y con un comportamiento de mezcla ideal. El segundo tanque (Ta_2) asegura que la presión disminuya a 0,15 MPa antes de pasar al proceso de decantación. Las consideraciones son las mismas que para Ta_1.
Separación sólido-líquido	Decantador	El hydrochar es un sólido hidrofóbico, lo cual facilita su separación mediante un decantador. Se asume que el sólido que sale hacia el secador tiene un 40 % de humedad.
Secado	Secador	El secado se hace mediante un soplador que ingresa aire a 150 °C con 50 % HR. El sólido para pelletizado tiene una humedad final del 8 %.
Pelletizado	Pelletizadora	Pelletizadora que opera en el rango de 0,5 t/h a 1 t/h, con una humedad de sólido de hasta el 12 % consume alrededor de 50 kWh/t

Análisis matemático de la reacción HTC

El análisis del proceso de reacción HTC incluyó la estimación del poder calorífico y del rendimiento másico del hydrochar en distintas condiciones de tiempo y temperatura. Debido a la complejidad de un proceso que, según estudios recientes (Krylova y Zaitchenko 2018, Wang *et al.* 2018), involucra más de 60 reacciones simultáneas se optó por un enfoque de regresión lineal para obtener una ecuación que relacione la composición de la biomasa con los parámetros de operación (Vallejo *et al.* 2020a). Como parte de las variables explicativas en el modelo se utilizaron los índices de polaridad (IP) y de reactividad (IR). Ambos factores permiten representar de forma adimensional la relación másica entre los componentes constituyentes de la biomasa sin tratar. El IR fue propuesto por Lynam *et al.* (2015), e indica la proporción entre los macrocomponentes de la biomasa que son fácilmente removidos durante la reacción (reactivos) frente a los componentes que permanecen inertes (no reactivos) (Lynam *et al.* 2015, Reza *et al.* 2013, Vallejo *et al.* 2019). La fórmula para su determinación se indica en la Ecuación 2, donde, H, S, L y A representan el contenido de hemicelulosa, extraíbles acuosos, lignina y cenizas en la biomasa cruda o sin tratar, lo que se denota con el subíndice 0.

$$IR = \frac{\text{Componentes reactivos}}{\text{Componentes inertes}} = \frac{H_0 + S_0}{L_0 + A_0} \quad (2)$$

Por otra parte, el IP se ha estudiado para distintos compuestos orgánicos (e. g. hemicelulosa, glucosa) a partir de la investigación de Rutherford *et al.* (1992) y utilizado en modelos matemáticos para HTC por Li *et al.* (2018) y Vallejo *et al.* (2020a). Este índice permite conocer la disponibilidad que tiene la biomasa para ser solubilizada por el medio acuoso en condiciones subcríticas (Vallejo *et al.* 2020a). La Ecuación 3 permite la determinación de IP, donde, O, N, S y C indican el contenido en peso de oxígeno, nitrógeno, azufre y carbono en la biomasa cruda. Si bien los estudios realizados por (Li *et al.* 2015, Li *et al.* 2018) no consideran el azufre,

el estudio original de Rutherford *et al.* (1992), indica que el azufre se omite de la fórmula únicamente por su bajo contenido promedio en las muestras orgánicas que se estudiaron. Por tal motivo, en este trabajo se tomará en cuenta el contenido de azufre como constituyente de los grupos polares.

$$IP = \frac{\text{Grupos polares}}{\text{Grupos no polares}} = \frac{O + N + S}{C} \quad (3)$$

El factor de severidad (R_0) fue obtenido a partir de relaciones descritas en Belkacemi *et al.* (1991) y Leger *et al.* (1987). En la Ecuación 4, t es el tiempo, T y T_{ref} son las temperaturas de trabajo y de referencia, respectivamente y ω es la constante de biomasa orgánicas (Basso *et al.* 2018).

$$R_0 = t * \exp\left(\frac{T - T_{ref}}{\omega}\right) \quad (4)$$

Se aplicaron ecuaciones de RLM a un conjunto de 500 corridas experimentales, donde el 70 % se utilizó como datos de entrenamiento y el otro 30 % como conjunto de validación. Las variables explicativas se seleccionaron mediante un análisis estadístico y el mejor modelo se determinó considerando el valor del R^2 ajustado. La Tabla 2 indica las variables explicativas seleccionadas por el modelo y rango de aplicación. Los valores entre paréntesis indican el intervalo donde se encuentran el 95 % de los datos (Vallejo *et al.* 2020a). Las relaciones para predecir los valores de MY y HHV presentaron R^2_a mayores a 0,87.

Tabla 2: Ecuaciones y variables explicativas del modelo de regresión lineal.

Variable	Símbolo	Rango	Unidad
Relación molar H/C (Van Krevelen)	H/C	0,92 – 2,18 (1,3 – 2,08)	-----
Índice de polaridad	IP	0,41 – 2,19 (0,66 – 1,79)	-----
Índice de reactividad	IR	0,00 – 5,56 (0,35 – 3,98)	-----
Tiempo	t	0,0 – 44 (0,1 – 17)	h
Temperatura	T	120 – 375 (180 – 276)	°C
Severidad	log Ro	2,34 – 9,57 (3,64 – 7,43)	-----
Poder calorífico de biomasa cruda	HHVo	13,6 – 26,1 (13,8 – 23,6)	MJ/kg
Biomasa:agua	B/W	0,01 – 0,5 (0,01 – 0,3)	-----
Rendimiento másico	MY	28,2 – 94,0 (35,8 – 84,4)	%
Poder calorífico hydrochar	HHV	13,6 – 36,6 (17,4 – 32,3)	MJ/kg
$MY = 150,86 - 13,256 * H/C - 13,643 * IP - 10,107 * \log Ro - 2,6372 * IR,$ $R^2_{aj}=0,87$			
$HHV = -17,009 + 0,890 * HHVo + 8,819 * H/C - 3,0155 * IP + 2,519 * \log Ro + 0,2381 * IR,$ $R^2_{aj}=0,90$			

RESULTADOS Y DISCUSION

La caracterización del aserrín de pino y el afrecho de raps se indican en la Tabla 3. El raps presenta un poder calorífico superior y una densidad mayor que el aserrín, lo que significa que posee mayor densidad energética inicial. La diferencia de humedad entre las biomasa es un claro ejemplo de la ventaja competitiva del HTC al ser capaz de tratar biomasa heterogéneas “*as received*” sin pasar por un proceso de secado como en otras tecnologías como incineración (Saqib *et al.* 2019), gasificación (Tekin *et al.* 2014), pirólisis (Liu *et al.* 2017) y torrefacción (Yan *et al.* 2017). En el caso del aserrín su alta humedad se explica debido a que fue recolectado de aserraderos ubicados en el sur de Chile, zona con alta humedad. El afrecho de raps es un subproducto alimenticio, por lo cual es previamente prensado, lo cual aumenta su densidad y disminuye la humedad residual.

El índice de reactividad mayor en el caso del afrecho de raps indica que, a igual condiciones de operación, i. e., tiempo y temperatura, se espera un poder calorífico mayor y un rendimiento másico inferior, ambas variables importantes para determinar su rendimiento energético. Los valores de rendimiento másico y poder calorífico se estimaron con las ecuaciones indicadas en la Tabla 2, y se muestran en la Figure 2. El aumento en tiempo y temperatura generan una disminución del sólido recuperado y un aumento del poder calorífico. El compromiso entre estas tendencias contrapuestas genera la condición óptima de desempeño del proceso a nivel batch. En una simulación de la operación en continuo también se debe considerar los gastos energéticos calculados mediante balances en cada operación unitaria. La simulación de la planta piloto se realizó mediante un código VBA en Excel, con las consideraciones detalladas en la Tabla 2 y se evaluó la eficiencia neta con la Ecuación 5 (Lucian y Fiori 2017). En esta ecuación, todas las variables están expresadas en kWh.

$$E_{fnet} = \frac{\text{Energía HHV hydrochar}}{\text{Energía biomasa} + \text{Energía t-e}} \quad (5)$$

Energía t-e constituye todo el gasto de energía en la planta, el calentamiento de la corriente de ingreso representa más del 80 % de este total, lo cual concuerda con anteriores estudios (Hoekman *et al.* 2014, Lucian y Fiori 2017, Stemann *et al.* 2013a).

Tabla 3: Propiedades físicas de biomosas de estudio.

Biomasa	Densidad (kg/m ³)	HHV (MJ/kg)	Humedad (%)	IR	IP
Aserrín	769,7	19,28	57,9	0,92	0,92
Raps	1236,2	21,36	7,14	1,10	0,73

La Figura 2 indica que la producción de pellets varió entre 50 kg/h y 1600 kg/h y el consumo energético de la planta (componente eléctrico y térmico) fue de entre 2 kWh/kg y 4,5 kWh/kg de hydrochar. Para tiempos de reacción mayores a 1 h se produce una disminución significativa de productividad. En estas regiones de operación, el aumento del HHV no compensó la disminución del MY. Investigaciones de Stemann y Ziegler (2011) indicaron que los costos energéticos pueden disminuir si se considera la recirculación como se propone en este estudio. En efecto, los resultados obtenidos para el consumo específico de energía en el procesamiento del aserrín y el raps son similares a plantas pilotos que evaluaron cuescos de palma, con un valor reportado de 2,1 kWh/kg de biomasa inicial (Stemann *et al.* 2013a). Esto indica que la optimización del proceso puede alcanzarse mediante el estudio de las condiciones utilizadas en el reactor HTC, como fue señalado en estudios recientes (Vallejo *et al.* 2020a).

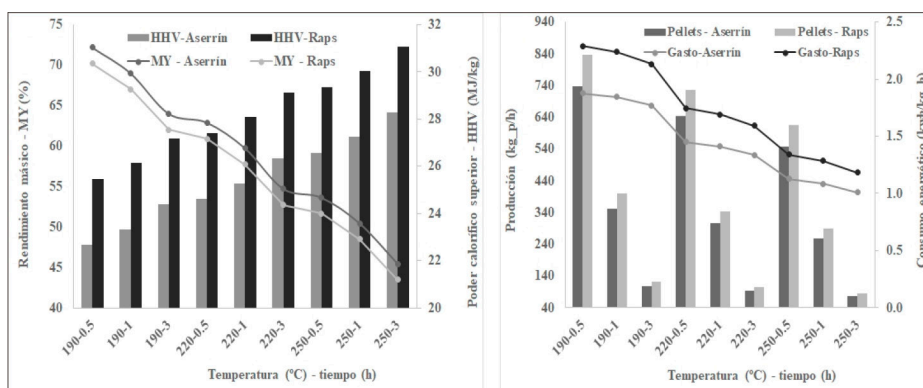


Figura 2: Rendimiento másico y poder calorífico del hydrochar. Consumo de energía y producción de pellets.

La Figura 3 indica que la eficiencia del aserrín y del raps fluctuó entre el 41,9 % y 43,2 % para 250 °C y 3 h, y alcanzó los 61,5 % y 64,6 % a 190 °C y 0,5 h, respectivamente. La mejor eficiencia del raps se explica debido a su menor humedad, mayor poder calorífico inicial y mayor densidad inicial. Estos valores fueron cercanos a los reportados para álamo (Stemann y Ziegler 2011) y para cuesco de palma (Stemann *et al.* 2013b). Se puede considerar al HTC como una alternativa viable para la revalorización de biomásas residuales agrícolas y forestales en biocombustible, ya que el aumento en el poder calorífico obtenido fue mayor al 50 %, y las eficiencias de la planta indica que entre 190 °C y 220 °C con 0,5 h a 1 h de tiempo de residencia pueden obtenerse eficiencias superiores al 55 %.

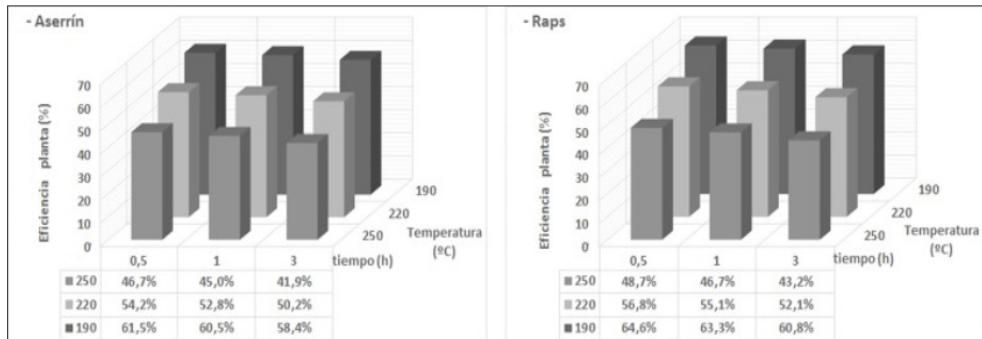


Figura 3: Eficiencia de la planta HTC para aserrín y afrecho de raps.

CONCLUSIONES

La estimación del rendimiento másico y del poder calorífico se realizó mediante RLM obteniéndose ecuaciones que describen de forma razonable la tendencia observada en diversos estudios experimentales. El R^2 ajustado para estas ecuaciones fue de 0,89 en promedio. Las variables estadísticas que influyeron de forma significativa ($\alpha = 0,95$) fueron el IP, IR, H/C, Ro y HHVo.

Un análisis simplificado de una planta piloto de HTC para aserrín y raps fue realizado, obteniendo como resultados un rendimiento energético superior al 62 % y 65 %, producción de 1200 kg/h y 1600 kg/h de hydrochar y un gasto energético de hasta 4,5 kWh/kg y 3,5 kWh/kg, respectivamente. Se puede concluir que el HTC es una alternativa viable para la valorización de residuos orgánicos de alta humedad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Proyecto BMBF-Conicyt 150067 y al Proyecto FONDEF ID18110182.

REFERENCIAS

Basso, D.; Weiss-Hortala, E.; Patuzzi, F.; Baratieri, M.; Fiori, L. 2018. In Deep Analysis on the Behavior of Grape Marc Constituents during Hydrothermal Carbonization. *Energies* 11(6): 1379-1397. <https://doi.org/10.3390/en11061379>

Bonechi, C.; Consumi, M.; Donati, A.; Leone, G.; Magnani, A.; Tamasi, G.; Rossi, C. 2017. Biomass: An Overview. In *Bioenergy Systems for the Future: Prospects for Biofuels and Biohydrogen*. Woodhead Publishing: Duxford, United Kingdom. 3-42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101031-0.00001-6>

Belkacemi, K.; Abatzoglou, N.; Overend, R.P.; Chornet, E. 1991. Phenomenological Kinetics of Com-

plex Systems: Mechanistic Considerations in the Solubilization of Hemicelluloses following Aqueous/Steam Treatments. *Ind Eng Chem Res* 30(17): 2416-2425. <https://doi.org/10.1021/ie00059a009>

Genco, F.; Genco, G. 2019. Selection of Energy Matrix Sources in Chile Using a Fuzzy Logic Decision Approach. *Energy Syst*: 1-19. <https://doi.org/10.1007/s12667-019-00340-4>

Heidari, M.; Dutta, A.; Acharya, B.; Mahmud, S. 2019. A Review of the Current Knowledge and Challenges of Hydrothermal Carbonization for Biomass Conversion. *J Energy Inst* 92(6): 1779-1799. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.12.003>

Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robbins, C.; Purcell, R.; Zielinska, B.; Felix, L.; Irvin, J. 2014. Process Development Unit (PDU) for Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. *Waste and Biomass Valorization* 5(4): 669-678. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9277-0>

Jain, A.; Balasubramanian, R.; Srinivasan, M.P. 2016. Hydrothermal Conversion of Biomass Waste to Activated Carbon with High Porosity: A Review. *Chem Eng J* 283: 789-805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>

Kruse, A.; Dahmen, N. 2017. Hydrothermal Biomass Conversion: Quo Vadis? *The Journal of Supercritical Fluids* 134: 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.035>

Krylova, A.Y.; Zaitchenko, V.M. 2018. Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Review. *Solid Fuel Chemistry* 52(2): 91-103. <https://doi.org/10.3103/S0361521918020076>

Liu, Y.; Yao, S.; Wang, Y.; Lu, H.; Brar, S.; Yang, S. 2017. Bio- and Hydrochars from Rice Straw and Pig Manure: Inter-Comparison. *Bioresour Technol* 235: 332-337. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.103>

Leger, S.; Chornet, E.; Overend, R.P. 1987. Characterization and quantification of changes occurring in the low-severity dewatering of peat. *Int J Coal Geol* 8(1-2): 135-146. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(87\)90028-0](https://doi.org/10.1016/0166-5162(87)90028-0)

Li, L.; Flora, J.R.V.; Caicedo, J.M.; Berge, N.D. 2015. Investigating the role of feedstock properties and process conditions on products formed during the hydrothermal carbonization of organics using regression techniques. *Bioresour Technol* 187: 263-274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.054>

Li, L.; Wang, Y.; Xu, J.; Flora, J.R.V.; Hoque, S.; Berge, N.D. 2018. Quantifying the sensitivity of feedstock properties and process conditions on hydrochar yield, carbon content, and energy content. *Bioresour Technol* 262: 284-293. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.066>

Libra, J.A.; Ro, K.S.; Kammann, C.; Funke, A.; Berge, N.D.; Neubauer, Y.; Titirici, M.M.; Fühner, C.; Bens, O.; Kern, J.; Emmerich, K.H. 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2(1): 71-106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>

Lucian, M.; Fiori, L. 2017. Hydrothermal carbonization of waste biomass: Process design, modeling, energy efficiency and cost analysis. *Energies* 10(2): 211-227. <https://doi.org/10.3390/en10020211>

Lynam, J.G.; Toufiq Reza, M.; Yan, W.; Vásquez, V.R.; Coronella, C.J. 2015. Hydrothermal carbonization of various lignocellulosic biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery* 5: 173-181. <https://doi.org/10.1007/s13399-014-0137-3>

McKendry, P. 2002a. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour Technol* 83(1): 37-46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)

McKendry, P. 2002b. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresour Technol* 83(1): 47-54. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5)

Oliveira, I.; Blöhse, D.; Ramke, H.G. 2013. Hydrothermal Carbonization of Agricultural Residues. *Bioresour Technol* 142: 138-146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.125>

Reza, M.T.; Yan, W.; Uddin, M.H.; Lynam, J.G.; Hoekman, S.K.; Coronella, C.J.; Vásquez, V.R.

2013. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresour Technol* 139: 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.028>

Román, S.; Libra, J.; Berge, N.; Sabio, E.; Ro, K.; Li, L.; Ledesma, B.; Álvarez, A.; Bae, S. 2018. Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review. *Energies* 11(1): 216-243. <https://doi.org/10.3390/en11010216>

Rutherford, D.W.; Chiou, C.T.; Kille, D.E. 1992. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ Sci Technol* 26(2): 336-340. <https://doi.org/10.1021/es00026a014>

Safari, F.; Javani, N.; Yumurtaci, Z. 2018. Hydrogen Production via Supercritical Water Gasification of Almond Shell over Algal and Agricultural Hydrochars as Catalysts. *Int J Hydrog Energy* 43(2): 1071-1080. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.102>

Saqib, N.; Sharma, H.; Baroutian, S.; Dubey, B.; Sarmah, A. 2019. Valorisation of Food Waste via Hydrothermal Carbonisation and Techno-Economic Feasibility Assessment. *Sci Total Environ* 690: 261-276. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.484>

Shirai, M.; Osada, M.; Yamaguchi, A.; Hiyoshi, N.; Sato, O. 2015. Utilization of Supercritical Fluid for Catalytic Thermochemical Conversions of Woody-Biomass Related Compounds. In *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*. Elsevier, Amsterdam, Holanda: 437-453. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00015-6>

Simsek, Y.; Lorca, A.; Urmee, T.; Bahri, P.; Escobar, R. 2019. Review and Assessment of Energy Policy Developments in Chile. *Energy Policy* 127:87-101. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.11.058>

Smith, A.; Surjit Singh, M.; Ross, A. 2016. Fate of Inorganic Material during Hydrothermal Carbonisation of Biomass: Influence of Feedstock on Combustion Behaviour of Hydrochar. *Fuel* 169: 135-145. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.006>

Soto, G.; Núñez, M. 2008. Fabricacion de Pellets de Carbonilla, Usando Aserrin de *Pinus radiata* (D. Don), Como Material Aglomerante. *Maderas-Cienc Tecnol* 10: 129-137. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2008000200005>

Stemann, J.; Ziegler, F. 2011. Assessment of the Energetic Efficiency of a Continuously Operating Plant for Hydrothermal Carbonisation of Biomass. In *World Renewable Energy Congress* 125-132. Sweden. <http://doi.org/10.3384/ecp11057125>

Stemann, J.; Erlach, B.; Ziegler, F. 2013a. Hydrothermal Carbonisation of Empty Palm Oil Fruit Bunches: Laboratory Trials, Plant Simulation, Carbon Avoidance, and Economic Feasibility. *Waste Biomass Valor* 4(3): 441-454. <https://doi.org/10.1007/s12649-012-9190-y>

Stemann, J.; Putschew, A.; Ziegler, F. 2013b. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresour Technol* 143: 139-146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.098>

Tekin, K.; Karagöz, S.; Bektaş, S. 2014. A Review of Hydrothermal Biomass Processing. *Renew Sust Energy Rev* 40: 673-687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>

Towler, G.; Sinnott, R. 2013. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Butterworth-Heinemann: Oxford, United Kingdom:125-265.

Vallejo, F.; Diaz-Robles, L.A.; Cubillos, F.; Vega, R.; Pino-Cortés, E.; Carrasco, S.; Gomez, J. 2019. Performance Evaluation of Biomass Blends with Additives Treated by Hydrothermal Carbonization. *Chem Eng Trans* 76: 1459-1464. <https://doi.org/10.3303/CET1976244>

Vallejo, F.; Diaz-Robles, L.A.; Vega, R.; Cubillos, F. 2020a. A Novel Approach for Prediction of Mass Yield and Higher Calorific Value of Hydrothermal Carbonization by a Robust Multilinear Model and Regression Trees. *J Energy Inst* 93: 1755-1762. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.03.006>

Vallejo, F.; Diaz-Robles, L.A.; Poblete, J.; Cubillos, F. 2020b. Experimental Study and Validation of a

Kinetic Scheme for Hydrothermal Carbonization Reactions. *Biofuels*. <https://doi.org/10.1080/17597269.2020.1759179>

Yan, W.; Perez, S.; Sheng, K. 2017. Upgrading Fuel Quality of Moso Bamboo via Low Temperature Thermochemical Treatments: Dry Torrefaction and Hydrothermal Carbonization. *Fuel* 196: 473-480. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.015>

Wang, T.; Zhai, Y.; Zhu, Y.; Li, C.; Zeng, G. 2018. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renew Sust Energ Rev* 90: 223-247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>

Zhang, B.; Heidari, M.; Regmi, B.; Salaudeen, S.; Arku, P.; Thimmannagari, M.; Dutta, A. 2018. Hydrothermal Carbonization of Fruit Wastes: A Promising Technique for Generating Hydrochar. *Energies* 11(8): 2022-2035. <https://doi.org/10.3390/en11082022>

Zhang, S.; Zhu, X.; Zhou, S.; Shang, H.; Luo, J.; Tsang, D. 2019. Hydrothermal Carbonization for Hydrochar Production and Its Application. *Biochar from Biomass and Waste*: 275-294. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00015-7>