



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Evaluación tecno-económica de la
producción de biobutanol a partir de pulpa
de remolacha**

Autor:

Infante Castilla, Celia

Tutores:

Coca Sanz, Mónica

González Benito, Gerardo

**Departamento de Ingeniería Química
y Tecnología del Medio Ambiente**

Valladolid, Marzo de 2016.

RESUMEN

El presente trabajo proporciona los resultados del modelado y simulación en estado estacionario del proceso de obtención de biobutanol mediante fermentación ABE a partir de pulpa de remolacha utilizando el software Aspen Plus®. La simulación de la sección de fermentación, que incluye las etapas de pretratamiento, hidrólisis enzimática y fermentación mediante *Clostridium beijerinckii*, produce un caldo de fermentación con unas concentraciones de butanol de 61 g/kg pulpa y de disolventes totales de 102,5 g/kg pulpa. La sección de separación está constituida por una secuencia de cinco torres de destilación, y permite recuperar el 99,9% y 98% del butanol y acetona contenidos en el caldo de fermentación. Como productos finales se obtiene butanol (109,12 L/t pulpa) de 99% w/w de pureza y acetona (78,53 L/t de pulpa) de 95,2% w/w de pureza. El coste de capital estimado es de 12.439.720 €, con unos costes de operación anuales de 3.621.790 €.

Palabras clave: biobutanol, simulación de procesos, Aspen Plus®, pulpa de remolacha, fermentación ABE.

ABSTRACT

The present work provides the results of modeling and simulation in steady state of the biobutanol production process by ABE fermentation from sugar beet pulp (SBP) by using Aspen Plus® software. The simulation of the fermentation section that comprises stages of pretreatment, enzymatic hydrolysis and ABE fermentation using *Clostridium beijerinckii* produces a fermentation broth with concentrations of butanol and total solvents of 61 g/kg SBP and 102,5 g/kg SBP, respectively. The separation section consists of a five distillation columns sequence and allows to recover 99,9% and 98% of butanol and acetone contained in the fermentation broth. As final products it is obtained 99% w/w butanol (109,12 L/t SBP) and 95,2% w/w acetone (78,53 L/t SBP). The estimated capital cost is 12.439.720 € with annual operating costs of 3.621.790 €.

Keywords: biobutanol, process simulation, Aspen Plus®, sugar beet pulp, ABE fermentation.

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. El butanol	5
1.1.1. Características y usos	5
1.1.2. El butanol como biocombustible.....	6
1.1.3. Producción de butanol y materias primas	10
1.2. La pulpa de remolacha como materia prima para la producción de biobutanol	26
2. OBJETIVO	29
3. BASES DE DISEÑO	33
3.1. Sección de fermentación: resultados experimentales previos.....	35
3.1.1. Caracterización de la materia prima	35
3.1.2. Pretratamiento térmico	37
3.1.3. Hidrólisis enzimática.....	40
3.1.4. Fermentación mediante <i>Clostridium beijerinckii</i>	45
3.2. Especificaciones generales de diseño	49
3.2.1. Unidades.....	49
3.2.2. Carga de sólidos totales	50
3.2.3. Rendimientos y conversiones de proceso.....	50
4. SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS®	51
4.1. Introducción a la simulación de procesos.....	53
4.2. Software de Simulación	54
4.3. Implementación de componentes en Aspen Plus®. Modelo NREL para la definición de componentes	55

4.4. Caracterización e implementación de corrientes sólidas en Aspen Plus®	61
4.5. Descripción general del proceso	64
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
5.1. Resultados de la simulación del proceso	73
5.1.1. Etapa de pretratamiento de la materia prima	77
5.1.2. Etapa de hidrólisis enzimática	79
5.1.3. Etapa de fermentación	82
5.1.4. Etapa de separación y recuperación del biobutanol.....	84
5.2. Tablas de corrientes	91
5.3. Análisis de equipos del proceso	92
5.3.1. Intercambiadores de calor	93
5.3.2. Reactores	94
5.3.3. Columnas de destilación	94
5.3.4. Centrífuga	96
5.3.5. Decantador	96
5.4. Análisis energético del proceso	97
5.5. Análisis tecno-económico del proceso	101
5.5.1. Principales resultados del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha.....	101
5.5.2. Análisis económico del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha.....	109
6. CONCLUSIONES.....	115
7. BIBLIOGRAFÍA	119
ANEXOS.....	125

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El butanol

1.1.1. Características y usos

El butanol (1-butanol o n-butanol) es un alcohol primario cuya fórmula molecular es C_4H_9OH y su peso molecular 74,12 g/mol. El butanol es un líquido incoloro de olor característico, y es completamente miscible con disolventes orgánicos, y parcialmente miscible con agua.

La Tabla 1.1 presenta las principales propiedades del butanol [1]:

Propiedades del butanol	
Fórmula molecular	C_4H_9OH
Peso molecular (g/mol)	74,122
Punto de fusión ($^{\circ}C$)	-89,3
Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	117,7
Temperatura de ignición ($^{\circ}C$)	35
Punto de flash ($^{\circ}C$)	365
Densidad a $20^{\circ}C$ (g/mL)	0,8098
Presión crítica (kPa)	4,84
Temperatura crítica ($^{\circ}C$)	287

Tabla 1.1. Propiedades del butanol. [1]

El butanol tiene una amplia variedad de aplicaciones. En la industria química y textil, es usado como precursor químico en la síntesis de productos tales como los ésteres de acrilato y metacrilato, los éteres de glicol, el acetato de butilo, las butil-aminas y las amino-resinas.

El uso de estas sustancias es múltiple: producción de adhesivos y selladores, alcaloides, antibióticos, productos dentales, detergentes, elastómeros, electrónica, emulsionantes, maquillaje, fibras, floculantes, ayudas de flotación, productos de limpieza, hormonas y vitaminas, líquido de frenos, revestimientos, pinturas, diluyentes en pintura, perfumes, pesticidas, plásticos, tinta de impresión, resinas, vidrios de seguridad, máquinas de afeitar y productos de higiene personal, super-absorbentes, saborizantes de frutas, fases móviles en

cromatografía de papel y de capa fina, aditivo de aceites, así como para el acabado del papel y del cuero.

Esta grandísima variedad de productos en cuya formación interviene el butanol es señal indiscutible de la gran importancia de esta sustancia en la industria química actual. [2]

En el año 2008, el mercado mundial de 1-butanol fue de 2,8 millones de toneladas, con un valor estimado de aproximadamente 5000 millones de dólares. El crecimiento promedio estimado es de un 3,2% anual, con una demanda concentrada en América del Norte (28%), Europa Occidental (23%) y el norte de Asia Oriental (35%). [3]

1.1.2. El butanol como biocombustible

1.1.2.1. Aspectos generales y clasificación de los biocombustibles

Se denominan biocombustibles a aquellos combustibles que están mayoritariamente producidos a partir de biomasa. Existe una gran variedad de combustibles producibles a partir de biomasa: etanol, metanol, biodiesel, butanol, hidrógeno, metano, etc.

Los biocombustibles se clasifican en combustibles primarios y combustibles secundarios. Los biocombustibles primarios, tales como leña, astillas y pellets de madera, se utilizan de forma no procesada, principalmente para la calefacción, la cocina o la generación de electricidad. Los biocombustibles secundarios son aquellos producidos por el procesamiento de la biomasa, por ejemplo, el bioetanol, biodiesel o biobutanol, y que se pueden utilizar en diversos procesos industriales y en vehículos. Los biocombustibles secundarios también se denominan biocombustibles líquidos y se dividen en primera, segunda y tercera generación, en base a la materia prima y la tecnología utilizada para su producción. [4]

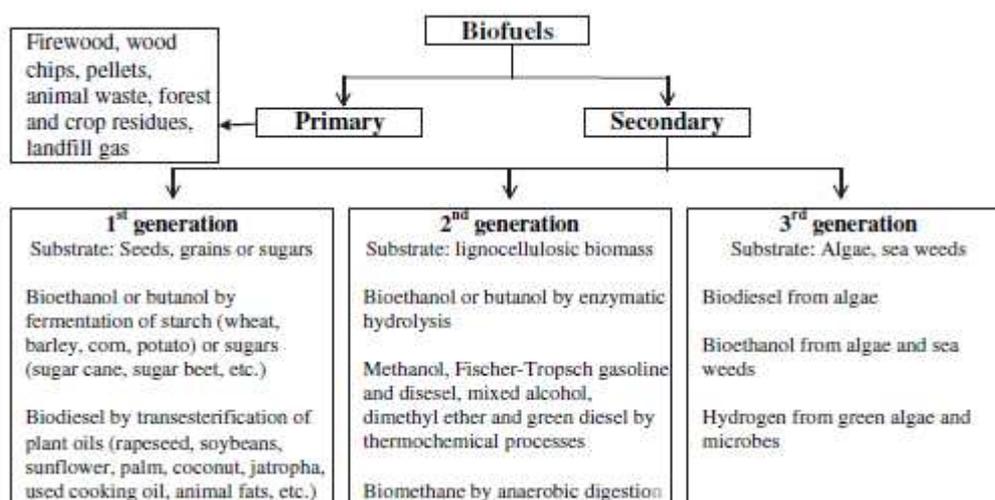


Figura 1.1. Clasificación de los biocombustibles. [4]

Los biocombustibles líquidos de primera generación son aquellos producidos a partir de azúcares, semillas o grano, y requieren un proceso de producción del biocombustible relativamente sencillo. (Figura 1.1)

Estos biocombustibles se producen actualmente en cantidades significativas en un gran número de países. Sin embargo, la viabilidad de estos biocombustibles de primera generación se ha puesto en duda debido al controvertido conflicto con el suministro de alimentos, puesto que la utilización de sólo una pequeña fracción del grano reduce en gran medida la eficiencia del uso del suelo frente a la de cultivo. Además, estos biocombustibles tienen un alto coste debido a esta competencia con la producción de alimentos. Estas limitaciones han favorecido la búsqueda de biomasa no comestible para la generación de biocombustibles. [4]

Los biocombustibles líquidos de segunda generación se producen mediante procesamientos termoquímicos y/o biológicos, a partir de biomasa lignocelulósica agrícola, la cual consiste en, o bien residuos de cultivos no comestibles de la producción de alimentos, como por ejemplo los rastrojos de maíz, la paja de cereal o la pulpa de remolacha, o bien biomasa no comestible, como pastos (por ejemplo, el denominado pasto varilla o *switchgrass*), podas de árboles o cultivos energéticos.

La principal ventaja de la producción de biocombustibles de segunda generación a partir de materias primas no comestibles es que limita la competitividad entre el alimento y el combustible que existe con los biocombustibles de primera

generación. La principal desventaja es que los procesos de producción de estos biocombustibles requieren un procesamiento y un equipo más sofisticado, así como una gran inversión e instalaciones de gran escala. Para lograr la rentabilidad energética y económica en los procesos de producción de biocombustibles de segunda generación, se requiere un importante esfuerzo en investigación para el desarrollo y la aplicación de las tecnologías de conversión que requieren las materias primas, debido a la complejidad estructural que poseen, como son las técnicas de pretratamiento necesarias para modificar su estructura lignocelulósica y favorecer la hidrólisis de los polisacáridos a monosacáridos fermentables. [4]

Los biocombustibles de mayor producción hasta la fecha son el biodiesel (utilizado en forma pura o como una mezcla) y el bioetanol (utilizado como una mezcla).

El biodiesel se genera a partir de aceite vegetal, grasas animales o grasas recicladas. Los componentes de los ácidos grasos se convierten en ésteres metílicos (*FAME*, ésteres metílicos de ácidos grasos), obteniéndose también glicerol como subproducto. El bioetanol se deriva de la fermentación alcohólica de materias primas que contienen azúcares, por medio de levaduras.

El biodiesel y el bioetanol producidos en la forma anteriormente descrita son biocombustibles de primera generación. Por otro lado, el método que se sirve de biomasa lignocelulósica como alimentación produce los denominados biocombustibles de segunda generación (BTL, *biomass-to-liquid*). Los combustibles BtL más importantes actualmente se basan principalmente en biodiesel, y son conocidos bajo las marcas SunFuel® y SunDiesel® (cooperación de Choren Industries, Shell, Volkswagen y Daimler). Desde el año 2004, el etanol también es producido a partir de biomasa lignocelulósica, principalmente paja y rastrojo de maíz, a escala industrial y de forma competitiva, utilizando una serie de operaciones que comprenden un pretratamiento, la adición de enzimas y la fermentación. [2]

1.1.2.2. El butanol como potencial biocombustible

Hasta alrededor del año 2005, el butanol estaba limitado fundamentalmente a su uso como precursor químico, tal y como se describió en el apartado 1.1.1. Sin embargo, a partir de estos últimos años, el butanol ha sido considerado y estudiado como un potencial combustible o aditivo de combustible. Así, una

importante aplicación de este alcohol, de creciente interés, es su uso como combustible, pudiendo reemplazar a la gasolina, pues tiene características suficientemente similares a ésta como para utilizarse directamente en cualquier motor de gasolina sin modificación sustancial. Además, por su baja presión de vapor (2,3 kPa), el butanol es mucho más ecológico que la gasolina (60-90 kPa).

La Tabla 1.2 resume las principales propiedades de algunos combustibles, a modo de comparación. Se puede apreciar la gran similitud de las propiedades de la gasolina y el butanol [1]:

Propiedades de combustibles				
	Butanol	Gasolina	Etanol	Metanol
Densidad energética (MJ/L)	29,2	32	19,6	16
Ratio aire-combustible	11,2	14,6	9	6,5
Calor de vaporización (MJ/kg)	0,43	0,36	0,92	1,2
Índice de octanos de investigación (R.O.N.)	96	91-99	129	136
Índice de octanos de motor (M.O.N.)	78	81-89	102	104

Tabla 1.2. Principales propiedades de combustibles. [1]

Además, el butanol presenta numerosas ventajas frente al etanol, el biocombustible más desarrollado y utilizado hasta el momento junto con el biodiesel.

En primer lugar, el butanol puede ser usado en su forma pura o mezclado en cualquier concentración de gasolina, mientras que el etanol se puede mezclar sólo hasta el 85%. En segundo lugar, como se ha citado anteriormente, el butanol puede utilizarse directamente en cualquier motor de gasolina sin modificación de éste: esto no ocurre en el caso del etanol. Además, presenta el resto de ventajas frente al etanol que ya se han presentado anteriormente en contraposición a la gasolina: el butanol tiene una presión de vapor más baja que el etanol y es por tanto más seguro de manejar; es menos higroscópico (característica que, entre otras cosas, evitaría la contaminación de las aguas subterráneas en caso de derrames); es menos corrosivo, lo que implica que la infraestructura ya existente para los combustibles habituales (tanques, tuberías, bombas, estaciones de servicio, etc.) puede ser usada sin modificaciones previas; y posee un mayor contenido de energía: el poder calorífico inferior de un alcohol

aumenta con el número de átomos de carbono, y el n-butanol, siendo un alcohol de cuatro carbonos, duplica el número de carbonos del etanol y contiene 25% más de energía (Tabla 1.2). [2] [5]

Por otro lado, el biobutanol, en mezcla con el biodiesel, podría desarrollar un papel importante. La mayor parte de las propiedades de los combustibles de biodiesel son comparables a los de combustible diésel, a excepción del punto de enturbiamiento y punto de fluidez, que implican un comportamiento pobre de flujo en frío de este biocombustible. Además, la viscosidad del biodiesel es mayor que la del combustible diésel, la cual afecta a las características de pulverización y combustión posterior. Estas propiedades desventajosas del biodiesel se pueden mejorar mediante su mezcla con etanol con diferentes relaciones volumétricas. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que la solubilidad de las mezclas diesel-biodiesel-butanol es mayor que la de las mezclas diésel-biodiesel-etanol y que las mezclas butanol-diésel poseen más estabilidad que las de etanol-diésel. Así, en un amplio rango de condiciones de operación, la miscibilidad del butanol con el biodiesel resulta excelente en comparación con la del etanol. Además, se ha probado también que las emisiones de NO_x en la combustión del diésel-biodiesel se reducen considerablemente con un 20% en volumen de butanol en la mezcla de biodiesel. [6]

Por otro lado, otros alcoholes de 4 carbonos de cadena ramificada, incluyendo el iso-butanol, el 2-metil-1-butanol y el 3-metil-1-butanol, todos ellos derivados del n-butanol, tienen mayor octanaje y por lo tanto son buenos candidatos como aditivos de combustible, pudiendo mejorar así aún más sus características. [1]

Como resultado, se puede concluir que el butanol tiene unas propiedades superiores a las de otros biocombustibles.

1.1.3. Producción de butanol y materias primas

La producción de butanol se realiza normalmente por el proceso oxo químico, donde el propileno reacciona con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador, seguido por la hidrogenación de los aldehídos formados hasta conseguirse una mezcla de iso- y n-butanoles. Actualmente, este proceso se lleva a cabo en la industria petroquímica, a partir del propileno obtenido como subproducto en la producción de etileno (craqueo con vapor) y otras operaciones de refinería.

El butanol puede ser también producido a partir de biomasa (bioquímicamente) a través de un proceso de fermentación. En este caso, se habla de biobutanol. [7]

Los procesos de fermentación para la producción de biobutanol se introdujeron en la década de 1910. La época de la Primera y de la Segunda Guerra Mundial experimentó el mayor crecimiento de la industria de la fermentación ABE (aquella cuyos principales productos son la acetona, el butanol y el etanol) en Europa y EE.UU., como una fuente de obtención de la acetona requerida para la fabricación de pólvora para municiones. Además, el butanol también era un excelente disolvente para las lacas de secado rápido utilizadas por la industria del automóvil en EE.UU. Al final de la Segunda Guerra Mundial, en 1945, el 66% del butanol producido en EE.UU., y una décima parte de la acetona, era mediante la fermentación ABE.

Por otro lado, en la antigua URSS, también se implementó la producción a gran escala de acetona y butanol a través de la fermentación ABE desde 1929. Los principales sustratos empleados eran maíz, trigo y centeno. Hasta finales de 1980, al menos ocho plantas de fermentación a escala industrial de acetona-butanol estaban operativas en la antigua URSS. Otros países, como China, Japón, Australia y Sudáfrica, también produjeron acetona y butanol a través de procesos de fermentación a gran escala. [8]

La mayoría de las plantas de Europa y Estados Unidos cerraron durante la década de 1960, debido a la incapacidad de competir con los procesos de producción químicos. La melaza, que constituía una de las principales materias primas para la fermentación ABE, encontró una salida alternativa como suplemento alimentario para ganado. En Sudáfrica, la fermentación industrial estuvo operativa hasta 1982, debido a la abundante oferta de melaza barata y a la relativamente pequeña cantidad de acetona y butanol disponible procedente de la industria petroquímica, debido a las restricciones de importación que sufría el país. Sin embargo, severas sequías a partir de 1980 dieron lugar a la escasez de esta melaza, y, en consecuencia, las plantas existentes tuvieron que ser cerradas. Las plantas existentes en China (que usaban tecnología de cultivo continuo) eran más pequeñas y utilizaban principalmente grano, yuca y melaza como materia prima, pero la mayoría operaron también hasta la década de 1980. El cierre de éstas fue causado por el aumento del coste del sustrato y los bajos precios del crudo de petróleo. [3] [8]

Sin embargo, durante la última década, el interés por el proceso bioquímico ha resurgido. El rápido agotamiento de los combustibles fósiles, la creciente demanda del crudo de petróleo y la inestabilidad de su precio, además de la

creciente preocupación y concienciación sobre el calentamiento global, ha renovado el interés en la bioproducción de butanol y en su uso como biocombustible alternativo.

El sistema energético mundial todavía se basa en gran medida en los combustibles fósiles. Como fuente no renovable de energía que son, la controvertida discusión centrada en la cuestión de cuánto tiempo durarán las reservas de petróleo es actualmente muy frecuente, y el panorama energético de principios de este siglo viene marcado por este progresivo agotamiento de las reservas más accesibles y por un aumento sostenido del precio del petróleo.

Por otro lado, la preocupación sobre el efecto de las emisiones de gases de efecto invernadero y su efecto en el clima mundial está creciendo cada vez más. La quema de combustibles fósiles conduce a un dramático aumento del CO₂ en la atmósfera. Esta emisión de CO₂, sin embargo, podría ser contrarrestada por el uso de la biomasa renovable como fuente de producción de biocombustible. Todo el CO₂ liberado se deriva de materia orgánica y, finalmente, puede ser recapturado por bacterias y plantas en su crecimiento.

Como el uso del transporte sigue aumentando, especialmente en países como China e India, con gran crecimiento demográfico, y la sustitución de motores de combustión por pilas de combustible todavía puede tardar muchos años, la demanda de combustible líquido está creciendo enormemente. Sin embargo, los biocombustibles líquidos, es decir, los producidos a partir de biomasa, sólo cubrirían una fracción del total de combustible requerido para satisfacer esta demanda, debido principalmente a la limitación de tierras de cultivo de tal biomasa. Aún así, esta proporción (para Alemania, se estima que el 25% en 2020) ayudaría sustancialmente a extender la disponibilidad de petróleo crudo y a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Como consecuencia de todo este panorama, se han llevado a cabo diversas acciones políticas. La Unión Europea, por ejemplo, en la Directiva 2009/28/CE, establece que el porcentaje de biocarburantes utilizados para el año 2020 debe alcanzar un objetivo mínimo del 10%. Esto ha de lograrse principalmente mediante el uso de combustibles mezcla de combustibles fósiles con bioetanol o biodiesel, o mediante el uso de biodiesel directamente. Sin embargo, estas sustancias tienen desventajas ya citadas anteriormente, que no contribuyen a alcanzar estos propósitos, y que pueden ser superadas por el uso alternativo del biobutanol. [2] [29]

1.1.3.1. Síntesis química del butanol

La síntesis oxo, la síntesis Reppe y la hidrogenación de crotonaldehído son los tres procesos más importantes en industria química para la obtención del butanol.

En la síntesis oxo (hidroformilación), el monóxido de carbono y el hidrógeno (gas de síntesis) son añadidos a un doble enlace carbono-carbono a alta presión, utilizando catalizadores de cobalto, rodio o rutenio (Figura 1.2a). En la primera etapa de reacción se obtienen mezclas de aldehído, y a continuación la hidrogenación catalítica produce butanol. Dependiendo de las condiciones de reacción (presión y temperatura), así como del catalizador, se obtienen diferentes relaciones de isómeros de butanol. Hasta la década de 1970, se operaba a una alta presión de 20-30 MPa CO/H₂ a 100-180°C en presencia de un catalizador de cobalto. Aproximadamente el 75% del butanol producido era 1-butanol y el 25% era 2-metil-1-propanol (o isobutanol). En las últimas décadas se han desarrollado nuevos procesos operando a una menor presión, de 1-5 MPa, con catalizador de rodio, con rendimientos de hasta el 95% de 1-butanol y 5% de 2-metil-1-propanol. En 2010, los mayores productores de butanol mediante este proceso fueron BASF, Oxea Group y Dow Chemical Company. [9]

En el proceso Reppe, propileno, monóxido de carbono y agua se hacen reaccionar a una presión de 0,5-2 MPa y una temperatura de 100°C en presencia de un catalizador, normalmente sal de amonio terciario o hidruros polinucleares de carbonilo de hierro (Figura 1.2b). El proceso Reppe produce directamente 1-butanol y 2-metil-1-propanol a baja temperatura y presión, en una proporción de 86:14. Sin embargo, el proceso Reppe no ha sido tan exitoso como la síntesis oxo, a pesar de contar con una proporción de n-butanol e isobutanol más favorable y con unas condiciones de reacción más suaves, debido a la cara tecnología de proceso necesaria.

Hasta hace unas décadas, la ruta común para la síntesis de butanol era a partir de acetaldehído, realizando una hidrogenación de crotonaldehído (Figura 1.2c). El proceso consiste en una condensación aldólica, una deshidratación y una hidrogenación. La condensación aldólica se realiza a temperatura y presión ambiente en presencia de catalizadores alcalinos. La deshidratación es inducida por la acidificación mediante ácidos acéticos o fosfóricos, con la subsiguiente destilación. La hidrogenación se lleva a cabo en fase gaseosa o líquida con un catalizador de cobre. A partir de 1350 kg de acetaldehído, se pueden obtener cerca de 1000 kg de 1-butanol. Aunque rara vez se utiliza hoy en día, este

proceso podría volver a ser importante en el futuro, puesto que mientras los otros procesos se basan por completo en el petróleo, el proceso de hidrogenación de crotonaldehído proporciona una ruta alternativa a partir de etanol, que puede ser producido a su vez a partir de biomasa. En este caso, el etanol se deshidrogena para formar el acetaldehído a partir del cual la síntesis continuaría. [1] [9]

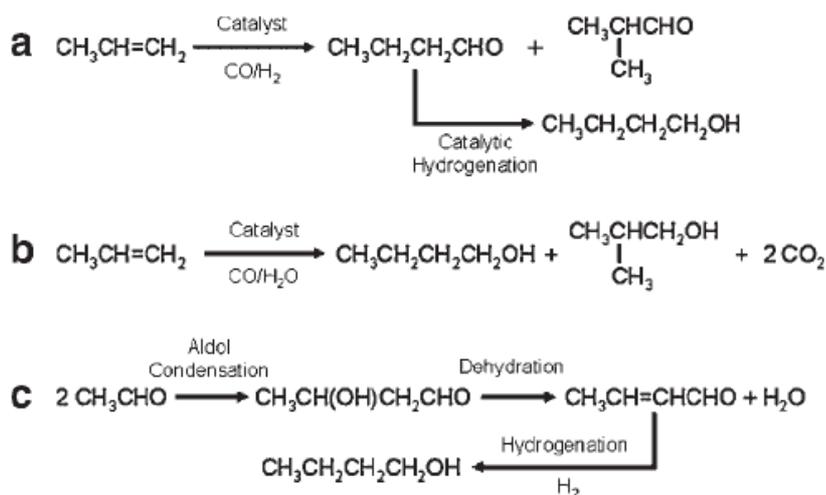


Figura 1.2. Síntesis química del butanol: a) Síntesis Oxo, b) Proceso Reppe, c) Hidrogenación de crotonaldehído. [1]

La mayor parte del butanol producido actualmente es derivado de una ruta petroquímica basada en la síntesis oxo del propileno: el propileno se hidroformila a butiraldehído (proceso oxo) en presencia de un catalizador homogéneo a base de rodio (similar al catalizador de Wilkinson), y a continuación el butiraldehído se hidrogena para producir n-butanol. Se requiere una gran cantidad de energía para reformar el gas natural (metano) con vapor de agua a 800°C para obtener el denominado gas de síntesis. Además, el proceso oxo, al utilizar monóxido de carbono como materia prima a alta presión, hace que el proceso sea muy complicado, lo que implica altos costes y, a menudo, baja rentabilidad. Los costes de esta producción sintética del butanol están directamente relacionados con el mercado del propileno y, por tanto, son extremadamente sensibles al precio del crudo de petróleo (Figura 1.3). [3] [10]

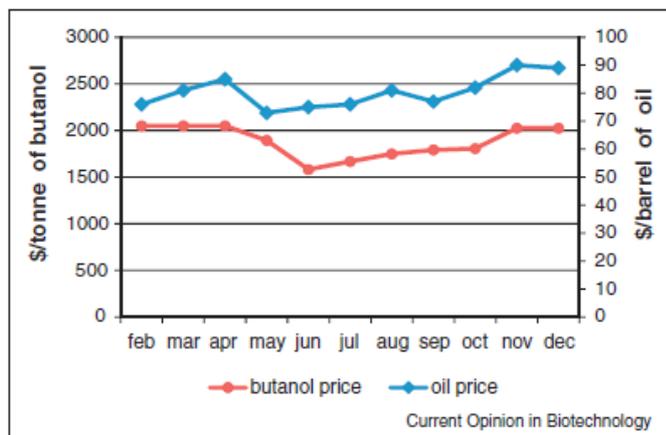


Figura 1.3. Relación entre el precio del crudo de petróleo y el precio del butanol sintético en China durante el año 2010. [3]

1.1.3.2. Obtención bioquímica del butanol

1.1.3.2.1. Fermentación ABE para la obtención de biobutanol

El 1-butanol renovable se produce a partir de la fermentación de carbohidratos en un proceso referido a menudo como fermentación ABE, puesto que sus principales productos son la acetona, el butanol y el etanol. [3]

El butanol (y la acetona y el etanol) son formados de forma natural por diversas bacterias del género anaerobio *Clostridium*. Las bacterias tipo *Clostridium solventogénica* pueden utilizar una gran variedad de sustratos, desde monosacáridos, incluyendo diversas pentosas y hexosas, hasta polisacáridos. [1]

La temperatura óptima para la fermentación ABE mediante *Clostridium* está en el rango 30-40°C. La fermentación anaeróbica de estos microorganismos consta de dos etapas: primero la fase acidogénica y, a continuación, la fase solventogénica.

En la fase acidogénica, el pH del caldo de fermentación, inicialmente a 6.8-7, desciende a 4.5-5, existe un rápido crecimiento de las células, y las bacterias producen ácidos acético y butírico, dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂) a partir de azúcares. En la fase de solventogénesis, los ácidos orgánicos producidos en la fase anterior se asimilan y se convierten en acetona, butanol y etanol, típicamente en proporción 3:6:1. Los productos finales de esta fermentación son,

generalmente, acetona, butanol, etanol, ácido acético, ácido butírico, hidrógeno y dióxido de carbono. [8]

Dentro del género *Clostridium*, los microorganismos *Clostridium acetobutylicum* y *Clostridium beijerinckii* son reconocidos como productores de altas tasas de butanol. La fermentación ABE mediante *Clostridium* tiene la ventaja añadida sobre muchos otros cultivos de que puede utilizar tanto pentosas como hexosas, y ambos azúcares pueden ser liberados a partir de residuos lignocelulósicos después de un pretratamiento e hidrólisis de la biomasa, para producir ABE de segunda generación. El uso eficiente del contenido de azúcar de la biomasa lignocelulósica es, por tanto, la clave para la viabilidad económica de la producción de biocombustibles. [11]

Los sustratos más comúnmente considerados para cultivos de *Clostridium* incluyen un amplio rango de materias primas: desde biomasa fibrosa que contiene hemicelulosa y celulosa (por ejemplo, paja de trigo o paja de arroz), y que producirá biobutanol denominado de segunda generación, hasta biomasa que contiene almidón (maíz molido, filtrado de suero de leche...), y frutas y verduras que contienen fructosa, glucosa, xilosa..., que producirán biobutanol denominado de primera generación. [8]

A continuación (Tabla 1.3) se presenta una relación de las producciones finales de disolventes conseguidas a partir de la fermentación mediante *Clostridium beijerinckii* de diferentes materias primas [5].

Parámetro de fermentación	Sustratos de fermentación					
	Glucosa	Almidón de maíz	Melazas de soja	Residuos agrícolas	Cacahuetes	Paja de trigo
Acetona (g/L)	4,3	7,7	4,2	4,8	5,7	2,2
Butanol (g/L)	19,6	15,8	18,3	9,8	15,7	8,8
Etanol (g/L)	0,3	1,2	0,3	0,2	0,3	0,8
ABE total (g/L)	24,2	24,7	22,8	14,8	21,7	11,8
Productividad ABE (g/(L·h))	0,34	0,34	0,19	0,22	0,2	0,16

Tabla 1.3. Producción de biobutanol a partir de diferentes sustratos mediante *C. beijerinckii*. [5]

Como puede observarse, las materias primas evaluadas comprenden desde azúcares simples (glucosa) hasta materia agrícola lignocelulósica (paja de trigo y residuos agrícolas), evaluándose también cultivos ricos en almidón de fácil fermentación, como es el almidón de maíz, y residuos procedentes de la producción de alimentos, como son las melazas de soja. En todos los casos, se observa que el butanol es el principal producto obtenido, con concentraciones que van desde 8,8 g/L para la paja de trigo hasta 19,6 g/L para la glucosa. Las concentraciones de acetona obtenidas van desde 2,2 g/L para la paja de trigo hasta 7,7 g/L para el almidón de maíz. Respecto a la producción total de disolventes se observa que la mayor concentración de ABE se obtiene utilizando como sustrato de fermentación (materia prima) almidón de maíz (24,7 g/L), y la menor utilizando como sustrato paja de trigo (11,8 g/L).

1.1.3.2.2. Producción de biobutanol de Primera y Segunda Generación

El biobutanol de primera generación requiere un proceso relativamente simple para ser producido por la fermentación de mayoritariamente hexosas. Estos azúcares se obtienen mediante la hidrólisis de cultivos ricos en almidón como el maíz, el trigo, el arroz y la yuca. En primer lugar, las materias primas (granos) generalmente se hidrolizan en dextrosa, que puede ser posteriormente bioconvertida en glucosa mediante la enzima glucoamilasa. Se ha demostrado que la producción de biobutanol de primera generación se puede lograr con rendimientos significativamente altos. La Tabla 1.4 muestra los diferentes tipos de materia prima para la producción de biobutanol de primera generación, los diversos microorganismos utilizados y sus condiciones de fermentación y rendimientos del producto. [12]

Materia prima de 1ª Generación	Condiciones de fermentación (T en °C y pH)	Especie de <i>Clostridium</i>	Rendimiento g/L	Productividad (g/(L·h))	Productos de fermentación
Almidón de yuca	37 y 5	<i>C. beijerinckii</i>	6,66	0,96	Butanol
Glucosa	37 y superior a 4	<i>C. acetobutylicum</i>			Butanol
Harina de yuca	37 y 4	<i>C. acetobutylicum</i>	574,3	0,13	ABE
Aceite de palma	37 y 6	<i>C. acetobutylicum</i>	14,4	0,76	Butanol
Harina de maíz	37 y 6	<i>C. beijerinckii</i>	26		Acetona y butanol

Tabla 1.4. Ejemplos de biomasa utilizada en la producción de biobutanol de primera generación. [12]

En todos los casos, se observa que el butanol es el principal producto de fermentación obtenido. El mayor rendimiento de productos de fermentación se obtiene con la harina de yuca como materia prima (574 g/L), pero, sin embargo, las productividades obtenidas con el almidón de yuca (0,96 g/L·h) y con el aceite de palma (0,76 g/L·h) como materias primas son superiores a la productividad con la harina de yuca (0,13 g/L·h)

El biobutanol de segunda generación es producido a partir de diferentes residuos agrícolas y parte de la biomasa de plantas vegetales no comestibles (por ejemplo, pastos, árboles y cultivos energéticos). Esta materia prima lignocelulósica está asociada con un bajo coste y gran abundancia, y por lo general implica bajas cantidades de emisiones de gases de efecto invernadero, por lo tanto constituye precursores ideales para producir biocombustibles.

Los biocombustibles líquidos de segunda generación se producen generalmente mediante dos enfoques fundamentalmente diferentes, el procesamiento biológico y/o el termoquímico, debido a la complejidad estructural de la materia prima de la que se parte.

La eficacia de la hidrólisis de la hemicelulosa y celulosa de la biomasa es un factor importante en el proceso. Las fracciones hidrolizadas de la celulosa se componen principalmente de hexosas (glucosa, fructosa, manosa y sacarosa),

que son completamente consumidas durante la fermentación; mientras que la hidrólisis de la hemicelulosa produce pentosas (xilosa, galactosa, arabinosa y rafinosa), que se consumen sólo parcialmente.

La Tabla 1.5 recoge algunos de los diferentes tipos de biomasa usada para la producción de biobutanol de segunda generación, las correspondientes cepas de bacterias *Clostridium* que lo permiten, y las condiciones de fermentación y rendimientos del producto. [12]

Materia prima de 2ª Generación	Condiciones de fermentación (T en °C y pH)	Especie de <i>Clostridium</i>	Rendimientos		Productos de fermentación
			g/L	g/g	
Líquido de ensilado de cebada	37 y 6.5	<i>C. acetobutylicum</i>	9	0,18	ABE
Glicerol	37 y superior a 6.5	<i>C. acetobutylicum</i>	13,57		Butanol
Paja de arroz	37 y 6.7	<i>C. sporogenes</i>	5,52		Butanol
Aceite de tronco de palma	37 y 6	<i>C. beijerinckii</i>	10	0,41	Butanol
Celulosa cruda	37 y 6.7	<i>C. acetobutylicum</i>	26	0,33	Butanol
Desperdicios de frutas	30 y 6	<i>C. acetobutylicum</i>	21,56	0,42	ABE

Tabla 1.5. Ejemplos de biomasa utilizada en la producción de biobutanol de segunda generación. [12]

En todos los casos, se observa que el butanol es el principal producto de fermentación obtenido. El mayor rendimiento corresponde a celulosa cruda (26 g/L), siendo también un valor alto de rendimiento el conseguido con residuos de frutas como materia prima (21,56 g/L).

Puesto que la gama de materias primas a partir de las cuales se puede producir biobutanol es amplia, al seleccionar la materia prima para un proceso a escala industrial, deben tenerse en cuenta diversos factores como son: 1) suministro abundante, 2) precio bajo, 3) costes de transporte razonables y 4) facilidad de bioconversión de la materia prima. La melaza, la patata, el maíz y otros materiales ricos en almidón, así como la yuca, han sido hasta el momento las

principales materias primas utilizadas en la producción a escala industrial de biobutanol (biobutanol de primera generación).

Sin embargo, la investigación y el desarrollo de procesos bioquímicos desde 1990 está en continuo crecimiento, y cada vez más materias primas son utilizadas. El interés actual se centra principalmente en los residuos no comestibles y en los subproductos de la industria agrícola y agroalimentaria, es decir, en la obtención de biobutanol de segunda generación, pues es deseable en términos de eficiencia de recursos y minimización de residuos. [7]

1.1.3.2.3. Etapas en la producción del biobutanol

Los principales pasos en la producción de biobutanol se ilustran a modo de resumen en la Figura 1.7. Como se puede observar, además de la etapa de fermentación ABE explicada anteriormente, que constituye el núcleo del proceso, son necesarias otras etapas, que cobran gran importancia, como son la etapa de pretratamiento y la de hidrólisis (previas a la fermentación) y la de separación y purificación de los productos (posterior a la fermentación).

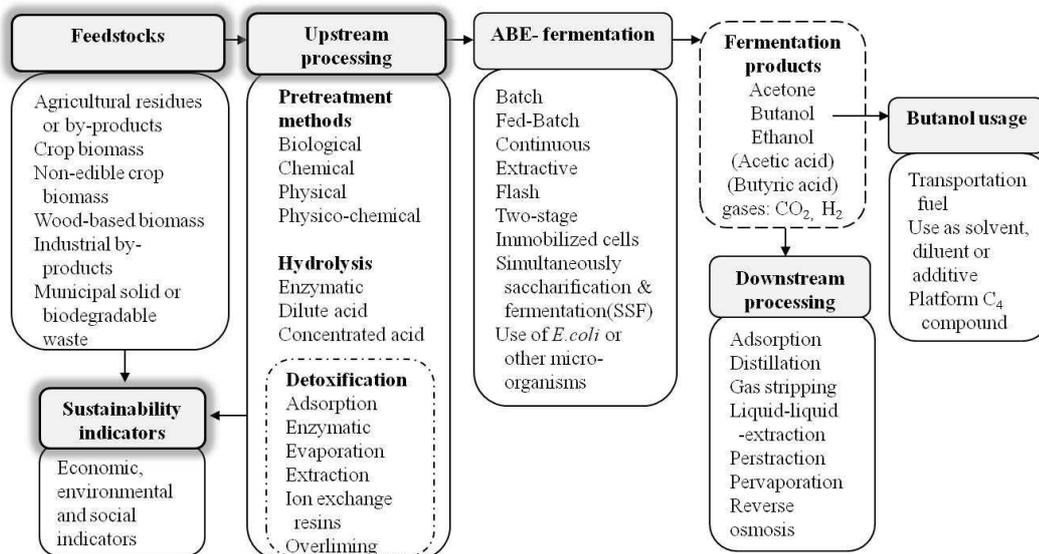


Figura 1.7. Etapas en el proceso de producción del biobutanol. [7]

En general, los materiales no celulósicos, tales como el almidón, requieren una etapa de hidrólisis ácida o enzimática antes de la fermentación. Sin embargo, la materia prima lignocelulósica requiere un pretratamiento adicional antes las etapas de hidrólisis y fermentación. Esto es debido a la estructura compleja de la lignocelulosa, que dificulta el acceso a las enzimas, debido a la protección que ejerce la lignina y la cristalinidad de celulosa. [13]

La Figura 1.8 presenta varias rutas de obtención de biobutanol, en función del tipo de materia prima del que se parta:

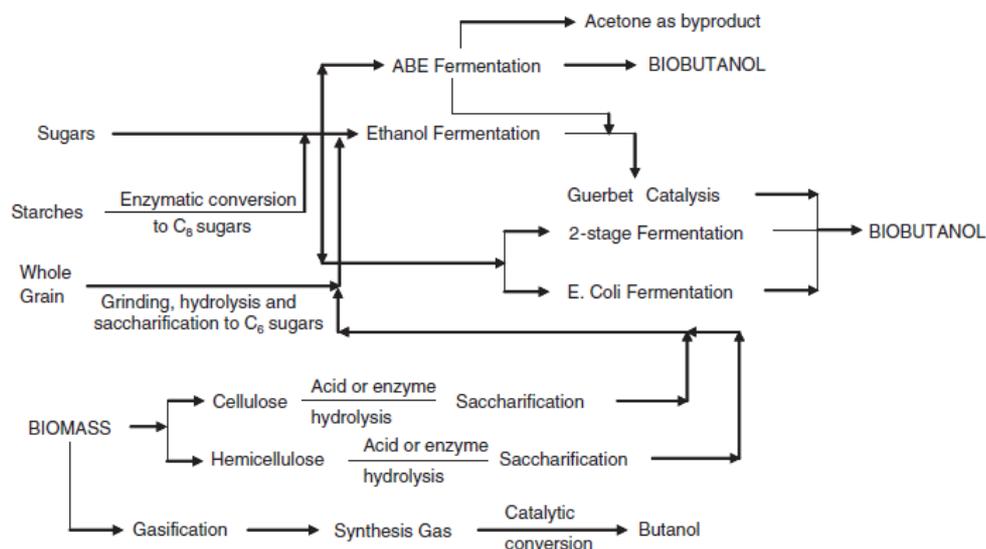


Figura 1.8. Rutas de obtención de biobutanol en función del tipo de materia prima. [7]

A continuación se presenta una breve descripción de las etapas de pretratamiento e hidrólisis, etapas indispensables cuando se trabaja con materia prima lignocelulósica, (obtención del denominado biobutanol de segunda generación), y de la etapa de recuperación de los productos:

Pretratamiento

El objetivo del pretratamiento es alterar la estructura de la biomasa lignocelulósica para mejorar la capacidad de formar azúcares en la hidrólisis. Esto se consigue “rompiendo” las estructuras de la lignina y la hemicelulosa y/o aumentando la porosidad de la biomasa. Esto último se lleva a cabo mediante la reducción de la cristalinidad de la celulosa o mediante el aumento de la fracción de celulosa amorfa, que es la más adecuada para la acción enzimática en la hidrólisis. Es crucial que el método de pretratamiento seleccionado sea eficiente, ya que es una de las etapas más costosas del proceso de conversión de la biomasa en azúcares fermentables. El pretratamiento debe mejorar el rendimiento de la formación de azúcares fermentables, a la vez que evitar la degradación o la pérdida de los hidratos de carbono y la formación de inhibidores de la hidrólisis y fermentación posteriores. Para ello, se han desarrollado varias combinaciones de métodos físicos, químico-físicos, químicos y biológicos.

Los pretratamientos con amoníaco, ácido diluido, cal, agua caliente y explosión de vapor están considerados como los métodos más eficaces. Cada método posee sus características y, en función de la materia prima, son más adecuados unos u otros. [13]

Hidrólisis

La etapa de hidrólisis es indispensable para la liberación de los azúcares monoméricos necesarios para la fermentación. La hidrólisis se lleva a cabo por tratamientos ácidos o enzimáticos, o una combinación de ambos.

La hidrólisis ácida se lleva a cabo principalmente con disoluciones diluidas o concentradas de ácido sulfúrico o clorhídrico. La hidrólisis con ácido diluido (concentración de ácido de 0,5-5% en peso) opera a altas presiones (alrededor de 1 MPa), a temperaturas de 120-160°C y en lotes con alta carga de sólidos (10-40% en peso del sustrato seco/mezcla de reacción), o en procesos continuos a temperaturas de 160-200°C con bajo contenido en sólidos (carga de 5-10% en peso). Las hidrólisis de ácido concentrado (concentración de ácido de 10-30% en peso) operan a bajas temperaturas, tales como 40°C, y los rendimientos de azúcares son generalmente más altos en comparación con la hidrólisis ácida diluida.

La hidrólisis enzimática de la biomasa lignocelulósica se realiza mediante las enzimas hemicelulasa y celulasa (enzimas glucósido hidrolasas). Estas enzimas son catalizadores naturales altamente específicos obtenidos a partir de por ejemplo, hongos de pudrición. Se suelen utilizar tres tipos de celulasas en la hidrólisis: endoglucanasas, exoglucanasas, también conocidas como celobiohidrolasas, y β -glucosidasas.

Los principales factores que afectan a la hidrólisis enzimática son la calidad y la concentración del sustrato, el pretratamiento previo, la carga enzimática, la actividad de las enzimas y las condiciones de hidrólisis, incluyendo pH, temperatura y ratio de mezcla de las enzimas. Una alta concentración de celulosa y/o hemicelulosa puede obstaculizar la transferencia de masa y la mezcla, inhibiendo la actividad enzimática y de ese modo disminuyendo la velocidad de la hidrólisis. [13]

Recuperación de disolventes

El alto coste que implica la recuperación de los productos de la fermentación ABE es otro de los problemas en la producción de biobutanol. Además del proceso de destilación tradicional, en los últimos años se están desarrollando otros procesos como la pervaporación, la adsorción, la extracción líquido-líquido, la extracción de gas, y la ósmosis inversa para mejorar la recuperación de los productos y reducir los costes en esta etapa de separación y purificación. El proceso tradicional de recuperación de los productos, empleando torres de destilación, implica un alto coste de operación debido a la baja concentración de butanol en el caldo de fermentación. Para solucionar este problema, se están investigando sistemas de recuperación *in situ*. Desde el punto de vista económico, la ósmosis inversa es el proceso más preferible. Sin embargo, tiene desventajas de obstrucción o ensuciamiento de la membrana. En contraste, la extracción líquido-líquido tiene una alta capacidad y selectividad, pero puede resultar una operación excesivamente cara. Por lo tanto, existen ventajas y desventajas para el uso de cada uno de los diversos sistemas de recuperación, que necesitan ser detalladamente evaluados, con el fin de escoger el óptimo para cada proceso. [5]

1.1.3.2.4. Panorama actual de producción de biobutanol

Las industrias están mostrando un creciente interés en la producción de biobutanol: un importante número de compañías está investigando nuevas alternativas a la fermentación tradicional ABE que permita su producción a escala industrial, siendo las líderes, en cuanto a desarrollo de tecnología en esta área, las empresas Gevo y Butamax.

En mayo de 2012, Gevo comenzó su producción en la primera planta a escala comercial de biobutanol del mundo, desarrollada mediante la conversión de una antigua planta de producción etanol a partir de maíz situada en Luverne, Minnesota. En junio de 2014, la compañía comenzó la producción paralela de bioetanol y biobutanol, con un reactor de fermentación dedicado a biobutanol y tres dedicados a bioetanol. A finales de este mismo año, la compañía producía entre 50.000 y 100.000 galones al mes de isobutanol, y la sociedad informó de que se estaba acercando a la eficiencia requerida para la operación comercial. El biobutanol que producen actualmente a escala comercial es biobutanol de primera generación, puesto que la materia prima de la que parten es maíz, al igual que para la producción de bioetanol.

Las empresas DuPont y BP (conjuntamente llamadas Butamax, en el proyecto de desarrollo de biocombustibles, desde el año 2006) inauguraron su primera instalación de producción de biobutanol a escala comercial en 2013 en Estados Unidos. Ésta fue también resultado de una modernización de la planta de etanol situada en Lamberton, Minnesota, para la producción de biobutanol de primera generación. En agosto de 2014, se terminó de completar la primera fase de la reconversión, con la implementación de una tecnología patentada por Butamax que extrae el aceite del maíz y prepara un puré de maíz para su posterior fermentación y producción de biobutanol de primera generación.

En Reino Unido, la compañía Green Biologics Ltd publicó en 2007 una tecnología patentada de hidrólisis para ser integrada en el proceso de fermentación de biocombustibles para reducir la cantidad de materia prima y el coste de fabricación. La empresa trabaja en avances de la fermentación en continuo y en la integración de los procesos para reducir los costes. En enero de 2015, anunció la adquisición y conversión de una planta de producción de bioetanol con sede en Little Falls, Minnesota. Inicialmente, la instalación ha continuado produciendo etanol de primera generación a partir de maíz, y se pretende iniciar la producción de n-butanol y acetona en 2016.

Cobalt Technologies y Abengoa son también compañías punteras en la investigación y desarrollo de tecnologías de producción de biobutanol.

En 2013, Cobalt anunció la creación de una planta piloto de producción de biobutanol de segunda generación a partir de pasto varilla, una especie de planta herbácea perteneciente a la familia de las *poáceas* que en los últimos años está ganando terreno como cultivo de biomasa.

Por otro lado, Abengoa ha desarrollado y patentado catalizadores que permiten la fabricación de biobutanol competitivo. En noviembre de 2013, anunció que había producido con éxito butanol del 99,8% de pureza a escala piloto en sus instalaciones de producción industrial de bioetanol en York (Nebraska, EE.UU.), y que planeaba comenzar la producción a escala comercial de butanol en 2015. Sus avances desarrollados en este campo permiten que tal planta de biobutanol se construya como un "añadido" sus plantas de etanol comercial de segunda generación existentes, que en España son tres, situadas en Cartagena, Coruña y Salamanca, y que usan como materia prima paja de cereal. [13] [14] [15]

1.2. La pulpa de remolacha como materia prima para la producción de biobutanol

Como se ha explicado anteriormente, uno de los sustratos alternativos para la fermentación es la biomasa lignocelulósica, y el biobutanol obtenido es denominado biobutanol de segunda generación. Al ser muy abundante y renovable, esta fuente ofrece una gran promesa para la mejora de la economía de la fermentación ABE. Sin embargo, la eficacia de la hidrólisis de la hemicelulosa y celulosa de la biomasa es un factor clave. Los hidrolizados de las fracciones celulósicas se componen principalmente de hexosas (glucosa, fructosa, manosa y sacarosa) y de pentosas (xilosa, galactosa, arabinosa y rafinosa). [8]

La pulpa de remolacha (*sugar beet pulp*, SBP) es un importante subproducto de la industria azucarera. En Estados Unidos se producen más de 1 millón de toneladas secas de pulpa de remolacha, y en países de la Unión Europea cerca de 5 millones. [16]

El proceso industrial de obtención del azúcar a partir de la remolacha azucarera consta, en términos generales, de 6 etapas: lavado, cortado, difusión, depuración, purificación y cristalización.

En este proceso, la remolacha, tras ser lavada con agua y cortada en finas tiras, denominadas coquetas, en las dos primeras etapas, es sometida, en la etapa de difusión, a una operación de extracción del azúcar en agua caliente. De esta etapa se obtiene por un lado el jugo de difusión, rico en azúcares, y por otro lado la pulpa de remolacha. Esta pulpa agotada, que sale muy húmeda de la difusión, se prensa, se seca y, normalmente, se conforma en pellets, para facilitar así su conservación, almacenaje y transporte. El jugo de difusión, por otro lado, pasa a una etapa de depuración, y el jugo depurado, con una concentración en torno al 15% en sacarosa, es transformado hasta la obtención de un jarabe concentrado al 70%, mediante un proceso de evaporación multiefecto. Por último, se produce la cristalización del azúcar, donde se concentra el jarabe hasta alcanzar la sobresaturación y conseguir que cristalice la sacarosa. De esta operación se obtiene una mezcla de cristales y mieles, denominada masa cocida. Ésta se envía a las centrifugas donde se produce la separación de la sacarosa cristalizada que constituye el azúcar comercial. [17]

La pulpa de remolacha, obtenida en la etapa de difusión, es un residuo rico en celulosa digerible y azúcares solubles, y se utiliza generalmente en la

alimentación de los rumiantes, capaces de digerir la celulosa. Con este fin, suele ser utilizada como una pasta rica en agua con un 15-20% de materia seca y que debe ser en general ensilada, o como pulpa desecada envasada en "tortas" que luego pueden ser incorporadas a los piensos compuestos.

La pulpa de remolacha contiene un 20-25% de celulosa, un 25-36% de hemicelulosa (principalmente arabinanos), un 20-25% de pectina, un 10-15% de proteínas y un 1-2% de lignina (en base seca).

En los últimos años, debido a su alto contenido en hidratos de carbono, la pulpa de remolacha azucarera ha sido utilizada también para la extracción de pectina, para la hidrólisis enzimática a ácido galacturónico y arabinosa, y para la digestión anaerobia para la producción de metano y la fermentación a etanol. [16]

Debido a su composición en azúcares fermentables, la pulpa de remolacha azucarera ha sido investigada como materia prima prometedora para la fermentación ABE mediante *Clostridium beijerinckii*. [16]

La transformación de la pulpa de remolacha azucarera de biobutanol requiere técnicas de pretratamiento e hidrólisis enzimática para alterar la estructura y liberar azúcares simples, que pueden ser utilizados como sustrato para la producción de biocombustibles a través de la fermentación. Debido al bajo contenido de lignina de la pulpa de remolacha, no se requieren complejos pretratamientos como los usados convencionalmente con la materia lignocelulósica (generalmente la explosión de vapor) y se prefieren procesos de autohidrólisis a baja temperatura. Por otra parte, es necesario el uso de un cóctel de enzimas para liberar azúcares monoméricos, con el fin de obtener un medio de fermentación con un alto nivel de azúcares simples. [16]

2. OBJETIVO

El principal objetivo del presente Trabajo de Fin de Grado es realizar una simulación del proceso de obtención de biobutanol a partir de pulpa de remolacha utilizando el software de simulación de procesos Aspen Plus®, de forma que se consideren las principales etapas del mismo, esto es, las etapas de pretratamiento de la materia prima, hidrólisis enzimática, fermentación de hidrolizados y separación y recuperación de los productos de la fermentación ABE.

Para alcanzar este objetivo global, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Construir el diagrama de flujo de proceso en Aspen Plus.
- Implementar en Aspen Plus® las características y propiedades de la materia prima (pulpa de remolacha), definir componentes y establecer propiedades de corrientes sólidas, líquidas y en fase vapor.
- Seleccionar condiciones de operación de proceso.
- Implementar en la simulación los datos obtenidos en ensayos realizados previamente a escala de laboratorio que proporcionaron resultados óptimos de rendimientos y conversiones de proceso relativos a las etapas de pretratamiento, hidrólisis enzimática y fermentación mediante *Clostridium beijerinckii*.
- Analizar la configuración de la sección de separación y recuperación de productos mediante destilación utilizando Aspen Plus® como herramienta, teniendo como prioridad en el diseño maximizar la recuperación de los productos de fermentación, esto es, de butanol y acetona.
- Simular el diagrama de flujo del proceso de producción de biobutanol con Aspen Plus® en estado estacionario, para calcular balances de materia y de energía del proceso global, con el fin de estimar el rendimiento de producción de disolventes orgánicos a partir de pulpa de remolacha, identificar aquellas etapas que implican mayores consumos materiales y energéticos (electricidad, agua de refrigeración, vapor) y establecer que unidades producen mayores flujos de efluentes residuales.
- Realizar un análisis económico preliminar del proceso con Aspen Plus®, que incluya resultados de costes de equipos, costes de *utilities*, costes de

instalación y costes de operación, y conocer las etapas y equipos que implican mayores costes.

La simulación del proceso de producción de biobutanol proporcionara datos de flujos materiales y energéticos en estado estacionario que permitirán realizar una estimación técnica y económica preliminar del proceso y de su potencial escalado.

3. BASES DE DISEÑO

3.1. Sección de fermentación: resultados experimentales previos

Con el objetivo de obtener los parámetros necesarios para llevar a cabo la simulación del proceso de obtención de biobutanol a partir de pulpa de remolacha, como por ejemplo los rendimientos y conversiones de las reacciones presentes en las etapas de pretratamiento, hidrólisis enzimática y fermentación de azúcares, se llevaron a cabo una serie de ensayos en el laboratorio.

En estos ensayos, la pulpa de remolacha azucarera (SBP) fue investigada como materia prima para la fermentación ABE mediante *Clostridium beijerinckii* [16]. Las etapas llevadas a cabo fueron el pretratamiento de la materia prima, la hidrólisis enzimática y la fermentación. En la etapa de pretratamiento se evaluaron diferentes procesos, así como en la hidrólisis enzimática se evaluaron diferentes cargas de sólido. Además, se llevó a cabo una caracterización tanto de la materia prima sin pretratar como de la materia prima pretratada.

Los resultados experimentales obtenidos constituyen el punto de partida y la base del presente proyecto. Por ello, a continuación, se exponen de manera resumida los principales resultados obtenidos en las diferentes etapas que comprenden el proceso de obtención de biobutanol a partir de pulpa de remolacha. La descripción detallada de todos los ensayos realizados, así como los resultados, fueron publicados en la revista científica Bioresource Technology en el año 2015 bajo el título "Efficient acetone–butanol–ethanol production by *Clostridium beijerinckii* from sugar beet pulp" [16]. La publicación se puede consultar en el Anexo I.

3.1.1. Caracterización de la materia prima

El tipo de materia prima y la composición pueden tener impactos significativos en el diseño general del proceso y en su economía y puede influir en el diseño de componentes clave del proceso, como por ejemplo la selección del reactor de pretratamiento. La composición inicial de la materia prima, desde la perspectiva de sus potenciales azúcares, afecta directamente al rendimiento ABE (acetona-butanol-etanol) del proceso.

La materia prima utilizada para este proceso fue la pulpa de remolacha, que es un subproducto de la industria azucarera rico en celulosa digerible y azúcares solubles.



Figura 3.1. Aspecto de la pulpa de remolacha azucarera.

La composición de la pulpa de remolacha puede variar en función de diversos factores tales como la variedad de la remolacha azucarera, la región donde se cultivó, el clima, el tipo de suelo, las prácticas de fertilización, las prácticas de cosecha y almacenamiento, el tiempo de almacenamiento, etc.

Se realizó la caracterización de la materia prima inicial, esto es, de la pulpa de remolacha, siguiendo los Procedimientos Analíticos de Laboratorio de análisis del National Renewable Energy Laboratory (NREL) (LAP - 002, LAP - 003, LAP - 004, LAP - 017, LAP - 019) para la determinación de sólidos totales, extractivos, hidratos de carbono, lignina insoluble en ácido (AIL), lignina soluble en ácido (ASL) y cenizas en la biomasa [18]. La proteína cruda fue calculada como contenido en N \times 6.25, siendo N el nitrógeno Kjeldahl. El contenido en pectina se determinó mediante el método colorimétrico utilizando el ácido galacturónico como estándar [19].

La Tabla 3.1 muestra los resultados de la caracterización de la pulpa de remolacha sin pretratar (SBP).

Caracterización de la pulpa de remolacha	
SBP (% MS)	
Glucanos	20,34
Xilanos	1,73
Arabinanos	21,81
Galactanos	9,54
Mananos	0,62
Pectinas	27,34
AIL	1,93
ASL	0,03
Proteínas	7,36
Cenizas	3,41
Otros	5,90

Tabla 3.1. Caracterización de la pulpa de remolacha sin pretratar [16].

3.1.2. Pretratamiento térmico

Se sometió la pulpa de remolacha a diferentes tipos de pretratamiento con el objeto de facilitar su posterior hidrólisis enzimática y de este modo aumentar la concentración de azúcares en el medio de fermentación.

Se evaluaron tres pretratamientos diferentes: un pretratamiento con ácido sulfúrico al 0,66% (A), siendo el pH de los ensayos inferior a 1, un pretratamiento añadiendo ácido sulfúrico concentrado hasta alcanzar un pH alrededor de 4 (B), y un pretratamiento hidrotérmico (C), siendo el pH de los ensayos en este último pretratamiento de 4.8-5. La pulpa se había secado anteriormente en una estufa a 36°C. En todos los casos, el pretratamiento se llevó a cabo en botellas de vidrio de 500 mL en autoclave.

Las condiciones en todos los casos fueron las mismas:

Temperatura: 120°C

Tiempo: 5 min

Carga de sólido: 6% en masa de materia seca (MS)



Figura 3.2. Ensayos de pretratamiento hidrotérmico de pulpa de remolacha tras ser sacados del autoclave.

La Tabla 3.2 muestra los resultados de la caracterización del material resultante de los pretratamientos A, B y C. Todos los resultados se expresan en porcentaje en masa de materia seca (MS). La caracterización de esta materia se realizó siguiendo los mismos procedimientos analíticos que para la caracterización de la materia prima inicial, descritos en el apartado anterior.

Caracterización de la pulpa de remolacha pretratada			
	A (%MS)	B (%MS)	C (%MS)
Glucanos	34,39	23,76	22,50
Xilanos	3,01	0,31	0,46
Arabinanos	6,07	21,57	21,20
Galactanos	3,58	9,02	8,47
Mananos	1,45	1,09	0,68
Pectinas	22,85	21,12	18,94
AIL	9,59	4,24	6,25
ASL	0,02	0,03	0,03
Proteínas	9,80	8,14	8,22
Cenizas	3,51	4,22	7,15
Otros	5,73	6,50	6,10

Tabla 3.2. Caracterización de la pulpa de remolacha pretratada [16].

Dependiendo del tipo de pretratamiento, la recuperación de pulpa con respecto a la materia inicial fue diferente, así como la composición del líquido de pretratamiento (Tabla 3.3 y Tabla 3.4):

Recuperación fase sólida (%)		
A	B	C
38,6	86,1	85,3

Tabla 3.3. Recuperación de sólidos para los distintos pretratamientos [16].

Composición del líquido de pretratamiento (g/100 g SBP)			
	A	B	C
Glucosa	5,1	1,1	0,3
Fructosa	5,4	1,0	0,3
Arabinosa	15,8	0,4	0,3
Ácido acético	1,7	0,1	0,1
Ácido galacturónico	3,3	0,3	0,1
HMF	0,1	0,1	0,0

Tabla 3.4. Composición del líquido del pretratamiento para los distintos pretratamientos [16]. HMF: 5-hidroximetilfurfural

Se puede observar que para el pretratamiento A la pérdida de sólido está por encima del 60% y que en el líquido de pretratamiento aparecen elevadas concentraciones de azúcares, no pudiéndose utilizar en etapas posteriores debido a su pH (extremadamente bajo debido al ácido sulfúrico al 0,66%). En los otros pretratamientos, la pérdida de materia sólida (en torno al 15%) y la concentración de azúcares es notablemente inferior, pudiéndose emplear en este caso el líquido en la hidrólisis enzimática posterior.

3.1.3. Hidrólisis enzimática

La hidrólisis enzimática se llevó a cabo con tres cargas de sólido diferentes (5, 7,5 y 10%), y se utilizó como cóctel enzimático una mezcla de celulasas, β -glucosidasas y pectinasas. Los ensayos se llevaron a cabo en Erlenmeyer de 150 mL en incubadores orbitales. Para la pulpa pretratada mediante ácido sulfúrico al 0,66% (pretratamiento A), los ensayos se realizaron con agua destilada, puesto que el líquido de pretratamiento posee su pH extremadamente bajo. En el caso de los pretratamientos B y C, todos los ensayos se llevaron a cabo haciendo uso del líquido obtenido tras el pretratamiento. El pH de todos los ensayos fue ajustado a 5 mediante la adición de NaOH 3 M. Las condiciones de los ensayos fueron las siguientes (Tabla 3.5):

Condiciones hidrólisis enzimática			
Cargas de sólido (% MS)	5%	7,5%	10%
Enzimas			Incubador
Celulasa	15 FPU/g MS	Celluclast 1.5L	Temperatura: 50°C Tiempo: 72 horas 175 rpm
β -glucosidasa	0,05 g/g celulosa	Novozym 188	
Pectinasa	60 PGU/g MS	Pectinex SPL	

Tabla 3.5. Condiciones de hidrólisis enzimática para ensayos al 5, 7,5 y 10% en peso de materia seca [16].



Figura 3.3. Ensayos de hidrólisis enzimática en incubadores orbitales.

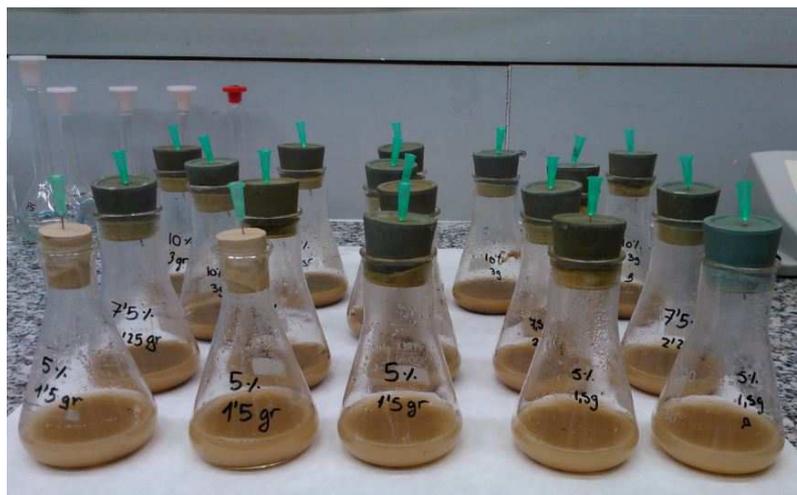


Figura 3.4. Hidrolizados de pulpa de remolacha obtenidos tras la hidrólisis enzimática.

Tanto la pulpa no pretratada como la pulpa pretratada fue sometida a hidrólisis enzimática. La glucosa, fructosa, arabinosa y ácido galacturónico (HGalac) fueron los principales productos obtenidos. Además, se obtuvieron en los hidrolizados pequeñas cantidades de ácido acético (Hac), mientras que apenas se encontró 5-hidroximetilfurfural (HMF) ni furfural, que son inhibidores típicos de los procesos de fermentación. A continuación (Tabla 3.6) se muestran los resultados con las concentraciones, expresadas tanto en g/L como en masa respecto a la masa seca (MS) de pulpa pretratada, de los productos liberados en el medio dependiendo del tipo de pretratamiento y de la carga de sólido en la hidrólisis enzimática:

Resultados Hidrólisis Enzimática de Pulpa de Remolacha sin pretratar							
Carga sólido (%)	glucosa (g/L)	fructosa (g/L)	arabinosa (g/L)	Hac (g/L)	HMF (g/L)	furfural (g/L)	HGalac (g/L)
5	2,88	2,12	0,03	0,32	0,00	0,00	0,00
7,5	5,11	3,44	0,11	0,43	0,00	0,00	0,00
10	6,71	4,97	0,19	0,29	0,00	0,00	0,00
Carga sólido (%)	glucosa (g/100g MS)	fructosa (g/100g MS)	arabinosa (g/100g MS)	Hac (g/100g MS)	HMF (g/100g MS)	furfural (g/100g MS)	HGalac (g/100g MS)
5	5,48	4,03	0,07	0,61	0,00	0,00	0,00
7,5	6,30	4,25	0,14	0,53	0,00	0,00	0,00
10	6,04	4,48	0,17	0,26	0,00	0,00	0,00

Resultados Hidrólisis Enzimática de Pulpa de Remolacha después de Pretratamiento A							
Carga sólido (%)	glucosa (g/L)	fructosa (g/L)	arabinosa (g/L)	Hac (g/L)	HMF (g/L)	furfural (g/L)	HGalac (g/L)
5	16,97	1,30	1,48	0,22	0,00	0,00	4,21
7,5	26,60	2,54	2,75	0,27	0,00	0,00	4,96
10	27,48	3,29	6,20	0,34	0,01	0,00	7,22
Carga sólido (%)	glucosa (g/100g MS)	fructosa (g/100g MS)	arabinosa (g/100g MS)	Hac (g/100g MS)	HMF (g/100g MS)	furfural (g/100g MS)	HGalac (g/100g MS)
5	32,24	2,48	2,82	0,43	0,00	0,00	8,00
7,5	32,81	3,13	3,39	0,33	0,00	0,00	9,42
10	24,73	2,96	5,58	0,30	0,01	0,00	13,72

Resultados Hidrólisis Enzimática de Pulpa de Remolacha después de Pretratamiento B							
Carga sólido (%)	glucosa (g/L)	fructosa (g/L)	arabinosa (g/L)	Hac (g/L)	HMF (g/L)	furfural (g/L)	HGalac (g/L)
5	13,87	5,03	5,70	0,59	0,00	0,00	6,52
7,5	22,05	8,63	9,66	0,81	0,00	0,00	8,76
10	29,64	10,71	12,73	1,10	0,00	0,00	12,19
Carga sólido (%)	glucosa (g/100g MS)	fructosa (g/100g MS)	arabinosa (g/100g MS)	Hac (g/100g MS)	HMF (g/100g MS)	furfural (g/100g MS)	HGalac (g/100g MS)
5	26,35	9,55	10,83	1,13	0,00	0,00	12,39
7,5	27,19	10,64	11,91	1,00	0,00	0,00	10,80
10	26,68	9,64	11,46	0,99	0,00	0,00	10,97

Resultados Hidrólisis Enzimática de Pulpa de Remolacha después de Pretratamiento C							
Carga sólido (%)	glucosa (g/L)	fructosa (g/L)	arabinosa (g/L)	Hac (g/L)	HMF (g/L)	furfural (g/L)	HGalac (g/L)
5	13,97	5,43	5,35	0,55	0,00	0,00	6,59
7,5	19,32	6,63	7,73	0,72	0,00	0,00	8,05
10	24,39	7,01	10,36	0,88	0,00	0,00	9,67
Carga sólido (%)	glucosa (g/100g MS)	fructosa (g/100g MS)	arabinosa (g/100g MS)	Hac (g/100g MS)	HMF (g/100g MS)	HMF (g/100g MS)	HGalac (g/100g MS)
5	26,55	10,31	10,17	1,05	0,00	0,00	12,53
7,5	23,83	8,17	9,53	0,89	0,00	0,00	9,93
10	21,95	6,31	9,33	0,79	0,00	0,00	8,71

Tabla 3.6. Concentración (g/L) y producción (g/100g MS) de los productos obtenidos tras la hidrólisis enzimática de la pulpa sin pretratar y pretratada [16].

La Tabla 3.7 muestra los resultados de los rendimientos de hidrólisis enzimática y los rendimientos globales de recuperación de azúcares y de liberación de ácido galacturónico después del pretratamiento y del proceso de sacarificación.

Los rendimientos de hidrólisis enzimática se calcularon como la relación entre los azúcares que se encuentran en los hidrolizados y los azúcares presentes en la pulpa de remolacha pretratada, y los rendimientos globales de recuperación de azúcares como la relación entre los azúcares que se encuentran en los hidrolizados y los azúcares presentes en la pulpa de remolacha inicial (la materia prima), teniendo en cuenta la recuperación de sólido para cada pretratamiento. Los rendimientos globales de ácido galacturónico se calcularon como la relación entre el ácido galacturónico encontrado en los hidrolizados y el presente en la pulpa de remolacha inicial.

Rendimientos HE (% azúcares en pulpa pretratada)				
Carga de sólido	SBP	A	B	C
5%	25,1	80,3	78,8	64,7
7.5%	22,2	80,3	79,5	66,4
10%	23,0	68,6	74,5	59,4
Rendimientos globales de recuperación de azúcares (% de azúcares en SBP)				
Carga de sólido	SBP	A	B	C
5%	25,1	34,5	70	54,5
7.5%	22,2	34,5	70,6	52,1
10%	23,0	29,5	66,2	52,0
Rendimientos globales HGalac (% de HGalac en SBP)				
Carga de sólido	SBP	A	B	C
5%	0,0	60,9	57,6	66,1
7.5%	0,0	53,9	49,2	52,4
10%	0,0	52,3	48,1	46,0

Tabla 3.7. Rendimientos de hidrólisis enzimática (HE), rendimientos globales de recuperación de azúcares y rendimientos globales de liberación de ácido galacturónico [16].

A modo de resumen, con respecto a la concentración de glucosa, se observa que se obtuvieron 27,5, 29,6 y 24,4 g/L en los hidrolizados al 10% tras los pretratamientos A, B y C, respectivamente. A pesar de que la concentración de glucosa es mayor en los hidrolizados del 10%, el desglose de la celulosa es más eficaz en los hidrolizados del 5% y 7,5%, puesto que se liberaron mayores cantidades de glucosa por 100 g de materia prima. En cuanto a la arabinosa, principal componente de la hemicelulosa, se obtuvieron concentraciones de 6,2, 12,7 y 10,4 g/L en los hidrolizados al 10% tras los pretratamientos A, B y C, respectivamente. La fructosa obtenida proviene de la disociación de la sacarosa presente en la pulpa de remolacha, obteniéndose concentraciones de hasta 10,7 g/L, en los hidrolizados al 10% tras el pretratamiento B, y el ácido galacturónico aparece como consecuencia de la actividad de la pectina.

Respecto a los rendimientos, para todos los tratamientos previos, se observa que los de hidrólisis enzimática fueron inferiores en los ensayos al 10% de carga sólida, ya que la mezcla y la transferencia de masa en la mezcla se ve desfavorecida por la viscosidad más alta en el medio. Los rendimientos de hidrólisis enzimática más altos, similares entre ellos, se obtuvieron en los ensayos al 7,5 % de carga sólida tras los pretratamientos A (80,3%) y B (79,5%).

En cuanto a los rendimientos globales de azúcares, se observa que éstos variaron de 29,5% a 34,5% en el pretratamiento A, de 66,2% a 70,6% en el pretratamiento B y de 52,1% a 54,5% en el pretratamiento C.

Los valores mínimos y máximos de rendimientos globales de recuperación de azúcares son valores próximos en todos los pretratamiento probados, lo que indica una alta eficiencia a cargas sólidas elevadas (10%). Los mejores resultados en términos de recuperación de azúcares se obtuvieron sometiendo la pulpa de remolacha a un pretratamiento hidrotérmico a pH 4 (pretratamiento B) y luego llevando a cabo una hidrólisis enzimática del material pretratado utilizando también la fase líquida obtenida en el pretratamiento. Así, en las mejores condiciones, el 70,6% de los azúcares presentes en la pulpa de remolacha inicial, que corresponden al 79,5% de los azúcares presentes en la pulpa de remolacha pretratada mediante el pretratamiento B, se liberan para su posterior bioconversión en disolventes en la etapa de fermentación ABE.

3.1.4. Fermentación mediante *Clostridium beijerinckii*

El proceso de fermentación de los hidrolizados de pulpa de remolacha mediante *C. beijerinckii* se llevó a cabo en frascos de vidrio encapsulados de 150 mL en condiciones anaerobias. Los hidrolizados de pulpa de remolacha constituyen la fase líquida resultante tras centrifugar los ensayos de hidrólisis y separar el residuo sólido (pulpa de remolacha agotada). El pH de los ensayos de fermentación fue ajustado a 6 mediante la adición de NaOH 3 M. Después de la esterilización, se añadieron al medio 3 soluciones: una de buffer, una de vitaminas y una de sales, y luego el precultivo se inoculó en 10% (v/v). La composición de estas disoluciones, así como la descripción de la preparación del inóculo, se encuentra detallada en el artículo publicado [16].

Las condiciones en todos los ensayos fueron:

Temperatura: 35 °C

Tiempo: 120 horas

Volumen de inóculo: 10% (v/v)



Figura 3.5. Hidrolizados de pulpa de remolacha usados para fermentar.

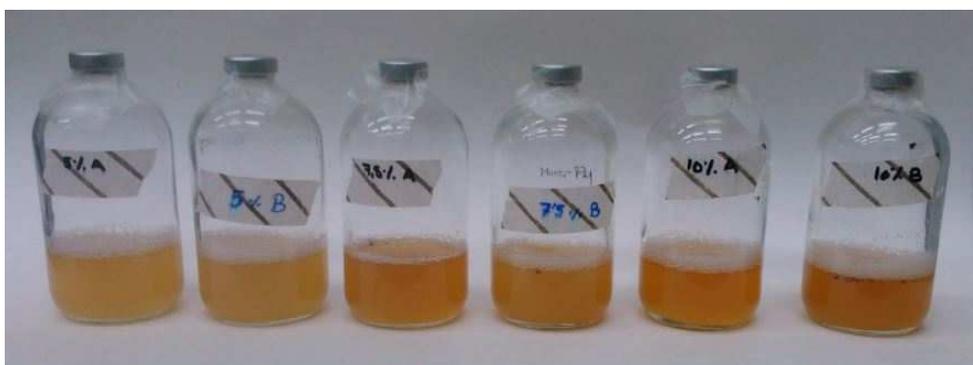


Figura 3.6. Ensayos de fermentación de los hidrolizados de pulpa de remolacha.

La Tabla 3.8 recoge los principales resultados, tanto en g/L como en masa referida a masa seca (MS) de pulpa pretratada, de los productos resultantes de la fermentación de los hidrolizados a las distintas cargas en la hidrólisis enzimática y para los distintos pretratamientos de la pulpa, siendo éstos el ácido láctico (Hlac), ácido acético (Hac), ácido butírico (Hbut), acetona (Acet) y butanol (But). Además, se muestran los rendimientos máxicos globales de butanol (Y But) y de acetona, butanol y etanol (Y ABE), respecto a la masa de azúcares consumidos (g/g), así como las producciones de butanol (But) y de acetona, butanol y etanol (ABE) respecto a la masa inicial de pulpa sin pretratar (g/kg SBP):

	Conversión azúcares (%)	Hlac (g/L)	Hac (g/L)	Hbut (g/L)	Acet (g/L)	But (g/L)	disolv (g/L)	Y but (g/g)	Y ABE (g/g)
Carga HE 5 %									
SBP_A	90,6	0,00	0,91	0,00	2,30	3,47	5,77	0,20	0,34
SBP_B	90,7	0,00	1,52	2,03	2,59	4,50	7,09	0,20	0,32
SBP_C	86,2	0,00	2,61	2,76	2,19	3,21	5,39	0,19	0,31
		Hlac (g/100g MS)	Hac (g/100g MS)	Hbut (g/100g MS)	Acet (g/100g MS)	But (g/100g MS)	disolv (g/100g MS)	Butanol (g/kg SBP)	ABE (g/kg SBP)
SBP_A		0,00	2,13	0,00	5,38	8,10	13,47	79,2	116,7
SBP_B		0,00	3,70	4,94	6,29	10,96	17,25	85,6	134,7
SBP_C		0,00	6,35	6,71	5,33	7,80	13,13	60,9	102,5

	Conversión azúcares (%)	Hlac (g/L)	Hac (g/L)	Hbut (g/L)	Acet (g/L)	But (g/L)	disolv (g/L)	Y but (g/g)	Y ABE (g/g)
Carga HE 7,5 %									
SBP_A	89,6	0,00	1,49	0,00	3,33	4,58	7,91	0,17	0,30
SBP_B	87,9	0,00	1,66	0,98	5,05	6,56	11,61	0,21	0,37
SBP_C	86,0	0,00	2,18	2,34	2,83	4,34	7,17	0,19	0,32
		Hlac (g/100g MS)	Hac (g/100g MS)	Hbut (g/100g MS)	Acet (g/100g MS)	But (g/100g MS)	disolv (g/100g MS)	Butanol (g/kg SBP)	ABE (g/kg SBP)
SBP_A		0,00	2,27	0,00	5,07	6,97	12,04	64,0	101,8
SBP_B		0,00	2,64	1,56	8,03	10,43	18,45	80,9	143,2
SBP_C		0,00	3,47	3,72	4,50	6,90	17,46	53,6	88,5

	Conversión azúcares (%)	Hlac (g/L)	Hac (g/L)	Hbut (g/L)	Acet (g/L)	But (g/L)	disolv (g/L)	Y but (g/g)	Y ABE (g/g)
Carga HE 10 %									
SBP_A	84,7	0,00	1,73	0,00	3,33	4,55	7,89	0,17	0,29
SBP_B	87,5	0,00	1,70	0,66	5,83	7,80	13,62	0,20	0,36
SBP_C	75,7	0,00	2,16	0,96	3,41	4,76	8,17	0,20	0,34

		Hlac (g/100g MS)	Hac (g/100g MS)	Hbut (g/100g MS)	Acet (g/100g MS)	But (g/100g MS)	disolv (g/100g MS)	Butanol (g/kg SBP)	ABE (g/kg SBP)
SBP_A		0,00	1,93	0,00	3,72	5,09	8,81	50,0	80,7
SBP_B		0,00	1,98	0,76	6,80	9,10	15,89	70,2	122,6
SBP_C		0,00	2,52	1,12	3,97	5,55	19,87	42,9	73,5

Tabla 3.8. Conversión global de azúcares (%), concentraciones (g/L) y producciones (g/100g MS) finales de ácidos y disolventes, rendimientos globales (g/g azúcares consumidos) de butanol y ABE y las producciones globales (g/kg pulpa) de butanol y disolventes para los hidrolizados de las distintas cargas en la hidrólisis enzimática y para los distintos pretratamientos de la pulpa [16].

En todos los ensayos, el microorganismo *C. beijerinckii* no fue capaz de producir etanol a partir de los hidrolizados de pulpa de remolacha, lo que puede resultar positivo para los consecuentes procesos de separación. El microorganismo fue capaz de fermentar eficazmente los hidrolizados de todos los pretratamientos estudiados y las concentraciones más altas de acetona y butanol se detectaron en los ensayos de los hidrolizados al 10% de carga sólida, lo cual también muestra que no hubo inhibición. En cuanto al ratio de producción Butanol: Acetona, en la literatura convencional el ratio Acetona: Butanol: Etanol es 3: 6: 1, pero puesto que el *C. beijerinckii* no es capaz de producir etanol a partir de la pulpa de remolacha azucarera, en este estudio la relación en el mejor tratamiento (SBP B al 7,5%) es Acetona (4.4): Butanol (5.6), lo que indica que la producción de acetona se ve favorecida pero la producción de butanol prácticamente en la misma proporción.

Se puede observar que los resultados de fermentación de los hidrolizados al 7,5% y 5% son similares a los obtenidos con los hidrolizados al 10%, pero se lograron concentraciones inferiores en acetona y butanol debido a la menor disponibilidad inicial de monosacáridos. Los mejores resultados en términos de concentración de acetona y butanol se encontraron en la fermentación de hidrolizados de pulpa pretratada a pH 4 y enzimáticamente hidrolizada al 10%, llegándose a obtener 5,8 g/L de acetona y 7,8 g/L de butanol y 0,36 g/g de rendimiento ABE.

Los resultados muestran que, en todos los ensayos, el 93,1%, 100,0% y 62,5% de la glucosa, fructosa y arabinosa inicial, respectivamente, fue consumida, lo que indica la preferencia del *C. beijerinckii* por los hidratos de carbono de seis átomos

de carbonos. En un trabajo anterior, este microorganismo también mostró el mismo comportamiento, consumiendo primero glucosa en lugar de xilosa [11]. Además, estos resultados están en concordancia con los obtenidos en [20], donde se observó la preferencia del microorganismo por glucosa sobre fuentes C5 en modelos de fermentación ABE por *C. beijerinckii*.

Hasta el momento, no se han encontrado en la literatura más resultados de fermentación ABE de pulpa de remolacha pretratada mediante el microorganismo *C. beijerinckii*, por lo que estos resultados sólo pueden ser comparados con otras, materias primas y microorganismos. En un estudio anterior, se obtuvieron rendimientos globales ligeramente más bajos a partir de paja de trigo usando el mismo microorganismo (127,7 g ABE/kg de paja de trigo) [11]. En el trabajo de Amiri y col. [21] se alcanzaron 123,9 g ABE/kg de paja de arroz pretratada y enzimáticamente hidrolizada usando *Clostridium acetobutylicum*. Por otro lado, los rendimientos ABE obtenidos en el presente estudio están en el rango de los obtenidos por Li y col. [22], donde alcanzaron 0,34 g/g de harina de yuca mediante *Clostridium acetobutylicum*.

3.2. Especificaciones generales de diseño

3.2.1. Unidades

El modelo Aspen desarrollado está basado en el conjunto de unidades requeridas por el propio programa de simulación para especificar las medidas de las variables de proceso y de las propiedades de los componentes: kg, kmol, atm, °C para las corrientes materiales y MMkcal (Gcal) para las corrientes de energía. Sin embargo, el programa puede proporcionar los valores de todas las variables en otras unidades, de un rango amplio del que dispone.

Las especificaciones y los resultados presentes en este trabajo se extrajeron directamente del modelo desarrollado por Aspen y tienden a ser expresados en unidades de kg (o kg/h), mol (o kmol/h), bar, °C para las corrientes materiales, y GJ (o GJ/h) para las corrientes de energía.

3.2.2. Carga de sólidos totales

El proceso desarrollado en el presente trabajo convierte una materia prima sólida (pulpa de remolacha) en un producto líquido (butanol). Gran parte de los flujos materiales presentes en el proceso tienen, por tanto, una fracción sólida y una fracción líquida. La cantidad relativa de sólidos en un flujo dado se denomina su "carga total de sólidos", y se define como el porcentaje en peso total de sólidos solubles (por ejemplo, azúcares y sales) y sólidos insolubles (por ejemplo, celulosa y lignina) en una corriente material. Para la mejor comprensión, la carga de sólidos solubles y la carga de sólidos insolubles en las corrientes de proceso se expresaron conjuntamente como "carga total de sólidos".

3.2.3. Rendimientos y conversiones de proceso

Los términos "rendimiento" y "conversión" se utilizan en este trabajo para describir el alcance de diversas reacciones químicas y bioquímicas. Aunque los cálculos proporcionados por Aspen pueden ser completamente rigurosos, tal detalle no está siempre garantizado en una simulación de un proceso como el presente.

Algunas operaciones unitarias, sobre todo las de separación sólido-líquido, se modelaron con un rendimiento fijo. Por otro lado, los biorreactores fueron modelados utilizando rendimientos y conversiones de reacciones específicas determinadas experimentalmente, en lugar usar expresiones cinéticas complejas y rigurosas. Este sencillo modelo estequiométrico sigue verificando los balances de masa y energía del proceso.

Así, todos los rendimientos y conversiones utilizados para la simulación de las reacciones presentes en las etapas de pretratamiento, hidrólisis enzimática y fermentación de azúcares del proceso, están extraídos de los resultados experimentales recogidos en [16] y presentados anteriormente, y suponen el punto de partida de este trabajo, manteniendo siempre las mismas condiciones, asegurando así la máxima fiabilidad de los resultados obtenidos.

4. SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS

4.1. Introducción a la simulación de procesos

La simulación de procesos es una herramienta que, a partir de las bases de diseño de un proceso, permite realizar una evaluación técnica y económica del mismo. Se puede aplicar en la fase de diseño de un proyecto con el fin de evaluar su factibilidad, o durante el desarrollo del proyecto, para optimizar el proceso y diseñar los equipos, o en plantas industriales ya operativas, con el objetivo de introducir mejoras en el proceso. [23]

Los programas de simulación se pueden usar para llevar a cabo balances rigurosos de materia y energía, que incluyen modelos detallados de los equipos del proceso. Además, se pueden usar para comparar diferentes configuraciones de proceso y escenarios y realizar análisis de sensibilidad del sistema con diferentes parámetros. [24]

Las etapas de construcción de un modelo de proceso con un programa de simulación son [24]:

1. Construcción del diagrama de proceso: se plantean todas las corrientes de entrada al proceso y las operaciones unitarias. El diagrama también debe incluir todas las corrientes de salida, que serán calculadas por el programa.
2. Definición de los componentes: es preciso definir todos los compuestos químicos que intervienen en el proceso y sus propiedades físicas y termodinámicas (a menudo incluidas en las bases de datos del propio programa informático).
3. Condiciones de operación: se deben definir las condiciones de operación para cada unidad de proceso (temperatura, presión, consumos energéticos, etc.) para todas las corrientes de entrada al sistema.

Existen algunas publicaciones en las que se describen simulaciones de diversos procesos de producción de bioetanol lignocelulósico, sin embargo, existen escasas referencias en la literatura sobre simulación del proceso de producción de biobutanol a partir de materia lignocelulósica.

En este trabajo, se han calculado los balances de materia y de energía del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha, teniendo en cuenta las etapas posteriores de separación y de recuperación de biobutanol.

Para la realización de los cálculos, se ha contado con el programa de simulación de procesos Aspen Plus® (Aspen Technology Inc., EEUU) disponible a través de la Universidad de Valladolid.

4.2. Software de Simulación

En la década de 1970 los investigadores del laboratorio de energía del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) desarrollaron un prototipo para la simulación de procesos al que llamaron Advanced System for Process Engineering (ASPEN). Este software fue comercializado en 1980 por una compañía denominada AspenTech, que se convirtió en la compañía líder en herramientas de modelado de proceso de diseño conceptual, optimización y control para la industria química y petroquímica. Dentro del amplio conjunto de herramientas de simulación de Aspen se encuentra Aspen Plus®, orientado a la simulación en estado estacionario y que usa un método de resolución secuencial modular, aunque en las últimas versiones ya permite la estrategia orientada a ecuaciones.

El programa Aspen Plus® (Aspen Technology Inc., EEUU) es actualmente una de las herramientas de simulación más ampliamente utilizadas en la industria química. También ha sido el programa más usado en los últimos 10 años para llevar a cabo evaluaciones tecno-económicas del proceso de producción de bioetanol y biobutanol a partir de materiales lignocelulósicos [24].

El programa consta de una librería de unidades de operación que se van conectando entre sí y una extensa base datos de propiedades físicas de un gran número de componentes puros. Aspen Plus® usa algoritmos de convergencia para resolver los balances de masa y energía y las ecuaciones de equilibrio, mediante una aproximación secuencial-modular, en la que los diferentes bloques operativos se calculan secuencialmente. Una de las ventajas del uso del programa Aspen Plus® para la simulación del proceso de producción de biobutanol a partir de biomasa lignocelulósica es que se puede definir una corriente sólida separada, la cual no interactúa con la fase líquida y nunca pasa a la fase vapor, por lo que no es necesario estimar las propiedades en fase vapor de los componentes definidos como sólidos. [24]

Para la simulación de los equipos se usaron los módulos pre-diseñados de Aspen Plus® para el cálculo de reactores, intercambiadores de calor, separadores, etc.

4.3. Implementación de componentes en Aspen Plus®. Modelo NREL para la definición de componentes

Para llevar a cabo la simulación, se utilizó como materia prima la pulpa de remolacha cuya caracterización quedó detallada en la Tabla 3.1.

Para definir las características de la materia prima sólida, es decir, de la pulpa de remolacha, en Aspen Plus®, se implementaron en la simulación glucano y arabinano, como fuente de azúcares fermentables, puesto que proporcionan la glucosa y la arabinosa presente en los hidrolizados; la pectina, que libera importantes cantidades de ácido galacturónico; la lignina; y un componente definido como "otros", que engloba xilano, manano y galactano, que están presentes en pequeña concentración y no se hidrolizan, las proteínas y cenizas, y una cantidad variable, no determinada, de azúcares libres, como sacarosa, que libera fructosa.

Así, la caracterización final de la materia prima tal y como se implementó en Aspen Plus® para la simulación del proceso, expresadas las concentraciones de los componentes en porcentaje en peso de materia seca, fue la que se detalla en la tabla siguiente (Tabla 4.1):

Composición de la materia prima implementada en Aspen Plus®	
	SBP (% MS)
Glucanos	20,3
Arabinanos	21,8
Pectina	27,3
Lignina	2,0
Otros	28,6

Tabla 4.1. Composición de la materia prima (pulpa de remolacha, SBP) definida en Aspen Plus®.

A pesar de la amplia base de datos de propiedades físicas que incluye el programa Aspen Plus®, faltan los datos de algunos compuestos imprescindibles en el proceso de producción de butanol lignocelulósico, como por ejemplo celulosa, hemicelulosa y lignina. Por ello, el National Renewable Energy Laboratory (NREL, Colorado, EEUU) desarrolló en 1996 una base de datos con las propiedades físicas de los componentes más significativos a partir de estimaciones, datos publicados en la literatura y determinaciones experimentales en laboratorio [25]. En este trabajo se han usado ambas fuentes (las bases de datos incluidas en Aspen Plus® y la publicada por el NREL) para definir las propiedades físicas de todos los compuestos implicados.

La base de datos de componentes definidos en Aspen para la posterior simulación incluye, por un lado, los compuestos implicados en el equilibrio líquido-vapor, tales como butanol, acetona, agua o ácidos acético, butírico y galacturónico, denominados por Aspen como “conventional components” y, por otro lado, los compuestos que son sólidos identificables, denominados por Aspen como “solids”.

Para los compuestos que intervienen en el equilibrio líquido-vapor, el simulador debe tener un conjunto completo de propiedades para que pueda hacer cálculos de equilibrio líquido-vapor.

Los componentes tales como glucosa y xilosa, que se encuentran inicialmente en forma polimérica pero que se liberan y forman parte de los hidrolizados acuosos en el proceso, fueron tratados como líquidos.

Los componentes de tipo “sólidos convencionales” pueden ser definidos por un número mínimo de propiedades, que son la densidad, calor de formación y capacidad calorífica. En cambio, los componentes que intervienen en el equilibrio líquido-vapor, necesitan más propiedades para ser completamente definidos, tal y como se indica en la Tabla 4.2.

Líquidos/Gases	Sólidos
Peso molecular	Peso molecular
Temperatura crítica	Calor de formación
Presión crítica	Volumen molar de sólido
Volumen crítico	Capacidad calorífica del sólido
Factor acéntrico	
Calor de formación	
Energía libre de formación de gas ideal	
Presión de vapor	
Calor de vaporización	
Volumen molar del líquido	
Capacidad calorífica de gas ideal	
Capacidad calorífica del líquido	

Tabla 4.2. Propiedades requeridas para la definición en Aspen de nuevos componentes. [25]

A continuación, la Figura 4.1 muestra todos los componentes que pueden estar presentes en el proceso y que fueron, por tanto, especificados en Aspen, antes de comenzar la simulación:

Component ID	Type	Component name	Alias
▶ GLUCAN	Solid		
ARABINAN	Solid		
LIGNIN	Solid		
PECTIN	Solid		
OTHERS	Solid		
GLUCOSE	Conventional	DEXTRROSE	C6H12O6
FRUCTOSE	Conventional	D-FRUCTOSE	C6H12O6-N1
ARABINOS	Conventional	XYLOSE	C5H10O5-D2
ACETI-01	Conventional	ACETIC-ACID	C2H4O2-1
ACETO-01	Conventional	ACETONE	C3H6O-1
SULFU-01	Conventional	SULFURIC-ACID	H2SO4
WATER	Conventional	WATER	H2O
D-GAL-01	Conventional	D-GALACTURONIC-ACID-MONOHY	C6H10O7
N-BUT-02	Conventional	N-BUTANOL	C4H10O-1
5-HYD-01	Conventional	5-HYDROXYMETHYLFURFURAL	C6H6O3-N5
N-BUT-01	Conventional	N-BUTYRIC-ACID	C4H8O2-1
D-LAC-01	Conventional	D-LACTIC-ACID	C3H6O3-N3
CELLULAS	Solid		
NAOH	Conventional	SODIUM-HYDROXIDE	NAOH
OH-	Conventional	OH-	OH-
NA+	Conventional	NA+	NA+
ZYMO	Solid		

Figura 4.1. Lista de componentes presentes en el proceso y especificados en Aspen.

De todos los componentes indicados en la Figura 4.1., fue necesario definir e implementar en Aspen Plus® las propiedades de todos los sólidos (glucanos, arabinanos, lignina, pectina, otros, celulasa y microorganismos) y de los azúcares (glucosa, fructosa y arabinosa). Aunque estos últimos sí se encuentran en la base de datos de Aspen (como dextrosa, fructosa y xilosa, respectivamente), no están del todo definidos, y es necesario completar sus propiedades. Por tanto, para definir estos diez componentes citados, se hizo uso de la base de datos y propiedades del NREL mencionada anteriormente, pues proporciona todas las propiedades requeridas por el programa (Tabla 4.2).

La base de datos del NREL proporciona las propiedades para los siguientes componentes: glucosa, xilosa, celulosa, xilanos, lignina, *zymo* (bacteria *Z. mobilis*), celulasa, biomasa, sólidos desconocidos solubles, sólidos solubles y *gypsum*. De todos ellos, la glucosa, xilosa, sólidos desconocidos solubles y sólidos solubles, son considerados como líquidos y el NREL proporciona las propiedades requeridas (Tabla 4.2), y lo mismo para el resto, que son considerados sólidos.

A continuación (Tabla 4.3), se muestra una relación de los componentes del proceso que fue necesario definir mediante la base de datos del NREL, cada cual junto con el componente, de entre los de la base de datos del NREL, del cual se tomaron las propiedades.

Componente	Referencia
GLUCOSA (Conventional)	NREL Databank para "Glucosa"
FRUCTOSA (Conventional)	NREL Databank para "Glucosa"
ARABINOSA (Conventional)	NREL Databank para "Xilosa"
GLUCANOS (Solid)	NREL Databank para "Celulosa"
ARABINANOS (Solid)	NREL Databank para "Xilanos"
PECTINA (Solid)	NREL Databank para "Lignina"
LIGNINA (Solid)	NREL Databank para "Lignina"
OTROS (Solid)	NREL Databank para "Lignina"
CELULASA (Solid)	NREL Databank para "Celulosa"
ZYMO (Solid)	NREL Databank para "Zymo"

Tabla 4.3. Lista de componentes definidos mediante las propiedades proporcionadas por el NREL.

Tanto la glucosa como la fructosa fueron definidas considerando las propiedades de la glucosa, puesto que son ambos aldohexosas. La arabinosa fue definida con las mismas propiedades de la xilosa, puesto que, como ésta, es una aldopentosa.

Los glucanos son un tipo de polisacáridos formados específicamente por unidades de D-glucosa, y entre ellos se encuentran polisacáridos como el glucógeno, el almidón y la celulosa. Por tanto, las propiedades de los glucanos serán las mismas que las propiedades de la celulosa. Los arabinanos son un tipo de polisacáridos formados por unidades monómeras de arabinosa, y pueden ser definidos con las propiedades de los xilanos, polisacáridos formados por unidades monómeras de xilosa. La pectina, la lignina y el componente "otros" fueron definidos todos con las propiedades de la lignina (un polímero orgánico aromático), debido a la necesidad de definir ambos componentes como sólidos, puesto que, aunque el NREL proporciona propiedades para sólidos solubles desconocidos, éstos estarían en fase líquida, lo cual no es apropiado para los citados componentes, que estarán siempre en fase sólida. En el caso del microorganismo (*zymo*) se consideraron las propiedades de la bacteria *Z. mobilis*, proporcionadas por el NREL, aunque en el proceso de fermentación se trabaje con la bacteria *C. beijerinckii*, puesto que no se han encontrado las propiedades necesarias para definir este microorganismo.

Los valores de todas las propiedades implementadas para la definición de estos componentes se encuentran recogidos en el Anexo II. Cabe señalar que algunas propiedades son calculadas por Aspen mediante diferentes correlaciones con la temperatura (*T-dependent properties*), por lo que se implementan en el programa diversos coeficientes proporcionados por la base de datos del NREL. De otras propiedades, el NREL proporciona directamente su valor (*Scalar properties*), y es éste el que se implementa en el programa (Tabla 4.4). [33]

	Propiedad	Nomenclatura	Tipo
LÍQUIDOS	Peso molecular	MW	Scalar
	Temperatura crítica	TC	Scalar
	Presión crítica	PC	Scalar
	Volumen crítico	VC	Scalar
	Factor acéntrico	OMEGA	Scalar
	Calor de formación	DHFORM	Scalar
	Energía libre de formación de gas ideal	DGFORM	Scalar
	Presión de vapor	PLXANT	T-dependent
	Calor de vaporización	DHVLWT	T-dependent
	Volumen molar del líquido	RKTZRA	Scalar
	Capacidad calorífica de gas ideal	CPIG	T-dependent
	Capacidad calorífica del líquido	CPLDIP	T-dependent
SÓLIDOS	Peso molecular	MW	Scalar
	Calor de formación	DHSFRM	Scalar
	Volumen molar de sólido	VSPOLY	T-dependent
	Capacidad calorífica del sólido	CPSP01	T-dependent

Tabla 4.4. Relación de propiedades proporcionadas por el NREL e implementadas en Aspen en función de si el componente es líquido (*conventional*) o sólido.

4.4. Caracterización e implementación de corrientes sólidas en Aspen Plus®

El programa Aspen Plus® ofrece una solución integrada para la simulación de procesos que contienen sólidos, pues proporciona herramientas con las que es posible caracterizar y modelar estos componentes y obtener resultados fiables. Así, es posible simular procesos que contienen tanto fluidos como sólidos en el mismo entorno de simulación, lo que permite la puesta en marcha de diseños consistentes.

Para ello, en primer lugar, al crear el nuevo modelo, se seleccionó una plantilla de sólidos con unidades métricas (Figura 4.2). Esto especifica automáticamente las unidades globales, establece los tipos de corriente como "MIXCIPSD" (es decir, permite que los flujos materiales presentes en el proceso tengan una fracción sólida y una fracción líquida), y selecciona como base de flujo la masa (flujo másico).

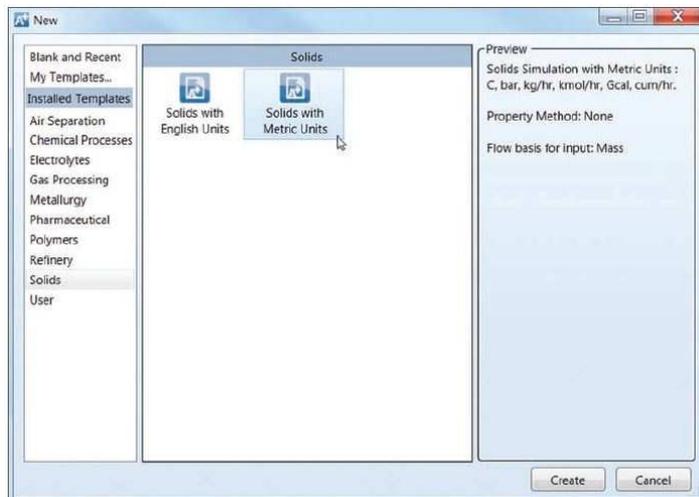


Figura 4.2. Plantilla seleccionada en Aspen para el modelo a simular.

Otro punto importante en Aspen, antes de comenzar a implementar el modelo a simular, en el entorno de propiedades, es la especificación de los componentes del modelo, lo cual ha quedado detallado en el apartado anterior. Sin embargo, es importante recalcar que, una vez especificado un compuesto, si éste es sólido,

hay que cambiar su descripción por defecto de "conventional" a "solid" (Figura 4.3). Esto se realizó para los siguientes componentes: glucanos, arabinanos, lignina, pectina, otros, celulosa y zymo (bacteria).

Component ID	Type	Component name	Alias
GLUCAN	Solid		
ARABINAN	Solid		
LIGNIN	Solid		
PECTIN	Conventional		
OTHERS	Solid		
GLUCOSE	Nonconventional	DEXTROSE	C6H12O6
FRUCTOSE	Pseudocomponent	D-FRUCTOSE	C6H12O6-N1
ARABINOS	Assay	XYLOSE	C5H10O5-D2
ACETI-01	Blend	ACETIC-ACID	C2H4O2-1
ACETO-01	Hypothetical liquid	ACETONE	C3H6O-1
	Polymer		
	Oligomer		
	Segment		

Figura 4.3. Selección del tipo de componente en Aspen.

Una vez en el entorno de simulación, antes de definir las corrientes iniciales, en el apartado de configuración, en la pestaña de especificaciones, se seleccionó una clase de corriente apropiada. Típicamente, "MIXCIPSD" es una buena opción cuando los sólidos convencionales están presentes con una distribución de tamaños de partícula conocida o estimable. (Figura 4.4).

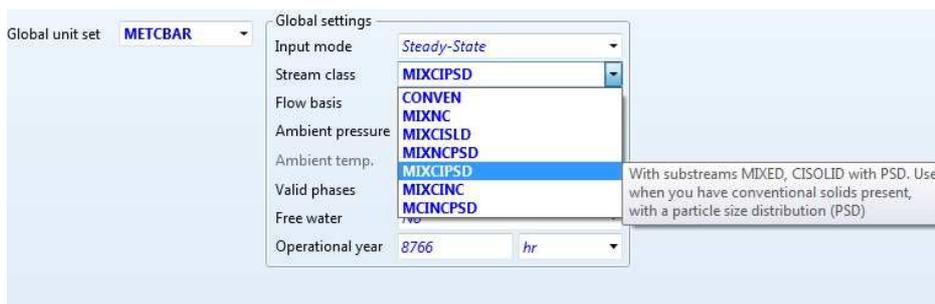


Figura 4.4. Selección del tipo de corriente en Aspen.

A continuación, fue necesario definir la distribución de tamaños de partícula. Para ello, en el apartado de configuración, en la pestaña de sólidos, se creó un "PSD Mesh" (malla de distribución de tamaños de partículas de sólidos) del tipo equidistante, con un tamaño de partícula $1 \pm 0,5$ mm (el tamaño de las

partículas de pulpa de remolacha molida fue, aproximadamente, de 1 mm de diámetro) (Figura 4.5).

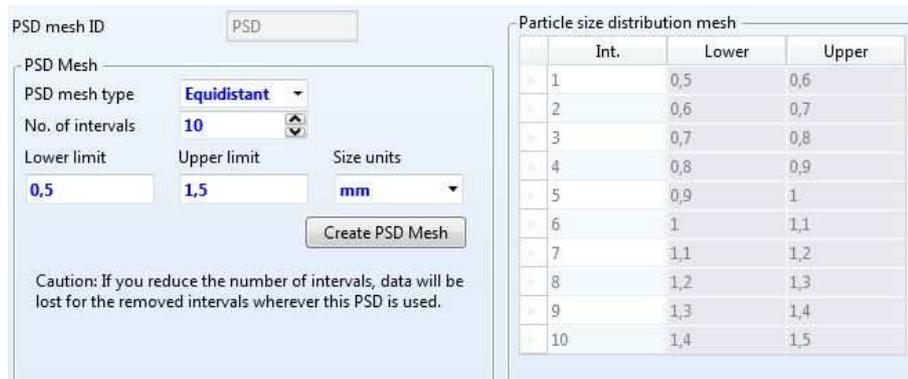


Figura 4.5. Creación de la malla de distribución de tamaños de partículas de sólidos en Aspen.

En último lugar, a la hora de definir las corrientes en la simulación, en el caso de que ésta sea sólida, hay que completar únicamente los datos de la pestaña denominada “CI Solid”, y dejar en blanco los de la denominada “Mixed”. Si la corriente tiene una fracción sólida y una líquida, hay que completar ambas pestañas, puesto que, aunque la corriente sea una en la práctica, hay que definir por un lado el flujo sólido (con los componentes sólidos) y por otro el flujo líquido (con los componentes “convencionales”) (Figura 4.6).

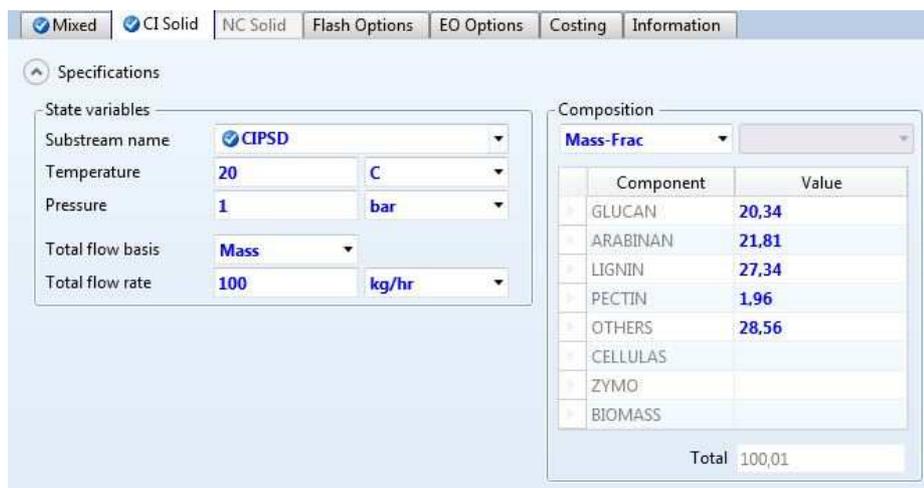


Figura 4.6. Definición de una corriente sólida en Aspen.

A la hora de presentar Aspen los resultados de la simulación, las corrientes se expresan divididas en dos subcorrientes: la subcorriente “Mixed”, donde se presentan los resultados para el flujo líquido, y la subcorriente “Solids”, donde se presentan los resultados para el flujo sólido. [26]

4.5. Descripción general del proceso

El proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha, por la ruta bioquímica, que se pretende simular, consta de cuatro etapas principales. Las tres primeras son las propias de la fermentación ABE a partir de materia prima lignocelulósica: etapa de pretratamiento de la materia prima, etapa de hidrólisis enzimática y etapa de fermentación. La cuarta etapa, que será en realidad una unidad más compleja que contenga varias operaciones, comprende la separación y purificación de los productos, esto es, de la acetona y el butanol.

A estas etapas habría que sumar el transporte, almacenamiento y acondicionamiento de la biomasa previo al pretratamiento, el tratamiento de los efluentes del proceso y los posibles procesos de co-generación, como la combustión del residuo sólido (la pulpa de remolacha agotada) y la producción de biogás por digestión anaerobia de las aguas residuales derivadas de la destilación. Debido a su complejidad y la escasez de datos disponibles, estas etapas periféricas no se abordaron en la simulación llevada a cabo en este trabajo. De cualquier forma, el estudio de las etapas principales del proceso (pretratamiento, hidrólisis, fermentación y operaciones de separación) es suficiente para hacer una evaluación técnica-económica preliminar del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha.

Como se detalló en las bases de diseño, las tres primeras etapas del proceso a simular (pretratamiento de la materia prima, hidrólisis enzimática y fermentación), están basadas en las experiencias realizadas y recogidas en el artículo de Bellido y col. [16]. Así, estas etapas han sido simuladas en las mismas condiciones que en el mencionado trabajo, y, para la simulación de las reacciones que se producen en las etapas de pretratamiento, hidrólisis enzimática y fermentación de azúcares del proceso, se han usado los resultados de rendimientos y conversiones obtenidos en los resultados experimentales previos.

Sin embargo, la etapa de separación y recuperación de productos ha sido directamente estudiada mediante la simulación en Aspen, y el diseño adoptado para esta unidad se basó en la denominada destilación clásica.

Hasta la década de 1980, en las plantas de producción comercial de biobutanol, la separación de los productos de la fermentación ABE se llevaba a cabo en una serie de cinco columnas de destilación en continuo, siendo las dos últimas las responsables de la separación butanol-agua, mezcla binaria que presenta un azeótropo (58% butanol y 42% agua, en masa), a presión atmosférica, a la temperatura de 92,5°C.

Esta unidad de separación, basada en un tren de torres de destilación, es conocida como una unidad de separación de "destilación clásica", y constituye la base para el análisis tecno-económico de este proceso, que permitiría la posterior comparación de este proceso con otros que incluyan otras alternativas de separación basadas en operaciones más novedosas, como son la extracción, extracción supercrítica, stripping, adsorción, pervaporación... [27] [28]

Así, este diseño de la unidad de separación fue el adoptado en el presente proyecto.

La Figura 4.7 muestra el diagrama de bloques que resumiría el proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha:

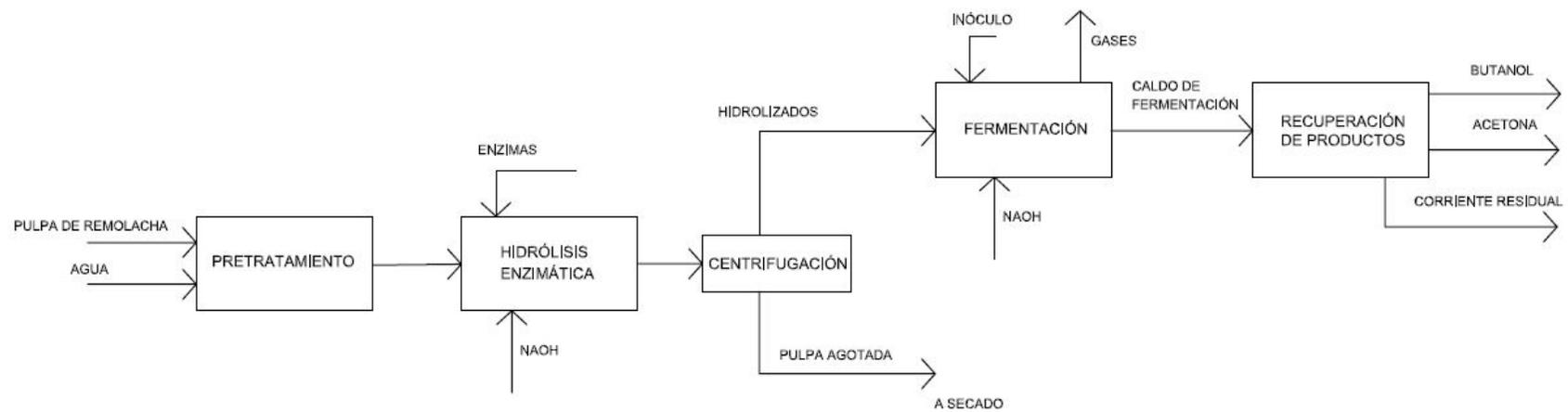


Figura 4.7. Diagrama de bloques del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha.

La pulpa de remolacha es inicialmente molida a aproximadamente 1 mm. La molienda previa al pretratamiento es un proceso con un considerable gasto energético, que depende tanto del tamaño de partícula del que se parte como del tamaño final deseado. Sin embargo, esta etapa no se toma en consideración en los cálculos efectuados, debido a su variabilidad en función de la materia prima a trabajar. La composición química del material de partida ha quedado detallada en la Tabla 3.1.

El pretratamiento escogido para la simulación fue el pretratamiento hidrotérmico de la materia prima. La pulpa de remolacha seca es introducida en el reactor de pretratamiento en una proporción másica respecto del agua del 6%. El tiempo de residencia en el reactor es de 5 minutos y la temperatura de reacción es 120°C. La recuperación de pulpa con respecto a la materia inicial introducida al reactor es del 85,3 %, y la composición, tanto de la materia sólida como del líquido de la mezcla obtenida tras el pretratamiento, se encuentra detallada en las bases de diseño (Tabla 3.2 y Tabla 3.4).

El pH de la mezcla resultante tras el pretratamiento es de aproximadamente 4,2 y, para la neutralización hasta el pH 5 necesario antes de la etapa de hidrólisis enzimática, se introduce el volumen necesario de NaOH 6 M.

La operación de hidrólisis enzimática tiene lugar en un reactor a 50°C y pH 5. La pulpa de remolacha pretratada, esto es, la fracción sólida, constituye el 5%, en peso de la mezcla reaccionante. El tiempo de reacción es de 72 h y la agitación es de 175 rpm. El cóctel enzimático comprende celulasas (Celluclast 1.5L, 15 FPU/g MS), β -glucosidasas (Novozyme 188, 0,05 g/g celulosa) y pectinasas (Pectinex SPL, 60 PGU/g MS). La hidrólisis enzimática proporciona rendimientos de azúcares (porcentaje de azúcares respecto a los azúcares presentes en la materia prima pretratada) de aproximadamente el 65%. En los hidrolizados, se obtienen concentraciones de azúcares de aproximadamente 14 g/L de glucosa, 5,4 g/L de fructosa y 5,4 g/L de arabinosa (Tabla 3.6).

A continuación se encuentra una operación de centrifugación, de la cual se obtienen los hidrolizados, que han de ser neutralizados con NaOH 6 M desde un pH de aproximadamente 3,3 hasta 6, antes de la fermentación.

La etapa de fermentación tiene lugar en un fermentador en condiciones anaerobias a 35°C y pH 6, y se inocula *C. beijerinckii* 10% v/v. El tiempo de reacción es de 120 h. Tras la fermentación, se obtienen conversiones de azúcares del 86,2%, es decir, el 86,2% de los azúcares es consumido por el

microorganismo, y se obtienen unos rendimientos de butanol y de ABE (g/g azúcares consumidos) de 0,20 y 0,34 respectivamente. Las producciones finales de butanol y de ABE (g/kg materia prima) son de 60,9 y 102,5 (Tabla 3.8).

El caldo de fermentación obtenido pasa a almacenarse a un tanque pulmón o de almacenamiento intermedio, desde el cual se bombea a la sección de separación, operando así ésta en continuo y con un flujo de alimentación regulable.

El sistema de separación y recuperación del butanol consiste en una secuencia de cinco torres de destilación.

La primera columna es de agotamiento, y permite extraer del sistema, por colas, los azúcares restantes, la mayoría del ácido acético, butírico y galacturónico, el NaOH y gran cantidad de agua. El destilado de esta columna, que contiene básicamente butanol, acetona y agua, es alimentado a una segunda columna de agotamiento, que permite la concentración de los disolventes, obteniéndose un destilado de similar concentración de butanol, acetona y agua, y una corriente de colas de prácticamente agua pura. El destilado de esta segunda columna es alimentado a una tercera, donde se obtiene, por cabezas, un destilado de acetona de elevada pureza.

La corriente de colas de la tercera columna, que es prácticamente una mezcla binaria de butanol y agua, entra a un sistema de dos columnas de agotamiento y un decantador que permite la separación de esta mezcla rompiendo el azeótropo binario y heterogéneo que posee. La mezcla de la corriente de colas de la tercera columna junto con las corrientes de cabeza de las dos torres que conforman este subsistema entra al decantador. En el decantador tiene lugar la separación de fases líquidas, formándose una fase mayoritariamente acuosa y una fase mayoritariamente de butanol. La fase rica en agua se alimenta a la cuarta columna, de donde se obtiene por colas una corriente de agua pura, y por cabezas un destilado que se recircula para volver al decantador. Por otro lado, la fase rica en butanol se alimenta a la quinta columna, de donde se obtiene por colas la corriente de producto de butanol de elevada pureza, y el destilado se recircula para volver al decantador.

La Tabla 4.5 resume los parámetros de partida más importantes usados en la simulación:

Etapa	Parámetros	Datos
Alimentación		
	Materia prima	Pulpa de remolacha (Tabla 3.1)
	Flujo másico	100 kg/h
Pretratamiento		
	Agente	Agua
	Carga de sólido	6 % (w/w)
	Temperatura	120 °C
	Tiempo de reacción	5 min
	Recuperación de sólido	85,32%
	Composición pulpa pretratada y líquido	Tablas 3.2 y 3.4
Ajuste pH previo hidrólisis		
	Agente básico	NaOH 6M
	pH inicial	4,2
	pH final	5
Hidrólisis enzimática		
	Carga de sólido	5% (w/w)
	Temperatura	50 °C
	Tiempo de reacción	72 h
	Coctel enzimático	Celluclast 1.5L:15 FPU/g MS Novozyme 188: 0,05 g/g celulosa Pectinex SPL: 60 PGU/g MS
	pH	5
	Conversiones y Producciones	Tablas 3.6 y 3.7
Ajuste pH previo fermentación		
	Agente básico	NaOH 6M
	pH inicial	3,3
	pH final	6
Fermentación		
	Temperatura	35 °C
	Microorganismo	<i>Clostridium beijerinckii</i>
	pH	6
	Tiempo de reacción	120 h
	Inóculo	10 % (v/v)
	Conversiones y Producciones	Tabla 3.8
Destilación		
	Columna 1	
	Configuración	Torre de agotamiento
	Presión	1 bar
	Nº Platos	50
	Ratio colas/alimentación (masa)	0,8

Columna 2	
Configuración	Torre de agotamiento
Presión	1 bar
Nº Platos	30
Ratio colas/alimentación (masa)	0,93
Columna 3	
Configuración	Torre de destilación clásica
Presión	1 bar
Nº Platos	30
<i>Light key distillate recovery</i>	Acetona: 0,98
<i>Heavy key distillate recovery</i>	Agua: 0,02
Columna 4	
Configuración	Torre de agotamiento
Presión	1 bar
Nº Platos	20
Ratio colas/alimentación (masa)	0,10
Columna 5	
Configuración	Torre de agotamiento
Presión	1 bar
Nº Platos	20
Ratio colas/alimentación (masa)	0,10

Tabla 4.5. Parámetros de partida más importantes usados para la simulación.

La simulación mediante el programa Aspen Plus® del proceso descrito se realizó mediante dos simulaciones independientes: la primera engloba las etapas de pretratamiento, hidrólisis y fermentación, y constituye la denominada “Sección de fermentación”, la cual se desarrolla partiendo de un flujo base de 100 kg/h de pulpa de remolacha; y la segunda comprende las operaciones de separación y recuperación de productos, constituyendo la denominada “Sección de separación”, y se desarrolla a partir de un flujo base de 5000 kg/h del caldo de fermentación obtenido en la sección de fermentación.

El objeto de desarrollar este proceso en dos simulaciones distintas es asegurar la operación en continuo en la sección de separación, lo cual se consigue con el uso de un tanque pulmón entre ambas unidades, en el cual se almacena el caldo de fermentación, y desde el cual se bombea, hasta la sección de separación, un flujo establecido de alimentación para la misma. Todos los procesos simulados describen el comportamiento de la planta en régimen estacionario.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Resultados de la simulación del proceso

Las Figuras 5.1 y 5.2 presentan el diagrama de flujo global del proceso estudiado, tal y como se implementó en el programa Aspen Plus®:

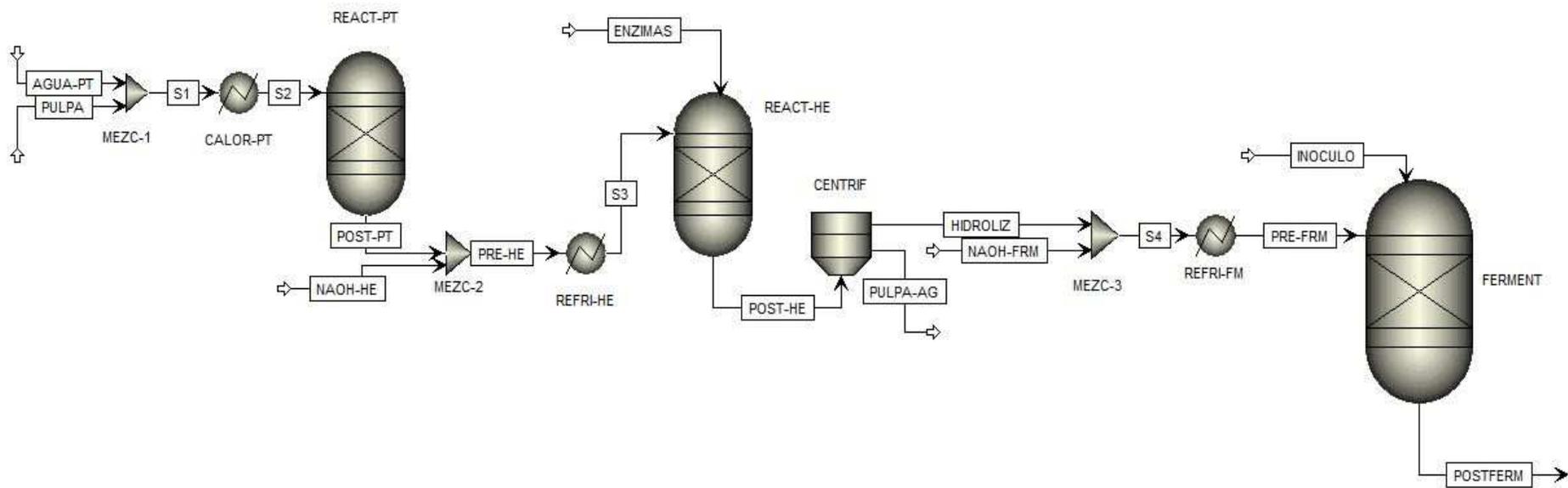


Figura 5.1. Diagrama de flujo global del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha: Sección de fermentación.

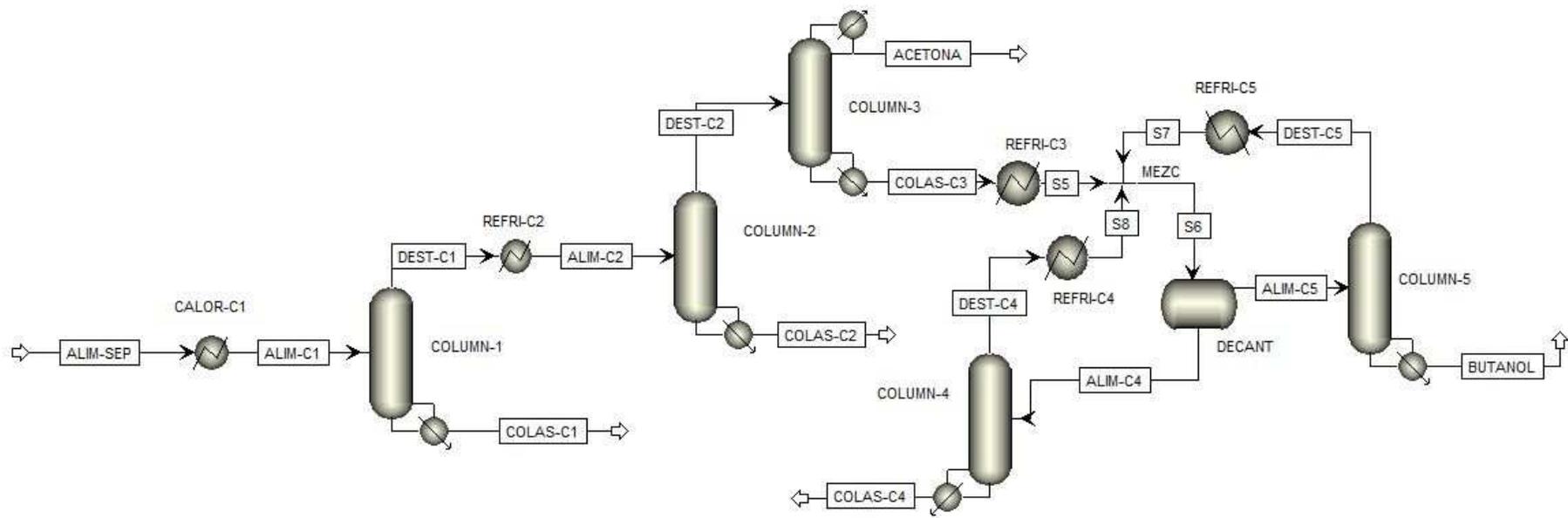


Figura 5.2. Diagrama de flujo global del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha: Sección de separación.

Como se puede observar en los diagramas, el proceso cuenta con las etapas de pretratamiento, hidrólisis enzimática, fermentación, y separación y recuperación de productos, que se describieron en el apartado 4.5. Las tres primeras etapas citadas, que constituyen la sección de fermentación, se concretan, básicamente, en el reactor correspondiente, e incluyen también algunas operaciones simples de calentamiento o refrigeración, separación de materia o ajuste de pH. La cuarta etapa, que conforma la sección de separación, es, en cambio, mucho más compleja, y comprende cinco torres de destilación además de un decantador y diversas operaciones de intercambio de calor.

En total existen 6 corrientes de entrada al proceso: la materia prima, esto es, la pulpa de remolacha azucarera (corriente PULPA); el agua necesario para el pretratamiento (corriente AGUA-PT); la disolución de NaOH 6M para el ajuste de pH previo a la operación de hidrólisis enzimática (corriente NAOH-HE); el cóctel enzimático (corriente ENZIMAS); la disolución de NaOH 6M para el ajuste de pH previo a la operación de fermentación (corriente NAOH-FRM); y el inóculo de *Clostridium beijerinckii* (corriente INOCULO).

Por otra parte, existen también 6 corrientes de salida del proceso: la pulpa de remolacha agotada, que es separada de los hidrolizados tras la etapa de hidrólisis enzimática (corriente PULPA-AG); la corriente de colas de la primera columna de destilación (corriente COLAS-C1); la corriente de colas de la segunda columna de destilación (corriente COLAS-C2); el destilado de la tercera columna de destilación, que es el producto acetona (corriente ACETONA); la corriente de colas de la cuarta columna de destilación (corriente COLAS-C4); y la corriente de colas de la quinta columna de destilación, que es el producto butanol (corriente BUTANOL). Además, existe en el proceso una corriente de salida de gases, mayoritariamente CO₂, del fermentador, aunque esta corriente no ha podido ser simulada con el programa.

A continuación se muestra y se describe en detalle cada bloque del proceso simulado, y se muestran algunos de los resultados principales:

5.1.1. Etapa de pretratamiento de la materia prima

En la figura inferior (Figura 5.3) se representa la parte del diagrama de flujo correspondiente al pretratamiento de la pulpa de remolacha mediante un proceso de autohidrólisis (denominado pretratamiento hidrotérmico).

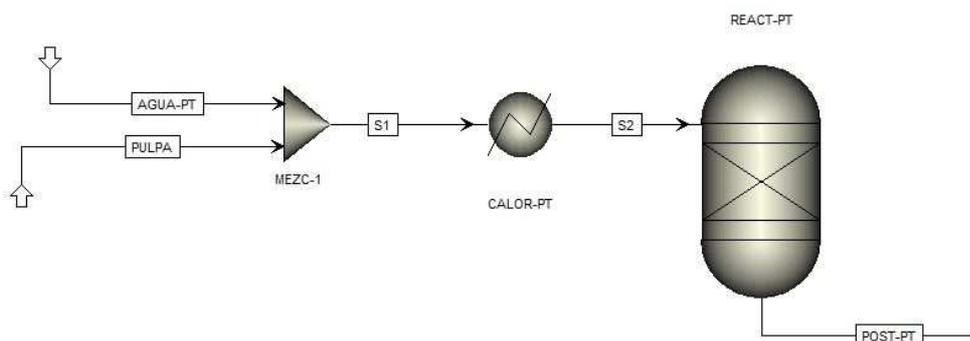


Figura 5.3. Diagrama de flujo de la etapa de pretratamiento de la pulpa de remolacha.

La pulpa de remolacha es inicialmente molida hasta aproximadamente 1 mm. Este proceso de molienda, como se explicó en el apartado 4.5, no se ha considerado en la simulación llevada a cabo, debido a su variabilidad en función de la materia prima a trabajar.

Se ha considerado un flujo másico de pulpa de remolacha (corriente PULPA), que se alimenta al proceso, de 100 kg/h, así como un flujo de agua (corriente AGUA-PT) de 1666,7 kg/h, que se mezclan (MEZC-1) formando una corriente del 6% en peso de materia sólida seca (corriente S1).

Para simular el funcionamiento del reactor de pretratamiento, se utilizaron los datos experimentales de rendimientos de esta operación, ya que es conocida la composición inicial de la pulpa de remolacha, la composición de la pulpa pretratada y del líquido obtenido tras el pretratamiento, así como la recuperación de sólido, para la operación de pretratamiento hidrotérmico a 120°C y 1 bar con una carga de sólidos del 6% en peso, como es el caso también en la simulación (Tablas 3.1, 3.2 y 3.4).

El equipo se modeló mediante un reactor del tipo *RYield* (REACT-PT), que necesita, para ser completamente definido, la temperatura y presión de operación (120°C y 1 bar) y los rendimientos de los componentes presentes en la reacción. Además, esta etapa cuenta con una operación de intercambio de calor (CALOR-PT) antes del reactor, para el calentamiento de la mezcla reaccionante, esto es, de la mezcla formada por la pulpa de remolacha molida y el agua, hasta la temperatura de reacción, es decir, hasta 120°C.

La Tabla 5.1 muestra algunos de los principales resultados de las corrientes más importantes involucradas en esta etapa: los flujos másicos totales y la composición, temperatura, presión y fracción de vapor de las corrientes, que Aspen calcula a partir de los parámetros de diseño implementados previamente a la simulación del proceso.

	AGUA-PT	PULPA	POST-PT
Total flow (kg/h)	1666,67	100,00	1766,67
Substream: MIXED			
Total Flow (kg/h)	1666,67	-	1681,35
Total Flow (m3/h)	1,67	-	1,78
Temperature (°C)	20,00	-	120,00
Pressure (bar)	1,00	-	1,00
Vapor Frac	0,00	-	0,00
Mass Frac			
GLUCOSE	0	-	1,84E-04
FRUCTOSE	0	-	1,84E-04
ARABINOSE	0	-	1,72E-04
ACETIC ACID	0	-	4,16E-05
ACETONE	0	-	0
WATER	1,000	-	0,999
GALACTURONIC ACID	0	-	7,73E-05
BUTANOL	0	-	0
HMF	0	-	1,78E-05
Substream: SOLIDS			
Total Flow (kg/h)	-	100,00	85,32
Total Flow (m3/h)	-	0,07	0,06
Temperature (°C)	-	20,00	120,00
Pressure (bar)	-	1,00	1,00
Vapor Frac	-	0,00	0,00
Mass Frac			
GLUCAN	-	0,203	0,225

ARABINAN	-	0,218	0,212
LIGNIN	-	0,273	0,189
PECTIN	-	0,020	0,063
OTHERS	-	0,286	0,311

Tabla 5.1. Principales resultados de las corrientes más importantes involucradas en la etapa de pretratamiento hidrotérmico de la pulpa de remolacha.

5.1.2. Etapa de hidrólisis enzimática

En la figura inferior (Figura 5.4) se representa la parte del diagrama de flujo correspondiente a la etapa de hidrólisis enzimática de la pulpa de remolacha pretratada.

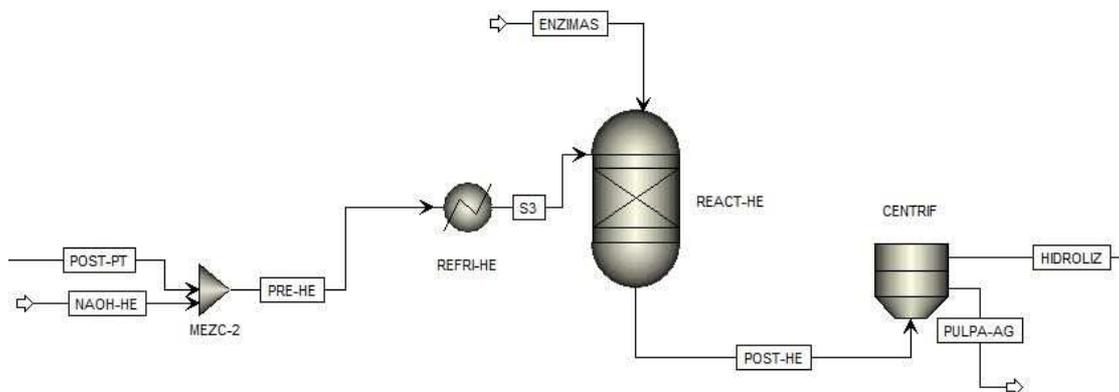


Figura 5.4. Diagrama de flujo de la etapa de hidrólisis enzimática de la pulpa de remolacha pretratada.

La corriente de salida del reactor de pretratamiento (corriente POST-PT), que contiene después de la reacción una fracción sólida del 5% en peso, es mezclada (MEZC-2) con un pequeño flujo de NaOH 6M (corriente NAOH-HE) para ajustar su pH hasta 5. La corriente resultante (corriente PRE-HE) es enfriada en un intercambiador de calor (REFRI-HE) hasta la temperatura de operación del

reactor de hidrólisis enzimática, esto es, hasta 50°C, y entra al reactor de hidrólisis, donde también se alimenta el cóctel enzimático.

El equipo de hidrólisis enzimática se modeló mediante un reactor del tipo *RYield* (REACT-HE), que necesita, para ser completamente definido, la temperatura y presión de operación (50°C y 1 bar) y los rendimientos de los componentes presentes en la reacción. Para implementar estos rendimientos y poder simular el funcionamiento del reactor, se utilizaron los datos experimentales disponibles, puesto que se conocen las cantidades finales de sólido y de hidrolizado obtenidos tras la operación de hidrólisis con carga de sólidos del 5% en peso, así como la composición final de estos hidrolizados (Tablas 3.6 y 3.7).

Tras el reactor de hidrólisis, se encuentra una operación de separación de sólidos. El equipo de separación es una centrífuga (CENTRIF), que separa la corriente mezcla de salida del reactor de hidrólisis (corriente POST-HE) en una corriente sólida de pulpa agotada (corriente PULPA-AG) y una corriente líquida de hidrolizados (corriente HIDROLIZ), que contiene los azúcares fermentables que se transformarán en disolventes orgánicos en la etapa posterior.

La Tabla 5.2 muestra los principales resultados de los balances de materia calculados por Aspen para esta etapa a partir de los parámetros de diseño especificados previamente a la simulación del proceso:

	POST-PT	NAOH-HE	ENZIMAS	POST-HE
Total flow (kg/h)	1766,67	0,02	5,91	1772,60
Substream: MIXED				
Total Flow (kg/h)	1681,35	0,02	-	1746,90
Total Flow (m3/h)	1,78	0,00	-	1,76
Temperature (°C)	120,00	20,00	-	50,00
Pressure (bar)	1,00	1,00	-	1,00
Vapor Frac	0,00	0,00	-	0,00
Mass Frac				
GLUCOSE	1,84E-04	0	-	0,015
FRUCTOSE	1,84E-04	0	-	0,006
ARABINOSE	1,72E-04	0	-	0,006
ACETIC ACID	4,16E-05	0	-	0,001
ACETONE	0	0	-	0
WATER	0,999	0,806	-	0,965
GALACTURONIC ACID	7,73E-05	0	-	0,007
BUTANOL	0	0	-	0
HMF	1,78E-05	0	-	0
Na+	0	0,111	-	1,17E-06
OH-	0	0,082	-	8,69E-07
Substream: SOLIDS				
Total Flow (kg/h)	85,32	-	5,91	5,91
Total Flow (m3/h)	0,06	-	0,00	0,00
Temperature (°C)	120,00	-	20,00	20,00
Pressure (bar)	1,00	-	1,00	1,00
Vapor Frac	0,00	-	0,00	0,00
Mass Frac				
GLUCAN	0,225	-	0	0
ARABINAN	0,212	-	0	0
LIGNIN	0,189	-	0	0
PECTIN	0,063	-	0	0
OTHERS	0,311	-	0	0
CELLULASE	0	-	0,712	0,712
OTHER ENZIMES	0	-	0,288	0,288

Tabla 5.2. Principales resultados de las corrientes más importantes involucradas en la etapa de hidrólisis enzimática de la pulpa de remolacha pretratada.

5.1.3. Etapa de fermentación

En la figura inferior (Figura 5.5) se representa una parte del diagrama de flujo correspondiente a la etapa de fermentación de los hidrolizados de la pulpa de remolacha pretratada.

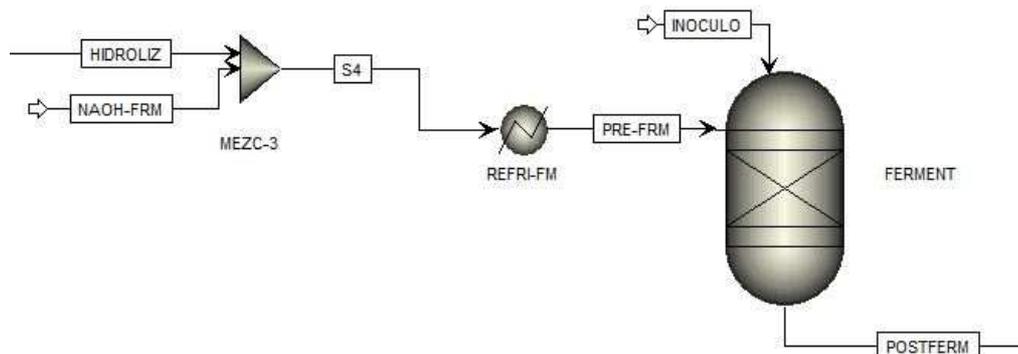


Figura 5.5. Diagrama de flujo de la etapa de fermentación de los hidrolizados de la pulpa de remolacha pretratada.

Los hidrolizados de la pulpa de remolacha pretratada (corriente HIDROLIZ) son mezclados (MEZC-3) con una disolución de NaOH 6M (corriente NAOH-FRM) para ajustar el pH hasta 6. La corriente resultante (corriente S4) es enfriada en un intercambiador de calor (REFRI-FM) hasta la temperatura de operación del reactor de fermentación, esto es, hasta 35°C, y entra al fermentador, donde también se alimenta el inóculo de *Clostridium beijerinckii*.

El fermentador se modeló mediante un reactor de tipo *RYield* (FERMENT), que necesita, para ser completamente definido, la temperatura y presión de operación (35°C y 1 bar) y los rendimientos de reacción. Para el cálculo de los rendimientos se usaron los datos experimentales disponibles (Tabla 3.8).

La Tabla 5.3 muestra los principales resultados de los balances de materia calculados por Aspen para esta etapa a partir de los parámetros de diseño especificados previamente a la simulación del proceso:

	HIDROLIZ	NAOH-FRM	POSTFERM
Total flow (kg/h)	1747,16	174,32	1921,47
Substream: MIXED			
Total Flow (kg/h)	1746,90	174,32	1921,47
Total Flow (m3/h)	1,76	0,14	1,89
Temperature (°C)	50,00	20,00	35,00
Pressure (bar)	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac	0,00	0,00	0,00
Mass Frac			
GLUCOSE	0,015	0	0,001
FRUCTOSE	0,006	0	1,086E-04
ARABINOSE	0,006	0	0,001
ACETIC ACID	0,001	0	0,003
ACETONE	0	0	0,003
WATER	0,965	0,806	0,959
GALACTURONIC ACID	0,007	0	0,008
BUTANOL	0	0	0,004
HMF	0	0	0
BUTIRIC ACID	0	0	0,003
Na+	1,17E-06	0,111	0,010
OH-	8,69E-07	0,082	0,007
Substream: SOLIDS			
Total Flow (kg/h)	0,26	-	-
Total Flow (m3/h)	0,0002	-	-
Temperature (°C)	50,00	-	-
Pressure (bar)	1,00	-	-
Vapor Frac	0,00	-	-
Mass Frac			
GLUCAN	0,278	-	-
ARABINAN	0,032	-	-
LIGNIN	0,003	-	-
PECTIN	0,242	-	-
OTHERS	0,215	-	-
CELLULASE	0,164	-	-
OTHER ENZIMES	0,066	-	-

Tabla 5.3. Principales resultados de las corrientes más importantes involucradas en la etapa de fermentación de los hidrolizados de la pulpa de remolacha pretratada.

5.1.4. Etapa de separación y recuperación del biobutanol

A continuación (Figura 5.6), se representa el diagrama de flujo de la sección de separación y recuperación de productos del proceso.

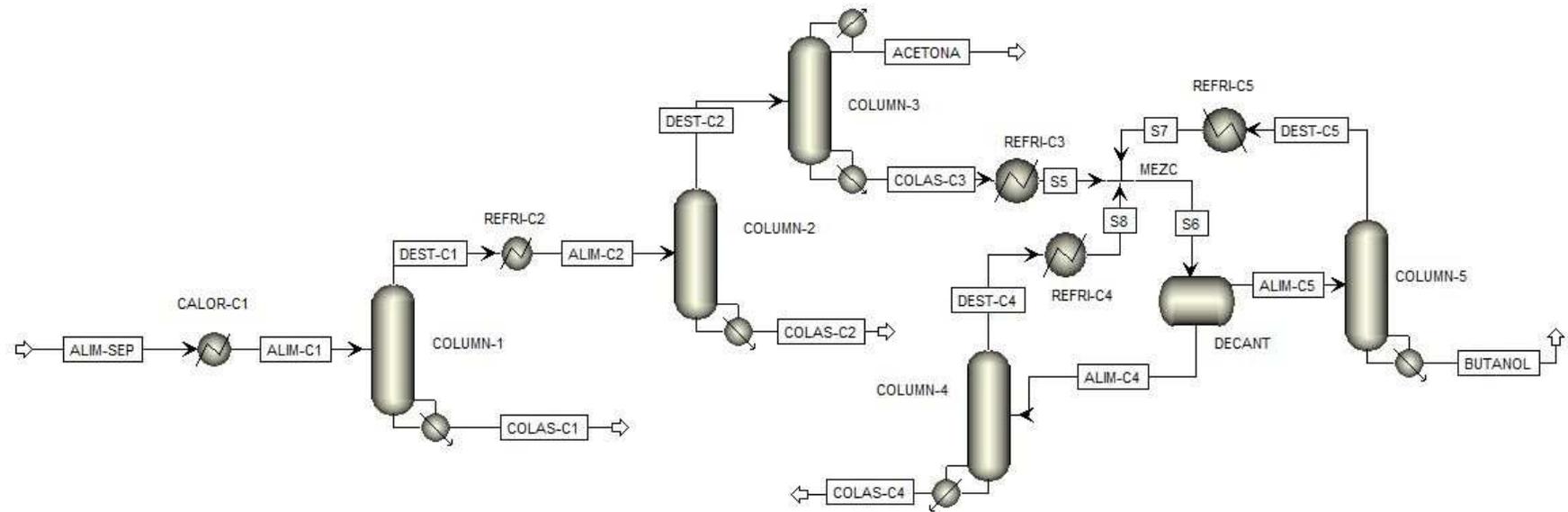


Figura 5.6. Diagrama de flujo de la etapa de separación y recuperación de los productos de la fermentación.

La etapa de separación del proceso es una etapa compleja que comprende, de forma general, 5 columnas de destilación. Las columnas de destilación se simularon de forma rigurosa mediante los módulos que posee Aspen para ellas, que se basan en el método de equilibrio interno y externo y que utiliza ecuaciones MESH (*Mass, Equilibrium, Summation and Heat*) para resolver los balances.

La alimentación a la sección de separación (corriente ALIM-SEP), de 5000 kg/h, es bombeada desde un tanque de almacenamiento intermedio del caldo de fermentación, calentada en un intercambiador de calor (CALOR-C1) hasta 95°C y alimentada a la primera columna, que permite, básicamente, la separación por colas de los azúcares restantes, de los microorganismos y de los ácidos, así como de gran cantidad de agua, que contiene el caldo de fermentación. La concentración de disolventes orgánicos en esta corriente es despreciable.

Esta primera columna (COLUMN-1) es rigurosamente definida mediante el módulo de Aspen *RadFrac* como una columna de agotamiento, esto es, no posee un condensador en la cabeza, ni existe reflujo en ella, y por tanto, todo el destilado es extraído de la torre. La corriente de alimentación (corriente ALIM-C1) se introduce en el plato 1 (plato superior) de la columna, que opera con una presión de colas de 1 bar, una relación de reflujo de colas respecto de la alimentación de 0,8 (en masa) y cuenta con 50 etapas.

Por colas, se obtiene una corriente (corriente COLAS-C1) de 4000 kg/h, que es mayoritariamente agua. El destilado (corriente DEST-C1), de 1000 kg/h, contiene, principalmente, acetona, butanol y agua, y constituye la alimentación para la siguiente columna.

La Tabla 5.4 recoge los principales resultados relativos a los balances de materia de la columna COLUMN-1:

	ALIM-C1	DEST-C1	COLAS-C1
Total Flow (kg/h)	5000,00	1000,00	4000,00
Total Flow (m3/h)	5,35	1668,57	4,28
Temperature (°C)	95,00	99,62	99,96
Pressure (bar)	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac	0,00	1,00	0,00
Mass Frac			
ACETONE	0,003	0,015	0
BUTANOL	0,004	0,020	0
WATER	0,962	0,959	0,963
GALACTURONIC ACID	0,008	0	0,010
ACETIC ACID	0,003	0,002	0,003
BUTYRIC ACID	0,003	0,004	0,003
NAOH	0,017	0	0,021

Tabla 5.4. Principales resultados de las corrientes involucradas en la separación en la primera columna (COLUMN-1).

La segunda columna (COLUMN-2) es también una columna de destilación de agotamiento, definida mediante el módulo de Aspen *RadFrac*. La corriente de destilado de la primera columna, a una temperatura de 100°C, es enfriada hasta 70°C en un intercambiador de calor (REFRI-C1) y se alimenta a la segunda columna (corriente ALIM-C2), definida por los siguientes parámetros: presión de operación de 1 bar en colas, relación de reflujo de colas respecto de la alimentación de 0,93 (en masa) y 30 etapas.

Como resultado de la simulación se obtiene una corriente de colas (corriente COLAS-C2) de 930 kg/h, de 99,4% (en masa) de agua, y como destilado (corriente DEST-C2) se obtiene una corriente de 70 kg/h de, principalmente, acetona, butanol y agua.

La Tabla 5.5 recoge los principales resultados de los balances de materia relativos a la columna COLUMN-2 que el software resuelve:

	ALIM-C2	DEST-C2	COLAS-C2
Total Flow (kg/h)	1000,00	70,00	930,00
Total Flow (m3/h)	1,06	74,84	1,01
Temperature (°C)	70,00	93,26	99,64
Pressure (bar)	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac	0,00	1,00	0,00
Mass Frac			
ACETONE	0,015	0,215	0
BUTANOL	0,020	0,287	0
WATER	0,959	0,495	0,994
GALACTURONIC ACID	0	0	0
ACETIC ACID	0,002	4,32E-04	0,002
BUTYRIC ACID	0,004	0,003	0,004
NAOH	0	0	0

Tabla 5.5. Principales resultados de las corrientes involucradas en la separación en la segunda columna (COLUMN-2).

El destilado de la segunda columna (corriente DEST-C2), a 93°C, es alimentado directamente a la tercera (COLUMN-3), que es una columna de rectificación, definida mediante el módulo de Aspen *DSTWU*. La operación de esta columna se definió mediante los siguientes parámetros: presión de operación de 1 bar tanto en cabezas como en colas, 30 etapas, y recuperación en el destilado del componente clave ligero (acetona) del 98% y del componente clave pesado (agua) del 2%.

Tras la simulación se obtiene, por colas, una corriente binaria de butanol y agua (corriente COLAS-C3) de 54,5 kg/h, y como destilado una corriente de 15,5 kg/h de acetona (corriente ACETONA) al 95,2%.

La Tabla 5.6 recoge los principales resultados relativos a los balances de materia de la columna COLUMN-3:

	DEST-C2	ACETONA	COLAS-C3
Total Flow (kg/h)	70,00	15,48	54,52
Total Flow (m3/h)	74,84	0,02	0,06
Temperature (°C)	93,26	56,39	90,43
Pressure (bar)	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac	1,00	0,00	0,00
Mass Frac			
ACETONE	0,215	0,952	0,006
BUTANOL	0,287	0,003	0,367
WATER	0,495	0,045	0,623
GALACTURONIC ACID	0	0	0
ACETIC ACID	4,32E-04	0	5,55E-04
BUTYRIC ACID	0,003	0	0,004
NAOH	0	0	0

Tabla 5.6. Principales resultados de las corrientes involucradas en la separación en la tercera columna (COLUMN-3).

La corriente de colas de la tercera columna (corriente COLAS-C3), a 90°C, es enfriada hasta 75°C en un intercambiador de calor (REFRI-C3) y se mezcla, a continuación, con las corrientes de cabeza de las columnas cuarta y quinta (MEZC-4). La corriente resultante (corriente S6) entra al decantador, y en el decantador tiene lugar la separación en dos fases líquidas, formándose una fase mayoritariamente acuosa y una fase que contiene mayoritariamente butanol.

La fase rica en agua se alimenta a la cuarta columna (COLUMN-4). Esta columna es una columna de agotamiento, y es rigurosamente definida mediante el módulo de Aspen *RadFrac* como tal. La corriente de alimentación (corriente ALIM-C4) se introduce en el plato 1 (plato superior) de la columna, que opera con una presión de colas de 1 bar, una relación de reflujo de colas respecto de la alimentación de 0,10 (en masa) y cuenta con 20 etapas.

Tras la simulación, se obtiene, por colas, una corriente de agua (corriente COLAS-C4) de 34,0 kg/h. El destilado (corriente DEST-C4) es una corriente con un flujo másico de 305,7 kg/h, que es enfriada en un intercambiador de calor (REFRI-C5) desde 98°C hasta 70°C para ser recirculada a la cuarta columna.

La Tabla 5.7 recoge los principales resultados de los balances de materia relativos a la columna COLUMN-4 que el software resuelve:

	ALIM-C4	DEST-C4	COLAS-C4
Total Flow (kg/h)	339,70	305,73	33,97
Total Flow (m³/h)	0,37	457,72	0,04
Temperature (°C)	69,62	98,33	99,65
Pressure (bar)	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac	0,00	1,00	0,00
Mass Frac			
ACETONE	0,011	0,013	0
BUTANOL	0,140	0,155	0
WATER	0,848	0,831	0,999
GALACTURONIC ACID	0	0	0
ACETIC ACID	1,52E-04	7,791E-05	0,001
BUTYRIC ACID	2,84E-04	3,151E-04	5,35E-07
NAOH	0	0	0

Tabla 5.7. Principales resultados de las corrientes involucradas en la separación en la cuarta columna (COLUMN-4).

Por otro lado, la fase rica en butanol se alimenta a la quinta columna (COLUMN-5). Esta columna es una columna de agotamiento, y es rigurosamente definida mediante el módulo de *Aspen RadFrac* como tal. La corriente de alimentación (corriente ALIM-C5) se introduce en el plato 1 (plato superior) de la columna, que opera con una presión de colas de 1 bar, una relación de reflujo de colas respecto de la alimentación de 0,10 (en masa) y cuenta con 20 etapas.

Tras la simulación, se obtiene, por colas, una corriente (corriente BUTANOL) de 20,2 kg/h de butanol de elevada pureza (99% w/w). El destilado (corriente DEST-C5) es una mezcla binaria de butanol y agua, de 182,2 kg/h, que es enfriada en un intercambiador de calor (REFRI-C5) desde 103°C hasta 70°C para ser recirculada.

La Tabla 5.8 recoge los principales resultados de los balances de materia relativos a la columna COLUMN-5 que el software resuelve:

	ALIM-C5	DEST-C5	BUTANOL
Total Flow (kg/h)	202,39	182,15	20,24
Total Flow (m3/h)	0,25	120,26	0,03
Temperature (°C)	69,62	103,49	117,56
Pressure (bar)	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac	0,00	1,00	0,00
Mass Frac			
ACETONE	0,014	0,016	0
BUTANOL	0,823	0,805	0,990
WATER	0,161	0,179	0
GALACTURONIC ACID	0	0	0
ACETIC ACID	8,66E-05	8,22E-05	1,27E-04
BUTYRIC ACID	0,001	1,31E-04	0,010
NAOH	0	0	0

Tabla 5.8. Principales resultados de las corrientes involucradas en la separación en la quinta columna (COLUMN-5).

5.2. Tablas de corrientes

Las tablas de corrientes de todos los flujos presentes en el proceso han sido extraídas de los resultados que proporciona el programa Aspen Plus® tras la simulación y se encuentran recogidas en el Anexo III.

Estas tablas describen detalladamente cada corriente presente en el proceso, y proporcionan:

1. Flujo másico (kg/h) y flujo entálpico (Gcal/h) de cada corriente.
2. Flujo másico, volumétrico y molar; composición; temperatura; presión; fracción de vapor, líquida y sólida; entalpía másica, volumétrica y molar; entropía másica y molar; densidad másica y molar; y peso molecular medio; para la subcorriente "MIXED" (es decir, resultados para el flujo líquido) y para la subcorriente "SOLIDS" (resultados para el flujo sólido).

5.3. Análisis de equipos del proceso

A continuación (Tablas 5.9 a 5.14) se presentan los principales parámetros de operación de cada uno de los equipos presentes en el proceso. Algunos de estos valores fueron los fijados antes de la simulación (parámetros de diseño, Tabla 4.5) y otros fueron calculados por Aspen tras la simulación del proceso. En todo caso, todos ellos se pueden obtener como resultados de cada “bloque” (equipo) de la simulación en Aspen, una vez finalizada ésta.

Por otro lado, el programa Aspen Plus® proporciona resultados de dimensionamiento y operación de cada equipo, que luego puede evaluar y tener en cuenta para estimar unos costes de equipos, mediante su módulo *Economics*. Para realizar esta estimación económica, así como otras que se presentarán más adelante, es necesario, en primer lugar, establecer las llamadas “Cost options”, donde se fija la unidad monetaria (euros). A continuación, mediante la opción “Map equipment”, es posible definir cada equipo de una forma más precisa (por ejemplo, los intercambiadores de calor pueden definirse como intercambiadores de placas, intercambiadores de carcasa y tubos tipo TEMA, *air-coolers*, intercambiadores con el haz de tubos de tipo U...), lo que permite al programa realizar una evaluación económica más detallada de cada equipo, tras el dimensionamiento de éste. Por último, el programa evalúa, mediante la opción “Size equipment” la capacidad y tamaño de los equipos y, a continuación, mediante la opción “Evaluate”, realiza una evaluación económica.

Los resultados económicos para los equipos se presentarán en el apartado 5.5.2. Los resultados de dimensionamiento y operación que el programa calcula previamente se encuentran en el Anexo IV.

5.3.1. Intercambiadores de calor

Name	CALOR-PT	CALOR-C1
Outlet temperature (°C)	120	95
Outlet pressure (bar)	2,03	1
Vapor fraction	0	0
Net duty (GJ/h)	0,7032	1,2544
Utility required	Steam 690 KPa	Steam 690 KPa

Name	REFRI-HE	REFRI-FM	REFRI-C2	REFRI-C3	REFRI-C4	REFRI-C5
Outlet temperature (°C)	50	35	70	75	70	70
Outlet pressure (bar)	1	1	1	1	1	1
Vapor fraction	0	0	0	0	0	0,14
Net duty (GJ/h)	0,4971	0,0986	2,3244	0,0039	0,6532	0,1820
Utility required	Cooling Water	Cooling Water	Cooling Water	-	Cooling Water	Cooling Water

Tabla 5.9. Principales parámetros de operación de los intercambiadores de calor presentes en el proceso.

Se puede observar que el mayor requerimiento energético, 2,32 GJ/h, corresponde al intercambiador de calor REFRI-C2, que es el encargado de enfriar el destilado de la primera columna de destilación, de flujo 1000 kg/h, desde 99,6 hasta 70°C, antes de su entrada a la segunda columna. También es elevado respecto al resto el requerimiento energético del intercambiador CALOR-C1, 1,25 GJ/h, que es el encargado de calentar el caldo de fermentación (5000kg/h) hasta la temperatura de entrada a la sección de separación (95°C). Por otro lado, el requerimiento para el equipo REFRI-C3, que enfría la corriente de colas de la tercera columna desde 90°C hasta 75°C, no es demasiado elevado, y es por esto que se seleccionará un *air-cooler* para el intercambio.

En general, se puede observar que el hecho de operar siempre en un rango de temperaturas y presiones moderadas (lo cual que caracteriza a la mayoría de los procesos bioquímicos) provoca que, para calentar o enfriar las corrientes implicadas, baste con usar como *utilities* vapor de agua de media-baja presión

(*steam*), de concretamente 690 kPa, y agua de refrigeración (*cooling water, CW*), respectivamente. El uso de estas *utilities* abaratará en gran medida el proceso. Además, en el caso del intercambiador REFRI-C3, que será de tipo *air-cooler*, no habrá gasto de *utility*, puesto que se usará aire para enfriar, aunque sí supondrá un gasto energético de electricidad.

5.3.2. Reactores

Name	REACT-PT	REACT-HE	FERMENT
Outlet temperature (°C)	120	50	35
Outlet pressure (bar)	1	1	1
Vapor fraction	0	0	0
Net duty (GJ/h)	0,0611	0,2093	0,0939
Utility required	Cooling Water	Steam 690 KPa	Cooling Water

Tabla 5.10. Principales parámetros de operación de los reactores presentes en el proceso.

5.3.3. Columnas de destilación

5.3.3.1. Columnas de destilación

Name	COLUMN-3
Minimum reflux ratio	10,03
Actual reflux ratio	10,30
Minimum number of stages	5,98
Number of actual stages	30,00
Feed stage	24,96
Number of actual stages above feed	23,96
Reboiler heating required (GJ/h)	0,01
Condenser cooling required (GJ/h)	0,11
Distillate temperature (°C)	56,39
Bottom temperature (°C)	90,43
Distillate to feed fraction	0,12

Tabla 5.11. Principales parámetros de operación de las columnas de destilación clásicas presentes en el proceso.

La columna 3 (COLUMN-3), columna de destilación de 30 platos de obtención del producto ACETONA, tiene un ratio de reflujo de 10,3; y posee unos requerimientos energéticos de calentamiento en el calderín de 0,01 GJ/h y de enfriamiento en el condensador de 0,11 GJ/h. La temperatura de la corriente de destilado es de 56,4°C y la de la corriente de colas de 90,4°C.

5.3.3.2. Columnas de agotamiento

Name	COLUMN-1	COLUMN-2	COLUMN-4	COLUMN-5
Condenser/Top stage				
Temperature (°C)	99,62	93,26	98,33	103,49
Heat duty (GJ/h)	0,00	0,00	0,00	0,00
Distillate rate	1000,00	70,00	305,73	182,15
Reflux rate	5025,05	1048,90	324,86	294,06
Reflux ratio	5,03	14,98	1,06	1,61
Distillate to feed ratio	0,20	0,07	0,90	0,90
Reboiler/Bottom stage				
Temperature (°C)	99,96	99,64	99,65	117,56
Heat duty (GJ/h)	2,30	0,23	0,66	0,19
Bottoms rate	4000,00	930,00	33,97	20,24
Boilup rate	1023,15	103,73	290,43	318,74
Boilup ratio	0,26	0,11	8,55	15,75
Bottoms to feed ratio	0,80	0,93	0,10	0,10

Tabla 5.12. Principales parámetros de operación de las columnas de agotamiento presentes en el proceso.

La primera columna de destilación (COLUMN-1), que fue definida como una torre de agotamiento de 50 platos, requiere un gasto energético en el calderín de 2,30 GJ/h. El destilado, con un flujo de 1000 kg/h, tiene una temperatura de 99,6°C; y la corriente de colas, de 4000 kg/h, una temperatura de aproximadamente 100°C.

La segunda columna de destilación (COLUMN-2), fue definida como una torre de agotamiento de 30 platos, requiere un gasto energético en el calderín de 0,23 GJ/h. El destilado, con un flujo de 70 kg/h, tiene una temperatura de 93,26°C; y la corriente de colas, de 930 kg/h, una temperatura de 99,6°C.

La cuarta columna de destilación (COLUMN-4), definida como una torre de agotamiento de 20 platos, requiere un gasto energético en el calderín de 0,66 GJ/h. El destilado, de 305,73kg/h, tiene una temperatura de 98,3°C; y la corriente de colas, de aproximadamente 34 kg/h, una temperatura de 99,7°C.

Por último, la quinta columna de destilación (COLUMN-5), columna de obtención de butanol definida como una torre de agotamiento de 20 platos, requiere un gasto energético en el calderín de 0,19 GJ/h. El destilado, de 182,15 kg/h, tiene una temperatura de 103,5°C; y la corriente de colas, es decir, el producto butanol, de flujo 20,24 kg/h, una temperatura de 117,6°C.

5.3.4. Centrífuga

	CENTRIF
Fraction of solids to solid outlet	0,990001
Fraction of liquid to liquid outlet	1
Solid load of liquid outlet	0,000147
Liquid load of solid outlet	0
D50 of separation curve	0,042

Tabla 5.13. Principales parámetros de operación de la centrífuga presente en el proceso.

5.3.5. Decantador

	DECANT
Outle temperature (°C)	69,62
Outlet pressure (bar)	1
Net duty (GJ/h)	0
First liquid/Total liquid	0,1976

Tabla 5.14. Principales parámetros de operación del decantador presente en el proceso.

El ratio de separación de líquidos (flujo másico del líquido menos denso, es decir, del líquido que sale por la parte superior del decantador y que constituye la alimentación de la columna 4, entre el flujo másico del líquido total del decantador) es de aproximadamente 0,20. La temperatura de salida de ambos líquidos de estos equipos, es decir, de los flujos de alimentación a las columnas 4 y 5, es de 69,62°C.

5.4. Análisis energético del proceso

Las Tablas 5.15, 5.16 y 5.17 resumen los consumos energéticos, en €/hora, evaluados y obtenidos por el programa Aspen Plus® mediante su aplicación Aspen Energy Analyzer, a partir de los requerimientos energéticos de todos los equipos que componen el proceso. Estos gastos se dividen en tres categorías: los que se emplean para proporcionar electricidad, los que se emplean para calentar corrientes y en los calderines de las columnas de destilación (vapor de media-baja presión), y los que emplean para enfriar corrientes y en los condensadores de las columnas de destilación (agua de refrigeración).

Los gastos se presentan desglosados para la sección de fermentación (Tabla 5.15) y para la sección de separación (Tabla 5.16), y a continuación de forma global para todo el proceso simulado (Tabla 5.17).

Gastos energéticos Sección de Fermentación					
Name	Fluid	Rate	Rate Units	Cost per Hour	Cost Units
Electricity		63,331	KW	4,908	EUR/H
Cooling Water	Water	12,813	M3/H	0,406	EUR/H
Steam @690KPA	Steam	0,340	TON/H	6,091	EUR/H
TOTAL				11,406	EUR/H

Tabla 5.15. Resumen de los gastos energéticos en el proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha para la Sección de Fermentación.

Gastos energéticos Sección de Separación					
Name	Fluid	Rate	Rate Units	Cost per Hour	Cost Units
Electricity		50,821	KW	3,939	EUR/H
Cooling Water	Water	67,962	M3/H	2,154	EUR/H
Steam @690KPA	Steam	2,240	TON/H	40,110	EUR/H
TOTAL				46,203	EUR/H

Tabla 5.16. Resumen de los gastos energéticos en el proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha para la Sección de Separación.

Gastos energéticos totales					
Name	Fluid	Rate	RateUnits	Cost per Hour	CostUnits
Electricity		114,152	KW	8,847	EUR/H
Cooling Water	Water	80,775	M3/H	2,561	EUR/H
Steam @690KPA	Steam	2,580	TON/H	46,201	EUR/H
TOTAL				57,609	EUR/H

Tabla 5.17. Resumen de los gastos energéticos totales en el proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha.

Se observa que, mientras que el gasto de electricidad es similar para ambas secciones que conforman el proceso (4,91 €/h para la sección de fermentación y 3,94 €/h para la de separación), el gasto de *utilities* de agua de refrigeración y vapor de agua es muy superior en la sección de separación (0,41 y 6,09 €/h, respectivamente, para la sección de fermentación, frente a 8,85 y 46,20 €/h, para la sección de separación).

Los procesos bioquímicos, que transcurren a temperaturas y presiones moderadas, requieren un gasto energético menor que los procesos petroquímicos clásicos. Se puede concluir que la sección de fermentación, que es una unidad de proceso básicamente bioquímica, es una unidad económicamente muy eficiente, puesto que el coste energético supone siempre el mayor coste dentro de los totales de una planta, y éste, para esta sección, no es elevado

Sin embargo, la sección de separación, indispensable para la recuperación de los disolventes orgánicos que se encuentran muy diluidos en el caldo de fermentación, tiene un elevado gasto energético, y por tanto un mayor coste energético y global. El gasto energético más elevado es el del vapor de agua de 690 kPa, que representa en total un coste de 46,20 €/h, lo que supone el 80% de los costes totales energéticos del proceso, que son 57,61 €/h.

La Tabla 5.18 muestra los costes energéticos (costes de *utilities*) por equipos:

Equipment	
Name	Utility Cost [EUR/HR]
MEZC-1	0,000
CALOR-PT	6,091
REACT-PT	0,000
MEZC-2	0,000
REFRI-HE	0,339
REACT-HE	0,000
CENTRIF	1,163
MEZC-3	0,000
REFRI-FM	0,067
FERMENT	0,000
CALOR-C1	10,866
COLUMN-1	19,936
REFRI-C2	1,585
COLUMN-2	2,018
COLUMN-3	0,000
REFRI-C3	0,116
MEZC-4	0,000
DECANT	0,000
COLUMN-4	5,683
REFRI-C4	0,445
COLUMN-5	1,608
REFRI-C5	0,124
TOTAL	50,041

Tabla 5.18. Desglose de los costes energéticos (electricidad, agua de refrigeración o vapor de agua) para los distintos equipos del proceso.

El mayor coste de *utilities* se encuentra en la primera columna de destilación (COLUMN-1), con un valor de 19,94 €/h, que representa casi el 40% de los costes totales de *utilities* en equipos. El coste de *utilities* del intercambiador CALOR-C1, en el que se calienta el caldo de fermentación que procede del tanque pulmón de almacenamiento hasta 95°C a la entrada de la sección de separación, es también considerablemente superior al resto, de 10,87 €/h, representando el 21,7% de los costes totales de *utilities* en equipos.

Tras este análisis energético realizado por el programa, es importante tener en cuenta las limitaciones de la simulación en cuanto a cálculos de consumo de energía.

Por un lado, el software no evalúa la energía eléctrica que consumirían otros equipos necesarios en el proceso como bombas, compresores, reactores de tratamiento de aguas residuales, etc., puesto que son equipos de menor relevancia que no se han simulado en el proceso. Tampoco son evaluados en la simulación los consumos energéticos asociados a las etapas de transporte y acondicionamiento tanto de la materia prima como de los productos. No obstante, el balance de energía llevado a cabo permite obtener una idea aproximada de los requerimientos energéticos del proceso.

Por otra parte, en la simulación del proceso desarrollada no se ha realizado ningún tipo de integración energética. Esta integración reduciría el consumo energético del proceso. Además, sería interesante estudiar la posibilidad del aprovechamiento energético del subproducto sólido, la pulpa de remolacha agotada, como combustible adecuado para calderas.

5.5. Análisis tecno-económico del proceso

5.5.1. Principales resultados del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha

Se presentan en este apartado, a modo de resumen, los resultados más relevantes obtenidos tras la simulación del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha.

Estos resultados incluyen los flujos de las corrientes de salida del proceso: butanol y acetona (productos del proceso, corrientes BUTANOL y ACETONA), la corriente de agua residual (corriente COLAS-C1), las corrientes de agua que pueden reutilizarse en el proceso (corrientes COLAS-C2 y COLAS-C4), la cantidad de subproducto sólido (pulpa de remolacha agotada, corriente PULPA-AG), siendo todos ellos resultados de la simulación con el programa Aspen Plus®. Además, se presenta el flujo de CO₂ producido en la etapa de fermentación, calculado éste de forma numérica y aproximada, como se detalla en el apartado siguiente.

5.5.1.1. Cálculo del CO₂ producido en la etapa de fermentación del proceso

La corriente de salida de gases (mayoritariamente CO₂) del fermentador es una corriente que no pudo ser simulada con el programa Aspen Plus®, puesto que se carecía de los datos experimentales de producción de CO₂ en el proceso desarrollado. Sin embargo, es posible realizar un cálculo aproximado de este CO₂ producido en la etapa de fermentación, atendiendo a la estequiometría de las reacciones del metabolismo del microorganismo en la fermentación ABE.

La Figura 5.7 muestra la ruta metabólica para los cultivos del género *Clostridia*, empleando diversos sustratos.

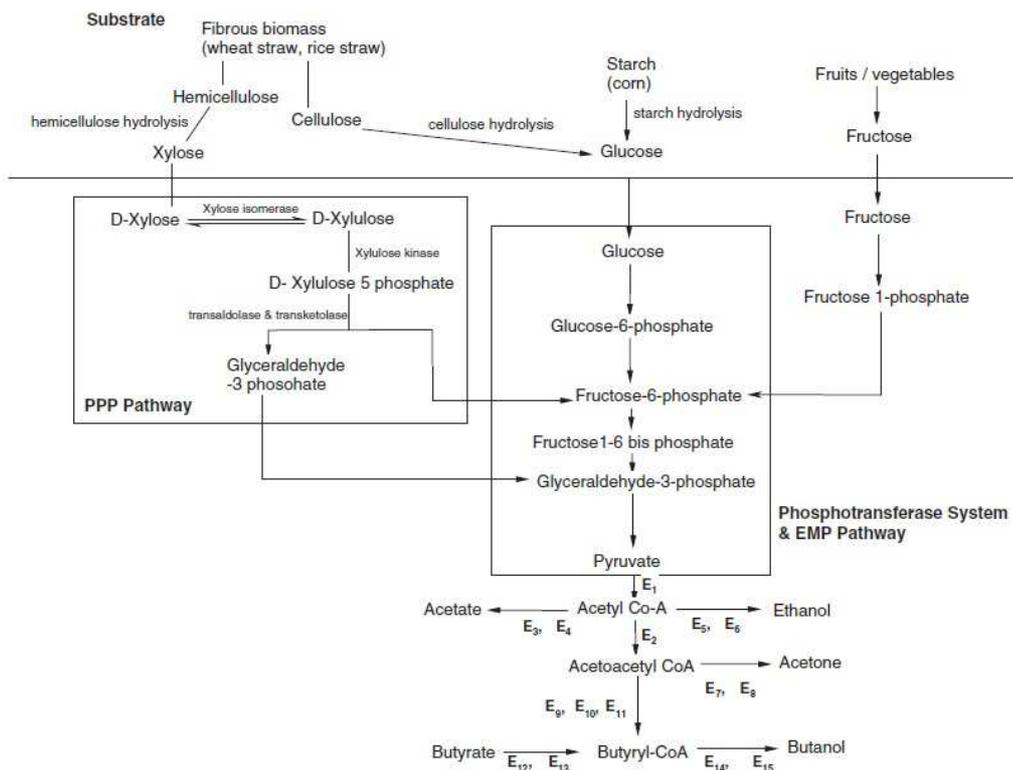
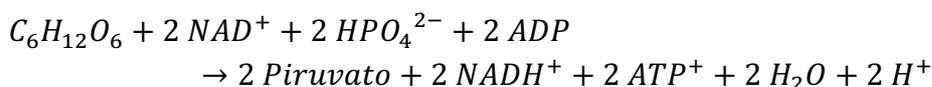


Figura 5.7. Ruta metabólica de la fermentación ABE por el género *Clostridia*. [8]

Como ya se explicó en el apartado 1.1.3.2 de la Introducción, los productos finales de la fermentación ABE del género *Clostridia* son, generalmente, acetona, butanol, etanol, ácido acético, ácido butírico, hidrógeno y dióxido de carbono; y el metabolismo de producción se divide en 2 fases distintas: acidogénesis (producción de ácidos) y solventogénesis (producción de disolventes).

Los azúcares tipo hexosa son metabolizados por la vía de Embden-Meyerhof-Parnas (*EMP Pathway*), siendo esta vía el tipo de glucólisis (vía metabólica encargada de oxidar glucosa para obtener energía para la célula) más común. Esta vía metabólica está formada por una serie de 10 reacciones enzimáticas donde, de forma global, 1 mol de hexosa se convierte en 2 moles de piruvato, con producción neta de 2 moles de ATP y NADH [30]. La reacción global es la siguiente:



Los azúcares tipo pentosa se metabolizan a través de la vía de la pentosa fosfato (*PPP Pathway*), por la que se convierten en pentosa 5-fosfato y se desasimilan por la secuencia de transcetolasa-transaldolasa, produciendo fructosa 6-fosfato y gliceraldehído 3-fosfato, que a continuación entran en la vía glicolítica. La fermentación de 3 moles de pentosa produce 5 moles de piruvato, 5 moles de ATP y 5 moles de NADH. El piruvato producido a partir de la glucólisis se escinde a continuación en presencia de la coenzima (CoA) para producir dióxido de carbono, acetil-CoA, y ferredoxina reducida. El acetil- CoA se condensará, reducirá o deshidratará posteriormente, para producir derivados tales como acetoacetyl-CoA y butiril- CoA. Estos 3 compuestos (acetyl-CoA, acetoacetyl-CoA y butiril-CoA) son los compuestos intermedios centrales que conducirán a la producción de ácidos y ABE. [30] [8]

De forma global, atendiendo a la estequiometría metabólica descrita, el CO_2 procedente de la fermentación ABE del microorganismo *Clostridium beijerinckii*, proviene, por un lado, de la oxidación del piruvato producido tras la glicólisis de los azúcares hexosa, y por otro lado de la oxidación del piruvato producido tras la ruta de la pentosa fosfato de los azúcares pentosa. Las reacciones globales, atendiendo únicamente a los azúcares, el piruvato y el CO_2 , serían las siguientes:

Azúcares tipo hexosa (ruta Embden-Meyerhof-Parnas + oxidación piruvato):



Azúcares tipo pentosa (ruta de la pentosa fosfato + oxidación piruvato):



Es posible, de esta forma, realizar un cálculo aproximado del CO_2 producido en la etapa de fermentación del proceso, atendiendo a esta estequiometría, y en base a las hexosas (glucosa y fructosa) y pentosas (arabinosa) consumidas.

La Tabla 5.19 muestra el consumo de tales azúcares, calculado como la diferencia entre la cantidad de azúcares de la corriente de salida del fermentador (corriente POST-FERM) y de la corriente de entrada al fermentador (corriente PRE-FERM), siendo estos azúcares producto de la hidrólisis enzimática de 100 kg/h de pulpa de remolacha pretratada, tal y como se detalló en apartados anteriores:

	Corriente PRE-FERM	Corriente POST-FERM	Consumo
Glucosa (kg/h)	26,552	1,200	25,352
Fructosa (kg/h)	10,313	0,209	10,104
Arabinosa (kg/h)	10,167	2,029	8,138

Tabla 5.19. Consumo de azúcares en la etapa de fermentación del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha.

Así, la producción aproximada de CO_2 derivada de la fermentación de los azúcares hexosa queda recogida en la Tabla 5.20:

	Glucosa + Fructosa	Piruvato	CO_2
kg/h	35,456	34,707	17,334
kmol/h	0,197	0,394	0,394
m ³ /h			9,410

Tabla 5.20. Producción aproximada de CO_2 derivado de la fermentación de los azúcares hexosa (glucosa y fructosa) en el proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha.

La producción aproximada de CO_2 derivada de la fermentación de los azúcares pentosa se recoge en la Tabla 5.21:

	Arabinosa	Piruvato	CO_2
kg/h	8,138	7,966	3,979
kmol/h	0,054	0,090	0,090
m ³ /h			2,160

Tabla 5.21. Producción aproximada de CO_2 derivado de la fermentación de los azúcares pentosa (arabinosa) en el proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha.

La Tabla 5.22 muestra la producción total aproximada de gas CO_2 en la etapa de fermentación del proceso, para una sección de fermentación que parte de un flujo base de materia prima de 100 kg/h de pulpa de remolacha:

Producción total de CO ₂ en la etapa de fermentación	
11,570	m ³ /h
21,313	kg/h

Tabla 5.22. Producción total aproximada de CO₂ en la etapa de fermentación en el proceso de producción de biobutanol a partir de 100 kg/h pulpa de remolacha.

5.5.1.2. Principales resultados del proceso

En la Tabla 5.23 se presentan los resultados de producción de los productos del proceso, esto es, de butanol y acetona, así como los resultados de recuperación de los mismos, es decir, la cantidad de butanol y acetona que se consigue separar como corrientes de producto (ACETONA y BUTANOL) respecto a las cantidades que se encontraban en el caldo de fermentación que se alimenta a la sección de separación (corriente ALIM-SEP).

Tras la simulación de la sección de separación del proceso se obtuvieron flujos de 20,2 kg/h de butanol al 99% w/w y 15,5 kg/h de acetona al 95,2% w/w. Hay que tener en cuenta, sin embargo, para interpretar estos resultados y el resto de resultados de la simulación de la sección de separación del proceso, a la hora de referirlos a la cantidad de materia prima que entra al proceso global, que la alimentación a tal sección fue de 5000 kg/h de caldo de fermentación, los cuales serían resultado del pretratamiento, hidrólisis enzimática y fermentación de los hidrolizados de 260,21 kg/h de pulpa de remolacha (puesto que, tras la simulación de la sección de fermentación, se obtuvieron 1921,5 kg/h de caldo de fermentación para un flujo de 100 kg/h de materia prima).

Producción butanol	L/h	28,40
Producción butanol	kg/t pulpa	77,78
Producción butanol	L/t pulpa	109,12
Producción acetona	L/h	20,43
Producción acetona	kg/t pulpa	59,49
Producción acetona	L/t pulpa	78,53
Producción acetona	L/L butanol	0,72
Recuperación butanol	%	99,89
Recuperación acetona	%	98,00

Tabla 5.23. Resultados de producción y de recuperación de butanol y acetona del proceso.

Así, en la configuración de proceso propuesta, se producen 77,78 kg butanol/t pulpa de remolacha, con una pureza del 99% (en masa), y 59,49 kg acetona/t pulpa de remolacha, con una pureza del 95,2% (en masa), lo que es equivalente a 109,12 L butanol/t pulpa de remolacha y 78,53 L acetona/t de pulpa de remolacha. Estas cantidades suponen unas recuperaciones, tanto de butanol como de acetona del 99,89% y 98% respectivamente, lo que muestra un alto rendimiento de la sección de separación.

En la Tabla 5.24 se presentan otros resultados importantes del proceso, que comprenden el resto de flujos de corrientes de salida de éste: el flujo de agua residual (corriente COLAS-C1), el de agua que por su bajo nivel de impurezas podría ser reutilizada directamente en el proceso (corrientes COLAS-C2 y COLAS-C4), disminuyendo así el consumo de agua, el de subproducto sólido (pulpa de remolacha agotada, corriente PULPA-AG), y el de CO₂ producido en la etapa de fermentación, referidos todos ellos tanto a la cantidad de materia prima inicial (pulpa de remolacha) como a la cantidad de producto principal, es decir, de butanol producido.

Pulpa Agotada (subproducto sólido)	
kg/t pulpa	254,40
kg/L butanol	2,33
Corriente Residual (agua 96,3%)	
t/t pulpa	15,37
kg/L butanol	140,87
m ³ /t pulpa	16,43
m ³ /L butanol	0,15
Agua (>99%)	
kg/t pulpa	3704,58
kg/L butanol	33,95
m ³ /t pulpa	4,04
m ³ /L butanol	0,04
CO₂	
kg/t pulpa	213,13
kg/L butanol	1,95
m ³ /t pulpa	115,70
m ³ /L butanol	1,06

Tabla 5.24. Resultados de producción de pulpa agotada, corrientes residuales, agua y CO₂ en el proceso, referidos a la materia prima (pulpa de remolacha) y al producto butanol.

La corriente líquida residual del proceso, correspondiente a la corriente COLAS-C1, es la corriente de salida del proceso con mayor flujo, 4000 kg/h, y la que contiene la mayor parte del agua del proceso, 3850,5 kg/h. Esta corriente precisa un tratamiento posterior, puesto que contiene cantidades relevantes de ácidos galacturónico, acético y butírico. Sería necesario plantear un tratamiento de depuración para reutilizar el agua de forma que se satisfagan las necesidades del proceso (corriente AGUA-PT).

La tabla 5.25 muestra el mencionado consumo de agua necesario para la operación del proceso (corriente AGUA-PT).

AGUA-PT	t/t pulpa	16,67
AGUA-PT	kg/L butanol	152,73

Tabla 5.25. Consumo de agua (corriente AGUA-PT) necesario para la operación del proceso, referido a la materia prima (pulpa de remolacha) y al producto butanol.

Existen dos corrientes de salida del proceso, las corrientes COLAS-C2 y COLAS-C4, que son prácticamente agua pura. El flujo de estas corrientes, que en suma es de 964 kg/h, constituye una parte significativa recuperada del agua de alimentación: el 22,23% (Tabla 5.26). Así, esta cantidad de agua sí podría ser directamente recirculada al comienzo del proceso, satisfaciendo en parte las necesidades de agua al comienzo de éste (corriente AGUA-PT).

Consumo de agua (AGUA-PT) (kg/L butanol)	152,73
Recuperación de agua en la sección de separación (COLAS-C2 + COLAS-C4) (kg/L butanol)	33,95
Porcentaje de recuperación de agua (%)	22,23

Tabla 5.26. Recuperación de agua pura (>99%) en el proceso.

En la Tabla 5.27 se presentan los resultados más importantes en cuanto a gastos energéticos totales del proceso, es decir, teniendo en cuenta tanto la sección de fermentación como la de separación, referidos tanto a la cantidad de materia prima inicial (pulpa de remolacha) como a la cantidad de producto principal, es decir, de butanol producido. Se muestran los requerimientos del proceso de electricidad, agua de refrigeración (*Cooling water, CW*) y de vapor de media-baja presión, así como el coste que suponen en total.

Como se mencionó en el apartado 5.4, es importante tener en cuenta que en la simulación desarrollada no se ha realizado ningún tipo de integración energética, la cual reduciría estos consumos. Además, el posible aprovechamiento energético del subproducto sólido, la pulpa de remolacha agotada, como combustible adecuado para calderas, reduciría también el consumo energético requerido por el proceso.

Gastos energéticos totales	
kW/t pulpa	828,61
m ³ CW/t pulpa	13074,01
t vapor/t pulpa	12,01
kW/L butanol	7,59
m ³ CW/L butanol	119,81
t vapor/L butanol	0,11
EUR/t pulpa	291,65
EUR/L butanol	2,67

Tabla 5.27. Resumen de los gastos energéticos totales del proceso, referidos a la materia prima (pulpa de remolacha) y al producto butanol.

[5.5.2. Análisis económico del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha](#)

Como se detalló al comienzo del apartado 5.3, el programa Aspen Plus® calcula valores de dimensionamiento y parámetros de operación de cada equipo, que luego puede evaluar y tener en cuenta para estimar unos costes de equipos, mediante su módulo *Economics*.

Para cada equipo, el programa, tras la simulación del proceso y la mencionada evaluación económica, proporciona los siguientes resultados: "Equipment cost" (el coste del equipo), "Installed cost" (costes de instalación del equipo, esto es, los costes de materiales y mano de obra asociados con éste), "Equipment weight" (el peso del equipo), "Total installed weight" (el peso del equipo más sus bultos de instalación: tuberías, sistemas eléctricos y de control...) y "Utility cost" (el coste de las utilities requeridas en el equipo).

La tabla 5.28 muestra estos resultados económicos para cada equipo calculado por Aspen Plus®.

Name	Equipment Cost [EUR]	Installed Cost [EUR]	Equipment Weight [KG]	Installed Weight [KG]	Utility Cost [EUR/HR]
CALOR-PT	1400	77800	130	2670	6,091
REACT-PT	58600	205300	1600	7160	0
REFRI-HE	12100	34900	0	176	0,339
REACT-HE	58700	204600	1600	6945	0
CENTRIF	113500	168300	3400	5115	1,163
REFRI-FM	9400	59800	280	1757	0,0673
FERMENT	58600	204500	1600	6945	0
CALOR-C1	9500	66700	290	2995	10,866
COLUMN-1	720600	1022700	167330	180600	19,936
REFRI-C2	13300	74100	910	3315	1,585
COLUMN-2	204100	428800	36510	45628	2,018
COLUMN-3	176300	347000	32400	39317	0
REFRI-C3	42100	80800	2000	3583	0,116
DECANT	23800	136600	1800	6380	0
COLUMN-4	95500	302700	10540	18793	5,683
REFRI-C4	10400	63500	440	2353	0,445
COLUMN-5	95600	301800	10420	18715	1,608
REFRI-C5	8900	44100	200	1365	0,124
TOTAL	1712400	3824000	271450	353812	50,041

Tabla 5.28. Resultados económicos de los equipos presentes en el proceso.

Se puede observar que los equipos de mayor coste son las tres primeras columnas de la secuencia de torres de destilación de la sección de separación, siendo el coste de la primera (COLUMN-1), de 720.600 €, el más elevado, y los costes de la segunda y tercera (COLUMN-2 y COLUMN-3) de 204.100 y 176.300 €, respectivamente. El alto coste de las columnas COLUMN-1 y COLUMN-2 se debe, en parte, a que operan con flujos altos: 5000 kg/h y 1000 kg/h, respectivamente. El coste de equipo de la primera columna representa el 42,1% del coste total de equipos, y el de las columnas segunda y tercera el 11,9% y 10,3%, respectivamente. Son también elevados los costes de la centrífuga (CENTRIF) y de las columnas cuarta y quinta (COLUMN-4 Y COLUMN-5), de 113.500 €, 95.500 € y 95.600 €, respectivamente, que representan el 6,6%, 5,57% y 5,58%, respectivamente, del coste total de equipos del proceso.

Respecto al coste de las *utilities*, como ya se comentó en el apartado 5.4, el coste más elevado es también el de la primera columna de destilación (COLUMN-1), con un valor de 19,94 €/h, que representa casi el 40% de los costes totales de

utilities en equipos. El coste de *utilities* del intercambiador CALOR-C1, en el que se calientan el caldo de fermentación hasta 95°C a la entrada de la sección de separación, es también considerablemente superior al resto, de 10,87 €/h, representando el 21,7% de los costes totales de *utilities* en equipos.

El módulo económico de Aspen Plus® permite valorar económicamente las corrientes de entrada y salida del proceso, con la opción "stream prices", si a éstas se las asigna un precio, proporcionando así los costes de materia prima ("Total raw material cost") y las ganancias obtenidas por los productos del proceso ("Total product sales").

Para el proceso de producción de butanol a partir de pulpa de remolacha no se consideró un precio de compra de esta materia prima, puesto que se ha supuesto que este proceso estaría implantado como otra línea de negocio, en una planta de producción de azúcar a partir de remolacha, donde la pulpa es el principal subproducto, que constituye la alimentación para la planta concebida y simulada en este proyecto. Existen también otras materias primas en el proceso, que son principalmente el NaOH necesario para los ajustes de pH, el cóctel enzimático para la etapa de hidrólisis y el inóculo para la etapa de fermentación, pero ninguno de ellos se ha entrado a valorar.

La Tabla 5.29 muestra los precios de referencia que se implementaron en Aspen Plus® para el cálculo del valor de las corrientes de producto del proceso, esto es, butanol y acetona.

	\$/ton	EUR/kg	distribuidor	referencia
n-butanol 99%	1800,00	1,9355	Fine and prime distributors (PTY), Ltd.	Alibaba.com [31]
acetona industrial	800,00	0,8602	Hong Kong Jia Ying International Trade Co., Ltd.	Made-in-China.com [32]

Tabla 5.29. Precios de los productos butanol y acetona con sus respectivos distribuidores.

Las Tablas 5.30, 5.31 y 5.32 presentan, a modo de resumen, los principales resultados económicos obtenidos por Aspen Plus® tras la simulación del proceso, en €/año. Estos resultados se presentan en primer lugar desglosados para la sección de fermentación (Tabla 5.30) y para la sección de separación (Tabla 5.31), y a continuación de forma global para todo el proceso (Tabla 5.32).

Name	Summary
Total Capital Cost [EUR]	4088040
Total Operating Cost [EUR/Year]	1723450
Total Raw Materials Cost [EUR/Year]	0
Total Product Sales [EUR/Year]	0
Total Utilities Cost [EUR/Year]	99983
Equipment Cost [EUR]	312300
Total Installed Cost [EUR]	955200

Tabla 5.30. Principales resultados económicos correspondientes a la sección de fermentación del proceso.

Name	Summary
Total Capital Cost [EUR]	8351680
Total Operating Cost [EUR/Year]	1898340
Total Raw Materials Cost [EUR/Year]	0
Total Product Sales [EUR/Year]	495592
Total Utilities Cost [EUR/Year]	405015
Equipment Cost [EUR]	1400100
Total Installed Cost [EUR]	2868800

Tabla 5.31. Principales resultados económicos correspondientes a la sección de separación del proceso.

Name	Summary
Total Capital Cost [EUR]	12439720
Total Operating Cost [EUR/Year]	3621790
Total Raw Materials Cost [EUR/Year]	0
Total Product Sales [EUR/Year]	495592
Total Utilities Cost [EUR/Year]	504998
Equipment Cost [EUR]	1712400
Total Installed Cost [EUR]	3824000

Tabla 5.32. Principales resultados económicos correspondientes al proceso global de obtención de biobutanol a partir de pulpa de remolacha.

Todos los costes, esto es, los costes de capital, los de operación, los de *utilities*, los de equipos y los de instalación, son superiores en la sección de separación, suponiendo, respectivamente, el 67,1%, 52,4%, 80,2%, 81,8% y 75% respecto a los del proceso en global.

Estos porcentajes son especialmente altos en el caso de los costes de *utilities* (80,2%) y de equipos (81,8%), dando muestra de que la sección de separación, que es una unidad de separación "clásica" basada en un tren de torres de destilación, sería la sección a optimizar con el objetivo de mejorar la eficiencia económica de la planta. La simulación de esta sección de separación supone un punto de partida y permite la comparación de este proceso con otras alternativas de separación basadas en operaciones más novedosas y energéticamente eficientes, como son la extracción, extracción supercrítica, stripping, adsorción o pervaporación, y que puedan resultar más económicas para la recuperación de los productos de fermentación de los hidrolizados de la pulpa de remolacha.

6. CONCLUSIONES

Se han presentado los resultados de la simulación de las etapas principales del proceso de producción de biobutanol a partir de pulpa de remolacha (pretratamiento, hidrólisis, fermentación y recuperación de disolventes mediante destilación) mediante el software Aspen Plus®. El proceso simulado comprende dos secciones, la de fermentación y la de separación.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que la pulpa de remolacha azucarera constituye una materia prima prometedora para su uso como sustrato en la fermentación ABE mediante el microorganismo *Clostridium beijerinckii*. Es posible obtener, de forma eficiente, acetona y butanol, mediante etapas de pretratamiento de la materia prima, hidrólisis enzimática y fermentación de los hidrolizados.

La sección de fermentación incluye un proceso de pretratamiento hidrotérmico de la materia prima al 6% de carga de sólidos, un proceso de hidrólisis enzimática al 5% de carga de sólidos y un proceso de fermentación, de 120 horas, de los hidrolizados, mediante *Clostridium beijerinckii*. Para la simulación de los reactores de proceso se han usado resultados de rendimientos y conversiones obtenidos previamente en ensayos realizados a escala laboratorio. Esta sección opera con un flujo de 100 kg/h de pulpa de remolacha y se obtienen 1921,5 kg/h de caldo de fermentación, con concentraciones de 4,1 g/L y 2,8 g/L de butanol y acetona, respectivamente, y producciones finales de butanol y de ABE (g/kg materia prima) de 60,9 y 102,5.

La sección de separación comprende las operaciones de separación y recuperación de productos y opera con un flujo de 5000 kg/h de caldo de fermentación, que es bombeado desde un tanque pulmón de almacenamiento intermedio situado entre ambas secciones para asegurar así el flujo constante de alimentación a la de separación. Esta unidad consiste en una secuencia de cinco torres de destilación, seleccionada mediante simulación con Aspen Plus® fijando como criterio la recuperación de productos, de forma que se obtienen flujos máxicos de 20,2 kg/h de butanol al 99% w/w y 15,5 kg/h de acetona al 95,2% w/w.

En la configuración de proceso propuesta, de forma global, se producen 77,78 kg butanol/t pulpa y 59,49 kg acetona/t pulpa, lo que es equivalente a 109,12 L butanol/t pulpa y 78,53 L acetona/t de pulpa de remolacha. Estas cantidades suponen unas recuperaciones de butanol y de acetona del 99,89% y 98% respectivamente, mostrando así un alto rendimiento de la sección de separación.

El consumo de agua del proceso es de 16,67 kg/kg pulpa. Este consumo de agua es elevado y sería interesante implementar un sistema de recirculación de agua.

Existen dos corrientes residuales de salida del proceso que prácticamente consisten en agua pura, cuyo flujo en suma es de 964 kg/h. Este flujo constituye un 22,2% del agua de alimentación y podría ser directamente recirculada al comienzo del proceso, para su mezcla con la pulpa de remolacha. La otra corriente líquida de salida del proceso es mayoritariamente agua (96,3% w/w), pero contiene cantidades relevantes de ácidos orgánicos, por lo que sería necesario plantear un tratamiento de depuración o recuperación de ácidos para reutilizar el agua de forma que se satisfagan las necesidades del proceso y se reduzca su consumo.

Los consumos energéticos del proceso global son de 7,6 kW/L butanol, 119,8 m³ agua de refrigeración/L butanol y 0,11 t vapor de agua/L butanol, siendo la sección de separación la que supone los mayores valores de éstos. En global, estos consumos energéticos suponen unos costes de 2,67 €/L butanol o, lo que es equivalente, 291,65 €/t pulpa de remolacha.

En la simulación desarrollada no se ha considerado la integración energética de las corrientes de proceso, la cual reduciría el consumo energético, especialmente de agua de refrigeración y vapor de agua. Además, el posible aprovechamiento energético del subproducto sólido (pulpa de remolacha agotada) como combustible reduciría también dicho consumo.

El análisis económico del proceso global resulta en un coste de capital de 12.439.720 €, un coste de equipos de 1.712.400 € y un coste de instalación de 3.824.000 €, así como un coste de operación de 3.621.790 €/año y un coste de *utilities* de 504.998 €/año. Los beneficios por venta son estimados en un valor de 495.592 €/año.

A partir de los resultados obtenidos, se identifican como aspectos a mejorar el consumo de agua de proceso y el consumo energético en la sección de separación. Para ello, sería necesario plantear nuevas configuraciones de proceso en las que se lleve a cabo una integración energética de corrientes y diseñar un circuito de tratamiento y reutilización del agua de proceso para minimizar su consumo.

Por otro lado, los resultados de simulación presentados constituyen el punto de partida para la evaluación de otras configuraciones de separación más novedosas y energéticamente eficientes, como son la extracción, extracción supercrítica, stripping, adsorción o pervaporación, puesto que la utilización de herramientas de simulación como Aspen Plus[®] permite la comparación de distintas alternativas.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lee, S.Y., Park, J.H., Jang, S.H., Nielsen, L.K., Kim, J., Jung, K.S., 2008. *Fermentative butanol production by Clostridia*. *Biotechnology and Bioengineering* 101, 209–228.
- [2] Dürre, P., 2007. *Biobutanol: An attractive biofuel*. *Biotechnology Journal* 2, 1525–1534.
- [3] Green, E.M., 2011. *Fermentative production of butanol—the industrial perspective*. *Current Opinion in Biotechnology* 22, 337–343.
- [4] Nigam, P.S., Singh, A., 2011. *Production of liquid biofuels from renewable resources*. *Progress in Energy and Combustion Science* 37, 52-68.
- [5] Jin, C., Yao, M., Liu, H., Lee, C.F., Ji, J., 2011. *Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel*. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 15, 4080–4086.
- [6] Liu, H.F., Lee, C.F., Huo, M., Yao, M.F., 2011. *Comparison of ethanol and butanol as additives in soybean biodiesel using a constant volume combustion chamber*. *Energy Fuels* 25 (4), 1837–46.
- [7] Niemisto, J., Saavalainen, P., Pongrácz, E., Keiski, R.L., 2013. *Biobutanol as a Potential Sustainable Biofuel - Assessment of Lignocellulosic and Waste-based Feedstocks*. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems* 1 (2), 58-77.
- [8] Ranjan, A., Moholkar, V.S., 2012. *Biobutanol: science, engineering, and economics*. *International Journal of Energy Research* 36, 277–323.
- [9] Uyttebroek, M., VamHecke, W., Vanbroekhoven, K., 2015. *Sustainability metrics of 1-butanol*. *Catalysis Today* 239, 7–10.
- [10] Tsuchida, T., Sakuma, S., Takeguchi, T., Ueda, W., 2006. *Direct Synthesis of n-Butanol from Ethanol over Non stoichiometric Hydroxyapatite*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 8634.
- [11] Bellido, C., Pinto, M.L., Coca, M., González-Benito, G., García-Cubero, M.T., 2014. *Acetone-butanol-ethanol (ABE) production by Clostridium beijerinckii from wheat straw hydrolysates: efficient use of penta and hexa carbohydrates*. *Bioresource Technology* 167, 198–205.

[12] Ndaba, B., Chiyanzu, I., Marx, S., 2015. *n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review*. *Biotechnology Reports* 8, 1.

[13] Garcia, V., Pakkila, J., Ojamo, H., Muurinen, E., Keiski, R. L., 2011. *Challenges in biobutanol production: how to improve the efficiency?* *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 964–980.

[14] European Biofuels - Technology Platform.
<<http://www.biofuelstp.eu/butanol.html>> (31/09/2015)

[15] Abengoa Bioenergía.
<http://www.abengoabioenergy.com/web/es/acerca_de/oficinas_e_instalaciones/bioetanol/europa/> (06/12/2015)

[16] Bellido, C., Infante, C., Coca, M., González-Benito, G., Lucas, S., García-Cubero, M.T., 2015. *Efficient acetone–butanol–ethanol production by Clostridium beijerinckii from sugar beet pulp*. *Bioresource Technology* 190, 332–338.

[17] Azucarera – An AB Sugar Company.
<http://www.azucarera.es/descubre_fases_proceso.php#> (11/01/2016)

[18] NREL. National Renewable Energy Laboratory. Chemical Analysis and Testing Laboratory Analytical Procedures. Golden. CO.

[19] Melton, L.D., Smith, B.G., 2001. *Determination of the uronic acid content of plant cell walls using a colorimetric assay*. *Current Protocols in Food - Analytical Chemistry* E3 (3), 1–4.

[20] Ezeji, T., Qureshi, N., Blaschek, H.P., 2007. *Butanol production from agricultural residues: impact of degradation products on Clostridium beijerinckii growth and butanol fermentation*. *Biotechnology Bioengineering* 97, 1460–1469.

[21] Amiri, H., Karimi, K., Zilouei, H., 2014. *Organosolv pretreatment of rice straw for efficient acetone, butanol and ethanol production*. *Bioresource Technology* 152, 450–456.

[22] Li, H., Ofosu, F.W., Li, K., Gu, Q., Wang, Q., Yu, X., 2014. *Acetone, butanol and ethanol production from gelatinized cassava flour by a new isolates with high butanol tolerance*. *Bioresource Technology* 172, 276–282.

[23] Martínez, V. H.; Alonso, P. A.; López, J.; Salado, M.; Rocha, J. A. *Simulación de procesos en Ingeniería Química*. 1ª Edición. Ed. México: 2000. ISBN 9688567558.

[24] Galbe, M., Sassner, P., Wingren, A., Zacchi, G., 2007. *Process engineering economics of bioethanol production*. *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology* 108, 303-327.

[25] Wooley, R.J., Putsche, V., 1996. *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components*. National Renewable Energy Laboratory: Golden (CO, USA). Technical Report No. NREL/MP-425-20685.

[26] Solids Process Modeling in Aspen Plus® V8 - Aspen Technology Inc. A Brief Tutorial.

<http://www.aspentech.com/Solids_Process_Modeling_Aspen_Plus_V8.pdf>

(13/01/2016)

[27] Mariano, A.P., Keshtkar, M.J., Atala, D., Mauger Filho, M., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Stuart, P., 2011. *Energy Requirements for Butanol Recovery Using the Flash Fermentation Technology*. *Energy & Fuel* 25 (5), 2347.

[28] Oudshoorn, A., Van der Wielen, L.A.M., Straathof, A.J.J., 2009. *Assessment of Options for Selective 1-Butanol Recovery from Aqueous Solution*. *Industrial Engineering Chemical Resource* 48 (15), 7325–7336.

[29] Directiva Europea de Energías Renovables. Instituto para la diversificación y ahorro de energía.

<<http://www.idae.es/index.php/relcategoria.1037/id.681/relmenu.322/mod.pags/mem.detalle>> (03/02/2016)

[30] Tashiro, Y., Sonomoto, K., 2010. *Advances in butanol production by clostridia*, in: Mendez-Villas, A. (Ed.). *Current Research, Technology Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Technology*. Formatex Research Center, Spain, 1383-1394.

[31] Alibaba.com. International Prices.

<<http://www.alibaba.com>> (19/02/2016)

[32] Made-in-China.com. China Manufacturers and Suppliers Prices.

<<http://www.alibaba.com>> (19/02/2016)

[33] Humbird, H., Davis, R., Tao, L., Kinchin, C., Hsu, D., Aden, A., Schoen, P., Lukas, J., Olthof, B., Worley, M., Sexton, D., Dudgeon, D., 2011. *Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. Dilute-acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover*. National Renewable Energy Laboratory: Golden (CO, USA). Technical report No. NREL/TP-5100-47764.

ANEXOS

ANEXO I



Efficient acetone–butanol–ethanol production by *Clostridium beijerinckii* from sugar beet pulp



Carolina Bellido, Celia Infante, Mónica Coca, Gerardo González-Benito, Susana Lucas, María Teresa García-Cubero*

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Valladolid, Dr. Mergelina s/n, 47011 Valladolid, Spain

HIGHLIGHTS

- Sugar beet pulp (SBP) is a promising feedstock for ABE fermentation.
- Autohydrolysis at pH 4 has been selected as the best pretreatment for SBP.
- Pretreated SBP was enzymatically hydrolysed at different solid loadings.
- *C. beijerinckii* could ferment efficiently pretreated SBP hydrolysates.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 March 2015
Received in revised form 22 April 2015
Accepted 23 April 2015
Available online 29 April 2015

Keywords:

Sugar-beet pulp
Autohydrolysis pretreatment
ABE fermentation
Clostridium beijerinckii

ABSTRACT

Sugar beet pulp (SBP) has been investigated as a promising feedstock for ABE fermentation by *Clostridium beijerinckii*. Although lignin content in SBP is low, a pretreatment is needed to enhance enzymatic hydrolysis and fermentation yields. Autohydrolysis at pH 4 has been selected as the best pretreatment for SBP in terms of sugars release and acetone and butanol production. The best overall sugars release yields from raw SBP ranged from 66.2% to 70.6% for this pretreatment. The highest ABE yield achieved was 0.4 g/g (5.1 g/L of acetone and 6.6 g/L butanol) and 143.2 g ABE/kg SBP (62.3 g acetone and 80.9 g butanol) were obtained when pretreated SBP was enzymatically hydrolyzed at 7.5% (w/w) solid loading. Higher solid loadings (10%) offered higher acetone and butanol titers (5.8 g/L of acetone and 7.8 g/L butanol). All the experiments were carried out under not-controlling pH conditions reaching about 5.3 in the final samples.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Sugar beet pulp (SBP) is a major by-product of sugar industry. More than 1 million dry tons of sugar beet pulp is produced in US (Zheng et al., 2013) and near 5 million tons are produced in EU countries (Zieminski et al., 2014). Moreover, the fast depletion of fossil fuels, the rising demand of crude oil and its unstable price in addition to increasing concerns over global warming, have renewed interest in the bioproduction of butanol as a chemical and alternative liquid biofuel (Bellido et al., 2014).

Sugar beet pulp contains 20–25% cellulose, 25–36% hemicellulose (mainly arabinans), 20–25% pectin, 10–15% protein and 1–2% lignin (dry weight basis). It has been employed mainly as a feed formulation (animal feed) and also in paper industry due its low lignin content. Commonly dehydration and pelletizing of sugar

beet represent more than 30% of the overall energy cost in sugar beet production process.

Due to the high content in carbohydrates, sugar beet pulp has been used for pectin extraction (Chen et al., 2015), enzymatic hydrolysis to galacturonic acid and arabinose (Leijdekkers et al., 2013), anaerobic digestion to methane production (Zieminski et al., 2014) and fermentation to ethanol (Zheng et al., 2013).

Butanol is a liquid fuel that offers numerous advantages over ethanol: an energy value (29 MJ/L) similar to gasoline (32 MJ/L) and much higher than ethanol (16 MJ/L), is potentially less corrosive; it has a low vapor pressure, lower miscibility with water, a higher flash point and can be transported in existing pipelines. Moreover, it can reduce hydrocarbon emissions by 95%; and oxides of nitrogen by 37%. Butanol application as a replacement for gasoline will outpace ethanol, biodiesel and hydrogen because of its safety and simplicity of use (Huang et al., 2003).

The transformation of sugar beet pulp to biobutanol requires pretreatment and hydrolysis techniques to alter the structure and to release simple sugars, which can be further used as

* Corresponding author. Tel.: +34 983 42 32 37; fax: +34 983 42 36 16.
E-mail address: maite@iq.uva.es (M.T. García-Cubero).

substrate for the production of biofuels through fermentation. Due to the low lignin content of sugar beet pulp, conventional lignocellulosic pretreatments (LHW, steam explosion) are not required and autohydrolysis at low temperature are preferred. Moreover, the use of cocktail enzymes to release monomeric sugars is necessary in order to obtain a high sugar content fermentation media.

Fermentation of hydrolysates with anaerobic *Clostridia* can produce acetone, butanol and ethanol during the so-called ABE fermentation (the typical ratio of ABE is 3:6:1, where butanol is a major product). Among *Clostridia*, *Clostridium beijerinckii* are recognized as high butanol producers (Bellido et al., 2014) that utilize both hexose and pentose sugars, which are released from lignocellulosic residues after pretreatment and hydrolysis, to produce ABE. The efficient use of the sugar content of lignocellulosic biomass is the key for the economic feasibility of biofuel production (Bellido et al., 2011).

The aim of this study was to determine the viability of using sugar beet pulp as efficient feedstock for ABE fermentation with *C. beijerinckii* DSM 6422. Pretreatments based on autohydrolysis, autohydrolysis modifying pH conditions and acid dilute pretreatment have been explored. For enzymatic hydrolysis, the use of pectinases as supplement to conventional enzymes cocktail has been studied.

The study is focused on comparing pretreatment technologies, enzymatic hydrolysis yields and ABE production by *C. beijerinckii* DSM 6422 which is able to use sugars from cellulosic and hemicellulosic fractions in raw material.

2. Methods

2.1. Raw material

Sugar beet pulp (SBP) was kindly donated by a Sugar Company located in Castilla y León, Spain. It was freeze stored until use and dried in an oven at 37 °C before the experiments.

2.2. Pretreatment methods

2.2.1. Dilute sulfuric acid pretreatment

The pretreatment was performed in 500 mL screw cap flasks at optimum conditions for SBP found in the literature: 120 °C, 0.66% sulfuric acid concentration, 6% solid loading and 5 min of reaction time (Zheng et al., 2013).

Solid phase was separated via vacuum filtration and washed with distillate water until the pH of the filtrate reached about 4–5. The solid recovery was measured for mass balance calculation, the solid was characterized and the filtrate was collected for sugar and degradation products analysis (i.e. acetic acid, furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF)).

2.2.2. Autohydrolysis pretreatment at pH 4

The initial pH of SBP solutions before pretreatment was 4.8–5. In this case, some drops of concentrated sulfuric acid (96%) were added to carry out the pretreatment at pH 4. The pretreatment was performed as the same conditions as above (500 mL screw cap flasks, 120 °C, 6% solid loading, and 5 min of reaction time). Solid phase was separated via vacuum filtration and there was no need of washing. The mass balance and the analysis of solid and liquid fraction were carried out.

2.2.3. Autohydrolysis pretreatment

The pretreatment was performed following the same procedure as above without the addition of sulfuric acid. Solid and liquid phase were also separated via vacuum filtration to be used in the subsequent enzymatic hydrolysis step. Mass balance calculations,

the solid characterization and HPLC analysis of the filtrate were carried out.

Hereinafter, the dilute sulfuric acid, autohydrolysis at pH 4 and autohydrolysis will be denoted as A, B and C pretreatment, respectively.

2.3. Enzymatic hydrolysis

Enzymatic hydrolysis of pretreated SBP was performed in 100 mL Erlenmeyer flasks containing 5%, 7.5% and 10% (w/w) of dry solid. Operating conditions for enzymatic hydrolysis were: 175 rpm mechanical agitation, 50 °C, pH 4.8 and 72 h of reaction time (Bellido et al., 2011). pH was adjusted by the addition of NaOH 3 M. Commercial enzyme mixtures were used for saccharification of sugar beet pulp. Celluclast 1.5 L (cellulase) and Novozym 188 (β -glucosidase) were purchased from Novozymes (Denmark) containing about 97 filter paper units (FPU) activity/mL and 370 cellobiose units (CBU)/mL, respectively. Pectinase from *Aspergillus aculeatus* (Pectinex® Ultra SPL) was purchased from Sigma-Aldrich (Spain) and containing approximately 9500 polygalacturonase units of activity (PGU)/mL. Enzymes loadings were adjusted to 15 FPU, 12 CBU and 60 PGU/g dry matter (DM).

After hydrolysis, samples were withdrawn, centrifuged, filtered (0.22 μ m) and stored for HPLC analyses.

2.4. ABE fermentation

2.4.1. Microorganism and preparation of inoculum

The microorganism used in this study was *C. beijerinckii* DSM 6422, obtained from the German collection of microorganisms (DSMZ, Leibniz, Germany). The strain was maintained on Reinforced Clostridial Medium, RCM, (Fluka, Sigma-Aldrich, Spain) in Hungate tubes (18 \times 150 mm), in spore form and conserved at –20 °C under anaerobic conditions.

The microorganism was transferred from the stock solution to the growth medium in order to prepare the inoculum. The growth medium was composed of (I) sugar solution: 30 g/L glucose and 1 g/L yeast extract; (II) vitamin solution: 0.001 g/L PABA, 0.001 g/L thiamine and 0.00001 g/L biotin; (III) salt solution: 0.20 g/L MgSO₄·7H₂O, 0.01 g/L MnSO₄·H₂O, 0.01 g/L FeSO₄·7H₂O and 0.01 g/L NaCl and (IV) acetate buffer solution composed of: 0.50 g/L KH₂PO₄, 0.50 g/L K₂HPO₄ and 2.20 g/L ammonium acetate. The sugar solution was autoclaved while solutions II, III and IV were transferred to the medium after the sterilization using a sterilized filter (0.22 μ m).

The inoculum was grown in 150 mL serum bottles with rubber septum under anaerobic conditions. The serum bottles were filled with preboiled growth medium and flushed with free O₂ nitrogen. Before inoculating the preculture with the first post-sporal Hungate-tube culture, a heat shock was performed at 80 °C for 3.5 min to stimulate the germination of spores. The preculture was then inoculated (10% v/v) and incubated at 35 °C without agitation for 24 h.

2.4.2. Fermentation assays

Filtered SBP hydrolysates were used for ABE fermentation assays using *C. beijerinckii*. The solid fraction of hydrolysates was separated by vacuum filtration. Fermentation experiments were carried out in 150 mL serum bottles with rubber septum under anaerobic conditions flushing nitrogen into the liquid fraction. Prior to the addition of the inoculum, the hydrolysates were adjusted to pH 6.2 using NaOH 3 M, and then autoclaved at 120 °C for 20 min. After sterilization, II, III and IV solutions were added to the medium and the preculture was then inoculated at 10% (v/v). All the experiments were carried out in duplicate.

2.5. Analytical methods

The characterization of SBP was performed according to the Laboratory Analytical Procedures of the [National Renewable Energy Laboratory](#) (LAP – 002, LAP – 003, LAP – 004, LAP – 017, LAP – 019) for the determination of total solids, extractives, structural carbohydrates, lignin and ash in biomass. Crude protein was calculated as $N \times 6.25$, being N the Kjeldahl nitrogen. The pectin content was determined via colorimetric method using galacturonic acid as a standard ([Melton and Smith, 2001](#)).

The concentration of sugars, acids, solvents and potential inhibitors were determined by HPLC. The detector was based on the refractive index measurement. An Aminex HPX-87H column was used, enabling the quantification of glucose, xylose, galactose, arabinose, mannose, galacturonic acid, acetic acid, lactic acid, butyric acid, furfural, HMF, ethanol, acetone and butanol. Operational conditions were 0.01 N H_2SO_4 as the mobile phase, at a flow rate of 0.6 mL/min and 30 °C (solvents) or 60 °C (sugars, organic acids and inhibitors). All the samples were centrifuged at 13,000 rpm for 10 min and filtered before being analysed.

The FPU and CBU activities of cellulase and b-glucosidase were measured according to the literature ([Ghose, 1987](#)).

3. Results and discussion

3.1. Sugar beet pulp composition and effect of pretreatments

After the characterization process of SBP, approximately 20.3% cellulose, 33.7% hemicellulose, 27.3% pectin and 7.7% protein were found as major components of the biomass ([Table 1](#)). However, in sugar beet pulp, lignin is one of the minor constituents (<2%) compared to other lignocellulosic biomass such straw (>20%), which are commonly investigated as biofuel sources. Lignin is considered as a barrier for the enzymatic attack and the digestibility of the biomass and a pretreatment is necessary to disrupt the structure of the biomass ([Hendriks and Zeeman, 2009](#)). In this case, pretreatment severity was expected to be lower than other pretreatments applied to straw or woody biomass ([Sun and Cheng, 2002](#); [Alvira et al., 2010](#); [Bellido et al., 2014](#)).

Table 1

Chemical composition of untreated and pretreated SBP and the solubilized compounds in the liquid fraction of A pretreatment (dilute sulfuric acid), B pretreatment (autohydrolysis at pH 4) and C pretreatment (autohydrolysis).

Pretreatment	Raw SBP	SBP_A	SBP_B	SBP_C
<i>Composition of the solid fraction (% dry weight)</i>				
Glucan	20.34 ± 1.93	34.39 ± 2.56	23.76 ± 1.89	22.50 ± 1.74
Xylan	1.73 ± 0.03	3.01 ± 0.65	0.31 ± 0.02	0.46 ± 0.05
Arabinan	21.81 ± 2.12	6.07 ± 0.92	21.57 ± 2.21	21.20 ± 2.08
Galactan	9.54 ± 0.81	3.58 ± 0.32	9.02 ± 0.97	8.47 ± 0.85
Mannan	0.62 ± 0.06	1.45 ± 0.12	1.09 ± 0.08	0.68 ± 0.09
Pectin	27.34 ± 1.75	12.85 ± 1.21	21.12 ± 1.64	18.94 ± 1.37
Acid insoluble lignin	1.93 ± 0.33	9.59 ± 0.65	4.24 ± 0.63	6.25 ± 0.74
Acid soluble lignin	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01
Crude protein	7.36 ± 0.01	9.80 ± 0.05	8.14 ± 0.08	8.22 ± 0.11
Ash	3.41 ± 0.22	7.51 ± 0.34	4.22 ± 0.21	7.15 ± 0.40
Solid recovery	N.A.	47.92 ± 9.29	86.14 ± 2.60	85.32 ± 2.32
<i>Composition of liquid fraction/washing liquid (g/100 g RM)</i>				
Glucose	N.A.	5.09 ± 0.52	1.05 ± 0.15	0.31 ± 0.06
Fructose	N.A.	5.37 ± 0.44	1.02 ± 0.24	0.31 ± 0.05
Arabinose	N.A.	15.77 ± 0.71	0.36 ± 0.01	0.29 ± 0.08
Acetic acid	N.A.	1.69 ± 0.05	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.02
Galacturonic acid	N.A.	3.25 ± 0.04	0.25 ± 0.03	0.13 ± 0.05
HMF	N.A.	0.12 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.03 ± 0.01
Furfural	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.

N.A.: not applicable, N.D.: not detectable.

An effective pretreatment must accomplish the following targets: (i) make cellulose more degradable by enzymes, (ii) avoid sugars lost to increase the concentration of monomeric sugars in hydrolysates, (iii) avoid degradation products formation. In this study, three pretreatments varying the severity in terms of acid addition have been evaluated for an effective butanol production from sugar beet pulp.

[Table 1](#) shows the chemical composition of raw material and pretreated SBP, the solid recovery and the solubilized compounds in the liquid fraction of the pretreatments. Three different pretreatments were applied to raw SBP as explained in paragraph 2.1. The aims of dilute acid pretreatment (A) were to solubilize hemicellulose and make cellulose more degradable by enzymes. In order to decrease the severity of the pretreatments and save costs of acid addition, an autohydrolysis pretreatment at pH 4 (B) and a pretreatment without acid addition (C) have been evaluated. In terms of solid fraction composition, the main effect of pretreatment A on sugar beet pulp was the increase of cellulose and the decrease of the arabinan fraction due to the solubilization of sugars in the liquid phase. The percentage of cellulosic fraction underwent an increase of 69.1% and the arabinan composition dropped by 72.2% as compared to the raw material. With regard to sugars composition in the liquid phase, 5.1 g glucose/100 g for raw material (RM), 5.4 g fructose/100 g RM and 15.8 g arabinose/100 g RM were found as the main monosaccharides, thus indicates that a big percentage of the arabinose is solubilized into the liquid fraction. Potential inhibitory compounds such hydroxymethylfurfural (HMF) in low concentrations (0.08 g/L; 0.12 g/100 g RM) was also found. Therefore, the pretreatment was efficient in terms of hemicellulose solubilization and cellulose concentration; however, the solid recovery was only 47.9% and a considerable amount of sugars were lost since the liquid phase cannot be used in the subsequent enzymatic hydrolysis due to extremely low pH values. Thereby, the aims of the pretreatments B and C were increase the solid recovery and obtain a liquid fraction exploitable for the next process stage using lower or zero acid concentration, respectively. With regard to the pretreatment B, carried out at pH 4, the percentage of cellulose underwent an increase of 16.8% and the hemicellulose fraction was slightly solubilized. The solid recovery was much higher (86.1%) and the compounds concentration in the liquid fraction was lower were compared to the pretreatment A. Similar effects were observed in the pretreatment C, the percentage of cellulose increased 10.7% and low amounts of sugars were solubilize in the liquid fraction with a solid recovery of 85.3%.

The pectin in the solid fraction decreased with the acid concentration used in the pretreatment ranging from 22.7% to 53.0%. The percentage of lignin and the protein content in the solid phase increased after every pretreatment probably due to the lost of carbohydrates and other components. [Zheng et al. \(2013\)](#) observed an increase of arabinose solubilization with temperature and acid concentration in the range of 29.9–100% in dilute sulphuric acid pretreatment of SBP. These authors observed the pectin removal was superior, ranging from 64% to 94% compared to our study and there was removal of protein in the range between 12% and 90%.

3.2. Enzymatic hydrolysis of pretreated sugar beet pulp

The enzymatic hydrolysis was carried out at three different solid loadings (5%, 7.5% and 10%) in order to test the effect of viscosity, the sugars release and yields. Unpretreated and pretreated SBP have been subjected to enzymatic hydrolysis and glucose, fructose, arabinose and galacturonic acid have been identified as main products.

[Fig. 1](#) depicts sugars and galacturonic acid (GA) concentration at 5% (a), 7.5% (b) and 10% (c) after 72 h of saccharification in

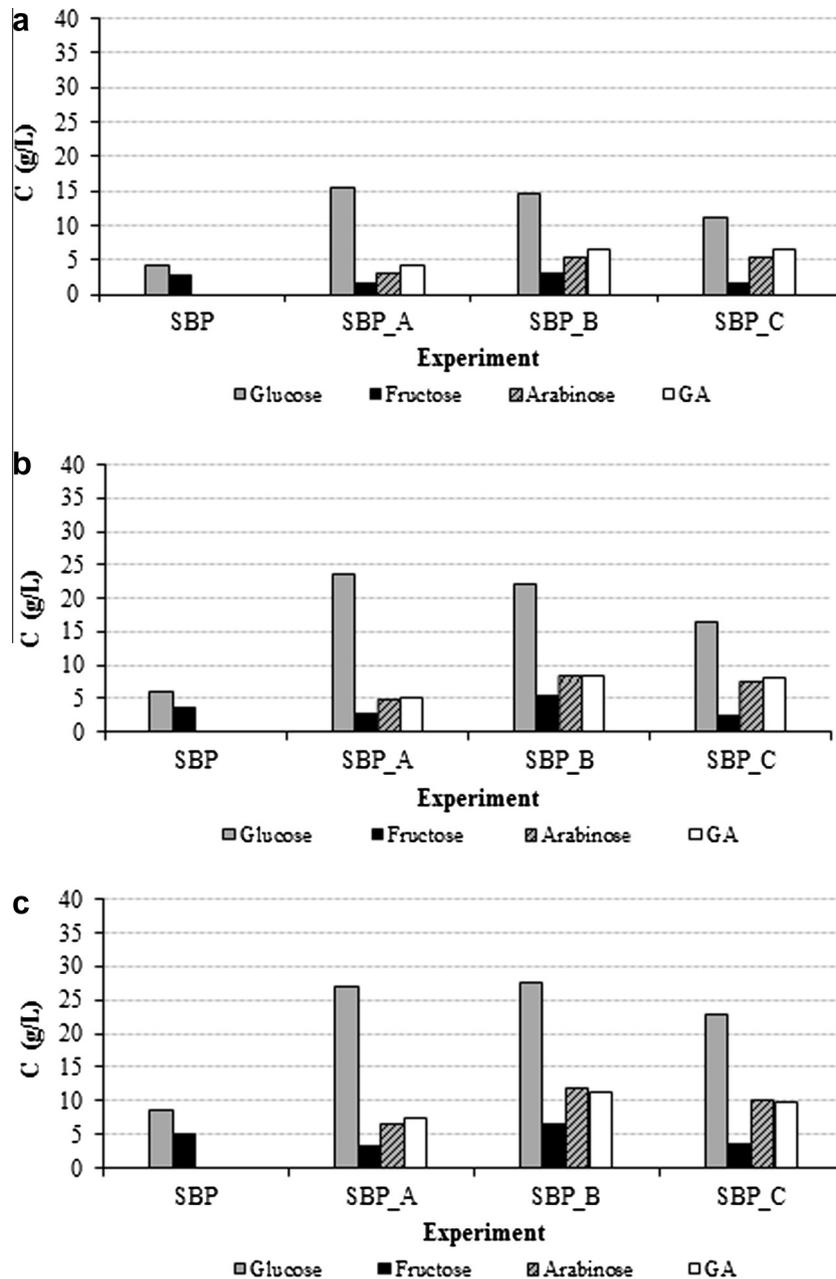


Fig. 1. Glucose, fructose, arabinose and galacturonic concentration (g/L) at 5% (a), 7.5% (b) and 10% (c) solid loading in enzymatic hydrolysis of raw and pretreated SBP.

untreated raw material (SBP hydrolysates), sugar beet pulp from dilute acid pretreatment (SBP_A hydrolysates), sugar beet pulp from autohydrolysis at pH 4 (SBP_B hydrolysates) and sugar beet pulp from autohydrolysis pretreatment (SBP_C hydrolysates). The sugars concentration was increasing with the solid loading but not proportionally as a result of the higher viscosity and enzyme inhibition by larger amounts of glucose in the hydrolysate (Tomás-Pejó et al., 2008). With regard to glucose concentration, 27.0, 27.6 and 22.8 g/L were obtained from SBP_A, SBP_B and SBP_C hydrolysates at 10%, respectively. Although glucose concentration is higher in 10% hydrolysates, the cellulose breakdown is more effective in 5% and 7.5% hydrolysates since larger amounts of glucose are released per 100 g RM (Table 2). The main hemicellulose component in SBP is arabinose and 6.6, 11.9 and 10.4 g/L were found in SBP_A, SBP_B and SBP_C hydrolysates at 10%, respectively. The content of arabinose in hydrolysates from the pretreatment A is logically reduced due to the arabinose lost in

Table 2

Enzymatic hydrolysis yields related to sugars in pretreated SBP, overall yields related to sugars in raw SBP and overall galacturonic acid release yield related to raw SBP at different solid loadings.

Solid loading/experiment (%)	SBP	SBP_A	SBP_B	SBP_C
<i>EH yield reducing sugars (% of sugars in pretreated RM)</i>				
5	25.1	80.3	78.8	64.7
7.5	22.2	80.3	79.5	66.4
10	23.0	68.6	74.5	59.4
<i>Overall yield reducing sugar (% of sugars in RM)</i>				
5	25.1	34.5	70.0	54.5
7.5	22.2	34.5	70.6	52.1
10	23.0	29.5	66.2	52.0
<i>Overall yield GA (% of GA in RM)</i>				
5	0.0	60.9	57.6	66.1
7.5	0.0	53.9	49.2	52.4
10	0.0	52.3	48.1	46.0

the non-utilized liquid phase. The fructose found probably came from the dissociation of the sucrose present in SBP. Concentration values up to 6.7 g/L were obtained in SBP_B hydrolysates. The galacturonic acid appeared as a consequence of pectin activity and higher concentrations were shown in SBP_B hydrolysates with values of 6.4, 8.4 and 11.3 g/L at 5%, 7.5% and 10%, respectively (Fig. 1).

Depending on the pretreatment and the solid loading employed, reducing sugars yields upon enzymatic hydrolysis (Table 2) ranged from 22.2% (Raw SBP at 7.5%) and 80.3% (SBP_A at 5 and 7.5%). For untreated SBP, the total reducing sugars released at 5% solid loading was slightly favoured (25.1%) compared to 7.5% and 10% (22.2% and 23.0%, respectively). For all the pretreatments, enzymatic hydrolysis yields were lower at 10% solid loading since the mixing and mass transfer is impeded by the higher viscosity in the medium. Similar yields of 80.3% and 79.5% were obtained in hydrolysates SBP_A and SBP_B at 7.5% being the highest yields in all the assays of this study (Table 2).

Overall reducing sugar yield from both pretreatment and enzymatic hydrolysis of pretreated SBP ranged from 29.5% (SBP_A at 10%) to 70.6% (SBP_B at 7.5%). Overall yields were calculated as the ratio between sugars found in hydrolysates and sugars present in RM taking into account the solid recovery (Table 1). The solid recovery in pretreatment A was considerably lower (47.9%) compared to pretreatments B and C (86.1% and 85.3%, respectively) due to higher solubilization of SBP into the liquid fraction. In A pretreatment the liquid phase could not be utilized for enzymatic hydrolysis which resulted in carbohydrates lost and lower overall sugars recovery yields. Regarding Table 2, overall sugars yields ranged from 29.5% to 34.5% in pretreatment A, from 66.2% to 70.6% in pretreatment B and from 52.1% to 54.5% in pretreatment C. Minimum and maximum yield values are closed in all pretreatments tested which indicates high efficiency at elevated solid loadings (10%) and the best results obtained in this work in terms of sugars recovery were subjecting SBP to a hydrothermal pretreatment adjusting pH to 4 by sulfuric acid and then carrying out an enzymatic hydrolysis of the pretreated material utilizing also the liquid phase from pretreatment in this stage. Thus, in the best conditions, 70.6% of the sugars present in raw SBP, which corresponds to 79.4% of the sugars present in pretreated SBP_B, are released for bioconversion into solvents in the subsequent fermentation step. These results are in the range of those obtained by Zheng et al. (2013) at similar conditions as in pretreatment A and C, reaching 76.3% and 49.5%, respectively, from SBP enzymatically hydrolyzed at 2% (w/w) solid loading. Kühnel et al. (2011) only achieved 52% of total sugars yield during the enzymatic hydrolysis of pressed sugar beet pulp (5% w/w) pretreated at 120 °C, 1% sulphuric acid (w/w) for 15 min.

In all the hydrolysates lactic and acetic acid were detected varying in the range of 0.6–0.9 g/L and 0.3–1.2 g/L (data not shown), respectively, depending on the pretreatment and increasing with the solid loading. The presence of acetic acid can be partly explained by pectin deacetylation since the degree of acetylation in SBP is about 35% (Leijdekkers et al., 2013) and some acid-releasing bacteria in raw SBP could produce some of the acetic and lactic (Kühnel et al., 2011).

Table 2 also shows overall galacturonic acid yields calculated from SBP hydrolysates as a result of pectinase activity. The sugar beet pulp pectin is a structural heteropolysaccharide contained in the cell wall rich in galacturonic acid. Several distinct polysaccharides have been identified such as homogalacturonans (HG), rhamnogalacturonans I (RG-I), and, to a much lesser extent, rhamnogalacturonan II (RG-II). HG are linear chains of α -(1-4)-linked D-galacturonic acid and linear β -(1-4)-linked galactan and highly branched arabinan, composed of α -(1-5)-linked back bones with α -(1-2) and/or α -(1-3) arabinofuranosyl substitutions, are

side chains of RG-I (Leijdekkers et al., 2013; Levigne et al., 2002). Higher concentrations of galacturonic acid were obviously found in 10% hydrolysates from each pretreatment reaching 7.5, 11.3 and 9.7 g/L in SBP_A, SBP_B and SBP_C hydrolysates, respectively (Fig. 1c). Nevertheless, the percentage of galacturonic acid released decreased with the dry matter solid loading. Thus, SBP hydrolysates from pretreatment C at 5% solid loading shown the best results in terms of galacturonic acid release yields (66.1%) compared to less favoured conditions (SBP_C at 10%) in which yields decreased to 46.0% (Table 2).

3.2.1. ABE fermentation from SBP hydrolysates

Pretreated SBP hydrolysates were subjected to ABE fermentation by *C. beijerinckii* at 35 °C for 120 h. The fermentation time was selected according to previous results (Bellido et al., 2014) and sugars, acids and solvents were analysed at the beginning and end of the process. All the hydrolysates were centrifuged and sterilized and the liquid fraction was subjected to fermentation. The process was studied taking into account sugars consumption, acids formation, solvents production and ABE and butanol yields.

Fermentation of hydrolysates with anaerobic *Clostridia* can produce acetone, butanol and ethanol during the so-called ABE fermentation being the typical ratio 3:6:1, respectively, where butanol is a major product (Rajagopalan et al., 2013). In all the assays, *C. beijerinckii* was not able to produce ethanol from SBP hydrolysates which can be positive for further separation processes. The microorganism was able to ferment efficiently the hydrolysates from all pretreatments studied and higher concentrations of acetone and butanol were detected at 10% solid loading hydrolysates which indicated there was no inhibition. Some studies have evaluated the influence of cellulosic sugar degradation products such as furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF) having a positive effect on ABE fermentation using *C. beijerinckii* (Qureshi et al., 2012). In our hydrolysates, furfural and HMF was not detected, although low concentrations of HMF were found in the liquid fractions of the pretreatments (Table 1); however, acetic acid was found in a larger extent (<1.2 g/L) but did not exceed inhibition levels (6 g/L) found for other microorganism such *Saccharomyces cerevisiae* (Larsson et al., 1999) and, as a matter of fact, had a positive effect along with lactic acid on the fermentation process by *C. beijerinckii*. Preliminary results showed the presence of acetic and lactic acid in concentrations up to 3.0 g/L stimulated higher acetone and butanol titers in model media by *C. beijerinckii* DSM 6422. In these studies a model solution of 30 g/L of sucrose was used. Butanol concentration increased from 5.5 g/L to 7.8 g/L and acetone concentration increased from 3.0 g/L to 3.5 g/L when lactic acid and acetic acid concentrations were added to the medium increasing from 0.0 g/L to 3.0 g/L and 1.3 g/L to 1.8 g/L, respectively.

Table 3 shows initial sugar after inoculation and total sugar conversion, final acid and ABE concentrations in all the pretreated SBP hydrolysates at the three different solid loadings subjected to fermentation. Fermentation results of SBP hydrolysates at 7.5% and 5% were similar to those obtained at 10% but lower acetone and butanol concentrations were achieved due to the reduced availability of monosaccharides. The best results in terms of acetone and butanol concentrations were found in fermentation of hydrolysates from SBP pretreated at pH 4 and enzymatically hydrolyzed at 10% reaching 5.8 g/L acetone and 7.8 g/L of butanol and 0.36 g/g of ABE yield, calculated as the ratio between total solvents produced and sugars consumed. These results may be related to a higher concentration of acetic and lactic acid present in this set of experiments, 3.2 and 0.7 g/L, respectively, and higher availability of monomeric sugars. Total sugars conversion is shown in Table 3 and separately, 93.1%, 100.0% and 62.5% of the initial glucose, fructose and arabinose was consumed, respectively, which indicates the

Table 3

Initial glucose, fructose and arabinose (g/L), total sugar conversion (%), final acetic acid (HAc), final lactic acid (HLA), final butyric acid (HBu) and final galacturonic acid (GA) (g/L), acetone and butanol production (g/L), butanol and ABE yields (g/g sugars consumed) and overall butanol and solvents production (g/kg raw SBP) by *C. beijerinckii* in pretreated SBP hydrolysates at different solid loadings.

	Glucose (g/L)	Fructose (g/L)	Arabinose (g/L)	Sugar Conv. (%)	HAc (g/L)	HLA (g/L)	HBu (g/L)	GA (g/L)	Acetone (g/L)	Butanol (g/L)	Y But (g/g)	Y ABE (g/g)	Butanol (g/kgSBP)	ABE (g/kgSBP)
<i>Solid loading 5%</i>														
SBP_A	15.6	1.7	2.8	90.6	0.9	0.0	1.5	3.9	2.0	4.2	0.23	0.34	79.2	116.7
SBP_B	15.0	3.1	4.4	90.7	1.5	0.0	2.0	5.8	2.6	4.5	0.21	0.34	85.6	134.7
SBP_C	11.9	2.2	4.5	86.2	2.6	0.0	2.8	6.1	2.2	3.2	0.20	0.34	60.9	102.5
<i>Solid loading 7.5%</i>														
SBP_A	24.2	2.9	4.5	89.6	1.4	0.0	0.7	5.0	3.1	5.2	0.18	0.29	64.0	101.8
SBP_B	21.8	4.6	7.0	87.9	1.7	0.0	1.0	8.2	5.1	6.6	0.22	0.40	80.9	143.2
SBP_C	15.6	3.1	6.1	86.0	2.2	0.0	2.3	8.0	2.8	4.3	0.20	0.33	53.6	88.5
<i>Solid loading 10%</i>														
SBP_A	26.8	3.3	5.3	84.7	1.8	0.0	0.8	6.9	3.4	5.6	0.19	0.30	50.0	80.7
SBP_B	27.5	6.2	9.3	87.5	1.7	0.0	0.7	10.5	5.8	7.8	0.21	0.36	70.2	122.6
SBP_C	19.4	4.1	8.5	75.7	2.2	0.0	1.0	9.0	3.4	4.8	0.20	0.34	42.9	73.5

C6-carbohydrates preference of *C. beijerinckii*. In a previous work, this microorganism also showed diauxic behaviour, consuming first glucose rather than xylose (Bellido et al., 2014). These results are in accordance with Ezeji et al. (2007), who observed glucose preference over C5-sources on ABE model fermentation by *C. beijerinckii* BA101.

In SBP_A and SBP_C fermentation assays, glucose and fructose were almost exhausted, but only 19.5% and 19.1% of the arabinose was utilized. This effect could be related to a lower concentration of lactic (0.1 and 0.3 g/L, respectively) and acetic acid (2.5 and 2.7 g/L, respectively). Lower concentrations of acid in hydrolysates from pretreatment A could be explained since many compounds are lost in the non-utilized liquid fraction. In the case of pretreatment C, less severe conditions without addition of sulfuric acid could result in minor acid release. However, lower concentrations of solvents are primarily related to lower glucose and fructose availability. As regards acetone and butanol concentration, 3.4 and 5.6 g/L and 3.4 and 4.8 g/L were achieved for SBP_A and SBP_C experiments. Compared to SBP_B experiments, ABE yields are slightly lower in the case of SBP_C set (0.34 g/g) and lower for SBP_A set (0.30 g/g) due to the acetone levels decrease maintaining butanol yields almost constant for all the assays (0.19–0.20 g/g). At the end of all the assays, some butyric acid appeared which indicated the fermentation process was not finished since butyric acid is the butanol precursor (Lütke-Eversloh and Bahl, 2011). This could be explained since some arabinose was remained in all the experiments and more time is needed to complete the process in the conditions carried out in the present work. In our study, the pH was not controlled reaching about 5.3 in the final samples and some studies suggested controlling the pH at 5.5 increases solvents concentration and productivity in model medium containing 60 g/L of glucose by *C. beijerinckii* IB4 which probably could improve sugars consumption rate (Jiang et al., 2014). Galacturonic acid was maintained constant during the fermentation process since *C. beijerinckii* was not able to metabolize it. Final concentrations of galacturonic acid (Table 3) are analogous to those observed at the end of the enzymatic hydrolysis step (Fig. 1). From a biorefinery point of view, arabinose and galacturonic acid are value-added products which can be utilise as intermediate raw material in the pharmaceutical and fine organic synthesis industries and to synthesize vitamin C, respectively (Nahar and Pryor, 2013).

Analogously to the enzymatic hydrolysis step, the best results in terms of overall and ABE yields were found in SBP_B at 7.5% in which 0.40 ABE/g RM and 0.22 g butanol/g RM were obtained. In this case, the overall production of ABE was 143.2 g ABE/kg SBP (62.3 g acetone and 80.9 g butanol) thus 177 liters of solvents

(77 liters acetone and 100 liters butanol) could be obtained per ton of SBP. SBP_B at 7.5%. Table 3 also summarizes solvents concentration, butanol and ABE yields and overall yields for each experiment. The pretreatment B with mild acid conditions at pH 4 have shown the best results in terms of acetone and butanol overall yields since more sugars are released in the previous enzymatic step compared to pretreatment C, and the solid recovery is higher and there was no need of washing compared to pretreatment A. Relating to butanol:acetone ratio, in the literature the conventional ratio for acetone:butanol:ethanol is 3:6:1, since *C. beijerinckii* is not able to produce ethanol from sugar beet pulp in this study, the ratio in the best treatment (SBP_B at 7.5%) is Acetone (4.4): Butanol (5.6) which indicates the acetone production is favored but butanol production is almost maintained at the same value.

To the best of our knowledge, ABE fermentation results from pretreated SBP by *C. beijerinckii* have not been found in the literature, so these results can be compared to other biofuels, raw materials and microorganisms. In a previous study (Bellido et al., 2014), slightly lower overall yields were obtained from wheat straw using the same microorganism (127.7 g ABE/kg of wheat straw). Amiri et al. (2014) achieved 123.9 g ABE/kg rice straw organosolv pretreated and enzymatically hydrolyzed using *Clostridium acetobutylicum* NRRL B-591. ABE yields presented in this study are in the range of those obtained by Li et al. (2014) who reached 0.34 g/g from gelatinized cassava flour fermentation medium with a mutant strain of *C. acetobutylicum* SE36. Qureshi et al. (2008) obtained 9.4 g/L of ABE and 0.37 g/g in separate hydrolysis and fermentation of dilute acid pretreated wheat straw by *C. beijerinckii* P260. Concerning other biofuels such as ethanol, Zheng et al. (2013) achieved a maximum ethanol yield of 0.4 g/g from pretreated SBP in a simultaneous saccharification and fermentation employing *Escherichia coli* KO11. Rorick et al. (2009) obtained 92 g ethanol/kg of SBP by *S. cerevisiae* (Type II-YSC2).

4. Conclusions

Acetone and butanol can be obtained efficiently from pretreated SBP using *C. beijerinckii* DSM 6422 reaching 0.4 g solvents/g sugars consumed from both hexoses and pentoses. Autohydrolysis at pH 4 (120 °C, 6% SBP (w/w), 5 min) has been established as the best pretreatment improving overall sugars release yields in enzymatic hydrolysis and acetone and butanol yields in the fermentation process. This pretreatment offered advantages over conventional dilute acid pretreatment such as higher solid recoveries, no washing needs and lower use of chemicals. In terms of overall yields, 143.2 g ABE/kg SBP (62.3 g acetone and 80.9 g butanol) can be obtained.

Acknowledgements

Authors wish to acknowledge to the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad for providing financial support (project IPT-2011-1572-310000).

References

- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., Negro, M.J., 2010. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresour. Technol.* 101, 4851–4861.
- Amiri, H., Karimi, K., Zilouei, H., 2014. Organosolv pretreatment of rice straw for efficient acetone, butanol and ethanol production. *Bioresour. Technol.* 152, 450–456.
- Bellido, C., Bolado, S., Coca, M., Lucas, S., González-Benito, G., García-Cubero, M.T., 2011. Effect of inhibitors formed during wheat straw pretreatment on ethanol fermentation by *Pichia stipitis*. *Bioresour. Technol.* 102, 10868–10874.
- Bellido, C., Pinto, M.L., Coca, M., González-Benito, G., García-Cubero, M.T., 2014. Acetone-butanol-ethanol (ABE) production by *Clostridium beijerinckii* from wheat straw hydrolysates: efficient use of penta and hexa carbohydrates. *Bioresour. Technol.* 167, 198–205.
- Chen, H., Fu, X., Luo, Z., 2015. Properties and extraction of pectin-enriched materials from sugar beet pulp by ultrasonic-assisted treatment combined with subcritical water. *Food Chem.* 168, 302–310.
- Ezeji, T., Qureshi, N., Blaschek, H.P., 2007. Butanol production from agricultural residues: impact of degradation products on *Clostridium beijerinckii* growth and butanol fermentation. *Biotechnol. Bioeng.* 97, 1460–1469.
- Ghose, T.K., 1987. Measurement of cellulase activities. *Pure Appl. Chem.* 59, 257–268.
- Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100, 10–18.
- Huang, W.C., Ramey, D.E., Yang, S.T., 2003. Continuous production of butanol by *Clostridium acetobutylicum* immobilized in a fibrous bed bioreactor. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 113, 887–898.
- Jiang, M., Chen, J., He, A., Wu, H., Kong, X., Liu, J., Yin, C., Chen, W., Chen, P., 2014. Enhanced acetone/butanol/ethanol production by *Clostridium beijerinckii* IB4 using pH control strategy. *Process Biochem.* 49, 1238–1244.
- Kühnel, S., Schols, H.A., Gruppen, H., 2011. Aiming for the complete utilization of sugar-beet pulp: examination of the effects of mild acid and hydrothermal pretreatment followed by enzymatic digestion. *Biotechnol. Biofuels* 4, 1–14.
- Larsson, S., Palmqvist, E., Hågerdal, B.H., Tengborg, C., Stenberg, K., Zachhi, G., 1999. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. *Enzyme Microb. Technol.* 24, 151–159.
- Leijdekkers, A.G.M., Bink, J.P.M., Geutjes, S., Schols, H.A., Gruppen, H., 2013. Enzymatic saccharification of sugar beet pulp for the production of galacturonic acid and arabinose; a study on the impact of the formation of recalcitrant oligosaccharides. *Bioresour. Technol.* 128, 518–525.
- Levigne, S., Ralet, M.C., Thibault, J.F., 2002. Characterisation of pectins extracted from fresh sugar beet under different conditions using an experimental design. *Carbohydr. Polym.* 49, 145–153.
- Li, H., Ofosu, F.W., Li, K., Gu, Q., Wang, Q., Yu, X., 2014. Acetone, butanol and ethanol production from gelatinized cassava flour by a new isolates with high butanol tolerance. *Bioresour. Technol.* 172, 276–282.
- Lütke-Eversloh, T., Bahl, H., 2011. Metabolic engineering of *Clostridium acetobutylicum*: recent advances to improve butanol production. *Curr. Opin. Biotechnol.* 22, 634–647.
- Melton, L.D., Smith, B.G., 2001. Determination of the uronic acid content of plant cell walls using a colorimetric assay. *Curr. Protoc. Food Anal. Chem.* E3 (3), 1–4.
- Nahar, N., Pryor, S.W., 2013. Enzymatic hydrolysis and fermentation of crushed whole sugar beets. *Biomass Bioenergy* 59, 512–519.
- NREL. National Renewable Energy Laboratory. Chemical Analysis and Testing Laboratory Analytical Procedures. Golden, CO.
- Qureshi, N., Saha, B.C., Hector, R.E., Hughes, S.R., Cotta, M.A., 2008. Butanol production from wheat straw by simultaneous saccharification and fermentation using *Clostridium beijerinckii*: Part I – Batch fermentation. *Biomass Bioenergy* 32, 168–175.
- Qureshi, N., Bowman, M.J., Saha, B.C., Hector, R., Berhow, M.A., Cotta, M.A., 2012. Effect of cellulosic sugar degradation products (furfural and hydroxymethyl furfural) on acetone–butanol–ethanol (ABE) fermentation using *Clostridium beijerinckii* P260. *Food Bioprod. Process.* 90, 533–540.
- Rajagopalan, G., He, J., Yang, K.L., 2013. A highly efficient NADH-dependent butanol dehydrogenase from high-butanol-producing *Clostridium* sp. BOH₃. *Bioenergy Res.* 6, 240–251.
- Rorick, R.E., Nabar, N., Pryor, S., 2009. Enzymatic hydrolysis and fermentation of sugar beet pulp. Reno, Nevada, paper No. 096193.
- Sun, Y., Cheng, J., 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour. Technol.* 83, 1–11.
- Tomás-Pejó, E., Oliva, J.M., Ballesteros, M., Olsson, L., 2008. Comparison of SHF and SSF processes from steam-exploded wheat straw for ethanol production by xylose-fermenting and robust glucose-fermenting *Saccharomyces cerevisiae* strains. *Biotechnol. Bioeng.* 100, 1122–1131.
- Zheng, Y., Lee, C., Yu, C., Cheng, Y., Zhang, R., Jenkins, B.M., VanderGheynst, J.S., 2013. Dilute acid pretreatment and fermentation of sugar beet pulp to ethanol. *Appl. Energy* 105, 1–7.
- Zieminski, K., Romanowska, I., Kowalska-Wentel, M., Cyran, M., 2014. Effects of hydrothermal pretreatment of sugar beet for methane production. *Bioresour. Technol.* 166, 187–193.

ANEXO II

A continuación se presenta una lista de todos los componentes que fueron definidos en Aspen Plus para la simulación del proceso, así como los valores de todas las propiedades que fue necesario implementar, mediante la base de datos de propiedades físicas del NREL, para los componentes necesarios, tal y como se explicó en el apartado 4.3.

Cabe recordar que algunas de tales propiedades son calculadas por Aspen mediante diferentes correlaciones con la temperatura (*T-dependent properties*), por lo que se implementan en el programa diversos coeficientes proporcionados por la base de datos del NREL. De otras propiedades, el NREL proporciona directamente su valor (*Scalar properties*), y es éste el que se implementa en el programa.

Componente	Propiedad	Valor	Unidades	Referencia
GLUCANOS (Sólido)				NREL Databank para "Celulosa"
	MW	162,1436		
	DHSFRM	-9,7636E+08	J/Kmol	
	VSPOLY	0,106	m3/kmol	
		0		
		0		
		0		
		0		
		298,15		
		1000		
	CPSP01	-1,17E+04	J/Kmol·K	
		6,72E+02		
		0		
		0		
		0		
		0		
		298,15		
		1000		
ARABINANOS (Sólido)				NREL Databank para "Xilanos"
	MW	132,117		
	DHSFRM	-7,6241E+08	J/Kmol	
	VSPOLY	0,0864	m3/kmol	
		0		
		0		
		0		

		0		
		298,15		
		1000		
	CPSP01	-9,536E+03	J/Kmol·K	
		5,476E+02		
		0		
		0		
		0		
		0		
		298,15		
		1000		
LIGNINA (Sólido)				NREL Databank para "Lignina"
	MW	122,493		
	DHSFRM	-1,5927E+06	J/Kmol	
	VSPOLY	0,0817	m3/kmol	
		0		
		0		
		0		
		0		
		298,15		
		1000		
	CPSP01	3,1432E+04	J/Kmol·K	
		3,9443E+02		
		0		
		0		
		0		
		0		
		298,15		
		1000		
PECTINA (Sólido)	-	-	-	Copia de "Lignina"
OTROS (Sólido)	-	-	-	Copia de "Lignina"
CELULASA (Sólido)				NREL Databank para "Celulasa"
	MW	22,8398		
	DHSFRM	-7,49E+07	J/Kmol	
	VSPOLY	0,0152	m3/kmol	
		0		
		0		
		0		
		0		
		298,15		
		1000		

Grado en Ingeniería Química. Trabajo Fin de Grado

	CPSP01	3,5533E+04	J/Kmol·K
		0	
		0	
		0	
		0	
		0	
		298,15	
		1000	
ZYMO (Sólido)			NREL Databank para "Zymo"
	MW	24,6264	
	DHSFRM	-1,305E+08	
	VSPOLY	0,0164	
		0	
		0	
		0	
		0	
		298,15	
		1000	
	CPSP01	3,8409E+04	
		0	
		0	
		0	
		0	
		0	
		298,15	
		1000	
GLUCOSA			NREL Databank para "Glucosa"
	MW	180,16	
	TC	1011,1	K
	PC	6,20E+06	Pa
	VC	0,4165	m ³ /kmol
	TB	825,40	K
	OMEGA	2,5674	
	DHFORM	-1,257E+09	J/kmol
	DGFORM	-9,093E+08	J/kmol
	RKTZRA	0,35852	m ³ /kmol
	CPIG	2,07E+05	J/kmol·K
		0	
		0	
		0	
		0	
		0	
		250	

Grado en Ingeniería Química. Trabajo Fin de Grado

		1000		
		0		
		0		
		0		
	PLXANT	1182,2	Pa	
		-84682		
		0		
		0,1564		
		-175,85		
		-2,377E-05		
		2		
		573,15		
		993,15		
	DHVLWT	5,02E+05	J/kmol	
		298		
		0,38		
		0		
		200		
	CPLDIP	2,07E+05	J/kmol·K	
		0		
		0		
		0		
		0		
		250		
		1000		
FRUCTOSA	-	-	-	Copia de "Glucosa"
ARABINOSA				NREL Databank para "Xilosa"
	MW	150,132		
	TC	890,42	K	
	PC	6,58E+06	Pa	
	VC	0,3425	m3/kmol	
	TB	715,01	K	
	OMEGA	2,3042		
	DHFORM	-1,04E+09	J/kmol	
	RKTZRA	0,29936	m3/kmol	
	CPIG	1,70E+05	J/kmol·K	
		0		
		0		
		0		
		0		
		0		
		250		
		1000		

		0		
		0		
		0		
	PLXANT	481,33	Pa	
		-46623		
		0		
		0,021		
		-64,331		
		6,224E-06		
		2		
		573,15		
		873,15		
	DHVLWT	4,1868E+06	J/kmol	
		298		
		0,38		
		0,00		
		200		
	CPLDIP	1,7286E+05	J/kmol·K	
		0		
		0		
		0		
		0		
		250		
		1000		
ACIDO GALACTURÓNICO	-	-	-	Componente nativo de Aspen
ACIDO ACÉTICO	-	-	-	Componente nativo de Aspen
HMF	-	-	-	Componente nativo de Aspen
ACIDO BUTÍRICO	-	-	-	Componente nativo de Aspen
AC LÁCTICO	-	-	-	Componente nativo de Aspen
AC SULFÚRICO	-	-	-	Componente nativo de Aspen
H2O	-	-	-	Componente nativo de Aspen
NAOH	-	-	-	Componente nativo de Aspen
BUTANOL	-	-	-	Componente nativo de Aspen
ACETONA	-	-	-	Componente nativo de Aspen

ANEXO III

	Agua-PT	Pulpa	S1	S2	Post-PT	NaOH-HE	Pre-HE	S3
FROM	-	-	MEZC-1	CALOR-PT	REACT-PT	-	MEZC-2	REFRI-HE
TO	MEZC-1	MEZC-1	CALOR-PT	REACT-PT	MEZC-2	MEZC-2	REFRI-HE	REACT-HE
Substream: TOTAL								
Total Flow kg/h	1666,67	100,00	1766,67	1766,67	1766,67	0,02	1766,69	1766,69
Enthalpy Gcal/h	-6,33	-0,24	-6,57	-6,399132	-6,41	0,00	-6,41	-6,53
Substream: MIXED								
Mass Flow kg/h								
GLUCOSE	0		0	0	0,310	0	0,310	0,310
FRUCTOSE	0		0	0	0,310	0	0,310	0,310
ARABINOSE	0		0	0	0,290	0	0,290	0,290
ACETIC ACID	0		0	0	0,070	0	0,070	0,070
ACETONE	0		0	0	0	0	0	0
WATER	1666,670		1666,670	1666,670	1680,210	0,015	1680,225	1680,225
GALACTURONIC ACID	0		0	0	0,130	0	0,130	0,130
BUTANOL	0		0	0	0	0	0	0
HMF	0		0	0	0,030	0	0,030	0,030
BUTYRIC ACID	0		0	0	0	0	0	0
NA+	0		0	0	0	0,002	0,002	0,002
OH-	0		0	0	0	0,002	0,002	0,002
Mass Frac								
GLUCOSE	0		0	0	1,844E-04	0	1,844E-04	1,844E-04
FRUCTOSE	0		0	0	1,844E-04	0	1,844E-04	1,844E-04
ARABINOSE	0		0	0	1,725E-04	0	1,725E-04	1,725E-04
ACETIC ACID	0		0	0	4,163E-05	0	4,163E-05	4,163E-05
ACETONE	0		0	0	0	0	0	0
WATER	1,000		1,000	1,000	0,999	0,806	0,999	0,999
GALACTURONIC ACID	0		0	0	7,732E-05	0	7,732E-05	7,732E-05
BUTANOL	0		0	0	0	0	0	0
HMF	0		0	0	1,784E-05	0	1,784E-05	1,784E-05
BUTYRIC ACID	0		0	0	0	0	0	0
NA+	0		0	0	0	0,111	1,220E-06	1,220E-06
OH-	0		0	0	0	0,082	9,024E-07	9,024E-07
Total Flow kmol/h	92,51		92,51	92,51	93,27	0,00	93,27	93,27
Total Flow kg/h	1666,67		1666,67	1666,67	1681,35	0,02	1681,37	1681,37
Total Flow m3/h	1,67		1,67	1,77	1,78	0,00	111,22	1,70
Temperature °C	20,00		20,00	120,00	120,00	20,00	99,68	50,00
Pressure bar	1,00		1,00	2,03	1,00	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
Liquid Frac	1,00		1,00	1,00	1,00	1,00	0,96	1,00
Solid Frac	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Enthalpy kcal/mol	-68,40		-68,40	-66,60	-66,61	-66,23	-66,61	-67,87
Enthalpy kcal/kg	-3796,85		-3796,85	-3696,60	-3695,10	-3605,80	-3694,97	-3765,35
Enthalpy Gcal/h	-6,33		-6,33	-6,16	-6,21	0,00	-6,21	-6,33
Entropy cal/mol-K	-39,27		-39,27	-33,98	-35,35	-35,99	-33,96	-37,53
Entropy cal/gm-K	-2,18		-2,18	-1,89	-1,96	-1,96	-1,88	-2,08
Density kmol/m3	55,42		55,42	52,34	52,31	65,99	0,84	54,82
Density kg/m3	998,33		998,33	942,84	942,92	1212,10	15,12	988,16
Average MW	18,02		18,02	18,02	18,03	18,37	18,03	18,03

	Agua PT	Pulpa	S1	S2	Post-PT	NaOH-HE	Pre-HE	S3
FROM	-	-	MEZC-1	CALOR-PT	REACT-PT	-	MEZC-2	REFRI-HE
TO	MEZC-1	MEZC-1	CALOR-PT	REACT-PT	MEZC-2	MEZC-2	REFRI-HE	REACT-HE
Substream: SOLIDS								
Mass Flow kg/h								
GLUCAN		20,338	20,338	20,338	19,200		19,200	19,200
ARABINAN		21,808	21,808	21,808	18,087		18,087	18,087
LIGNIN		27,337	27,337	27,337	16,161		16,161	16,161
PECTIN		1,960	1,960	1,960	5,352		5,352	5,352
OTHERS		28,557	28,557	28,557	26,519		26,519	26,519
CELLULASE		0	0	0	0		0	0
OTHER ENZIMES		0	0	0	0		0	0
Mass Frac								
GLUCAN		0,203	0,203	0,203	0,225		0,225	0,225
ARABINAN		0,218	0,218	0,218	0,212		0,212	0,212
LIGNIN		0,273	0,273	0,273	0,189		0,189	0,189
PECTIN		0,020	0,020	0,020	0,063		0,063	0,063
OTHERS		0,286	0,286	0,286	0,311		0,311	0,311
CELLULASE		0	0	0	0		0	0
OTHER ENZIMES		0	0	0	0		0	0
Total Flow kmol/h		0,76	0,76	0,76	0,65		0,65	0,65
Total Flow kg/h		100,00	100,00	100,00	85,32		85,32	85,32
Total Flow m3/h		0,07	0,07	0,07	0,06		0,06	0,06
Temperature °C		20,00	20,00	120,00	120,00		99,68	50,00
Pressure bar		1,00	1,00	2,03	1,00		1,00	1,00
Vapor Frac		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Liquid Frac		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Solid Frac		1,00	1,00	1,00	1,00		1,00	1,00
Enthalpy kcal/mol		-313,32	-313,32	-312,15	-310,42		-310,75	-311,35
Enthalpy kcal/kg		-2389,98	-2389,98	-2381,13	-2355,61		-2358,09	-2362,65
Enthalpy Gcal/h		-0,24	-0,24	-0,24	-0,20		-0,20	-0,20
Entropy cal/mol-K		-1050,87	-1050,87	-1047,54	-1041,73		-1042,58	-1044,30
Entropy cal/gm-K		-8,02	-8,02	-7,99	-7,91		-7,91	-7,92
Density kmol/m3		11,53	11,53	11,53	11,48		11,48	11,48
Density kg/m3		1511,84	1511,84	1511,84	1512,31		1512,31	1512,31
Average MW		131,10	131,10	131,10	131,78		131,78	131,78

	Enzimas	Post-HE	Pulpa-Ag	Hidroliz	NaOH-FRM	S4	Pre-FRM	Post-FERM
FROM	-	REACT-HE	CENTRIF	CENTRIF	-	MEZC-3	REFRI-FM	FERMENT
TO	REACT-HE	CENTRIF	-	MEZC-3	MEZC-3	REFRI-FM	FERMENT	CALOR-C1
Substream: TOTAL								
Total Flow kg/h	5,91	1772,60	25,44	1747,16	174,32	1921,47	1921,47	1921,47
Enthalpy Gcal/h	-0,01	-6,49	-0,05	-6,44	-0,63	-7,06	-7,09	-7,11
Substream: MIXED								
Mass Flow kg/h								
GLUCOSE		26,552		26,552	0	26,552	26,552	1,200
FRUCTOSE		10,313		10,313	0	10,313	10,313	0,209
ARABINOSE		10,167		10,167	0	10,167	10,167	2,029
ACETIC ACID		1,046		1,046	0	1,046	1,046	6,347
ACETONE		0		0	0	0	0	5,327
WATER		1686,291		1686,291	140,523	1826,814	1826,814	1843,259
GALACTURONIC ACID		12,527		12,527	0	12,527	12,527	14,845
BUTANOL		0		0	0	0	0	7,800
HMF		0		0	0	0	0	0
BUTYRIC ACID		0		0	0	0	0	6,708
NA+		0,002		0,002	19,423	19,423	19,425	19,397
OH-		0,002		0,002	14,369	14,369	14,371	14,350
Mass Frac								
GLUCOSE		0,015		0,015	0	0,014	0,014	0,001
FRUCTOSE		0,006		0,006	0	0,005	0,005	1,086E-04
ARABINOSE		0,006		0,006	0	0,005	0,005	0,001
ACETIC ACID		0,001		0,001	0	0,001	0,001	0,003
ACETONE		0		0	0	0	0	0,003
WATER		0,965		0,965	0,806	0,951	0,951	0,959
GALACTURONIC ACID		0,007		0,007	0	0,007	0,007	0,008
BUTANOL		0		0	0	0	0	0,004
HMF		0		0	0	0	0	0
BUTYRIC ACID		0		0	0	0	0	0,003
NA+		1,174E-06		1,174E-06	0,111	0,010	0,010	0,010
OH-		8,686E-07		8,686E-07	0,082	0,007	0,007	0,007
Total Flow kmol/h		93,96		93,96	9,49	103,45	103,45	104,48
Total Flow kg/h		1746,90		1746,90	174,32	1921,22	1921,22	1921,47
Total Flow m3/h		1,76		1,76	0,14	1,90	1,89	1,89
Temperature °C		50,00		50,00	20,00	47,95	35,00	35,00
Pressure bar		1,00		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac		0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Liquid Frac		1,00		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Solid Frac		0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Enthalpy kcal/mol		-68,48		-68,48	-66,23	-68,28	-68,50	-68,05
Enthalpy kcal/kg		-3683,38		-3683,38	-3605,48	-3676,31	-3688,57	-3700,03
Enthalpy Gcal/h		-6,43		-6,43	-0,63	-7,06	-7,09	-7,11
Entropy cal/mol-K		-38,00		-38,00	-35,98	-37,73	-38,44	-38,24
Entropy cal/gm-K		-2,04		-2,04	-1,96	-2,03	-2,07	-2,08
Density kmol/m3		53,34		53,34	66,01	54,58	54,86	55,33
Density kg/m3		991,63		991,63	1212,43	1013,57	1018,86	1017,52
Average MW		18,59		18,59	18,37	18,57	18,57	18,39

	Enzimas	Post-HE	PulpaAg	Hidroliz	NaOH-FRM	S4	Pre-FERM	Post-FERM
FROM	-	REACT-HE	CENTRIF	CENTRIF	-	MEZC-3	REFRI-FM	FERMENT
TO	REACT-HE	CENTRIF	-	MEZC-3	MEZC-3	REFRI-FM	FERMENT	CALOR-C1
Substream: SOLIDS								
Mass Flow kg/h								
GLUCAN	0	7,139	7,067	0,071		0,071	0,071	
ARABINAN	0	0,822	0,814	0,008		0,008	0,008	
LIGNIN	0	0,073	0,073	0,001		0,001	0,001	
PECTIN	0	6,230	6,168	0,062		0,062	0,062	
OTHERS	0	5,524	5,469	0,055		0,055	0,055	
CELLULASE	4,210	4,210	4,168	0,042		0,017	0,042	
OTHER ENZIMES	1,700	1,700	1,683	0,017		0,042	0,017	
Mass Frac								
GLUCAN	0	0,278	0,278	0,278		0,278	0,278	
ARABINAN	0	0,032	0,032	0,032		0,032	0,032	
LIGNIN	0	0,003	0,003	0,003		0,003	0,003	
PECTIN	0	0,242	0,242	0,242		0,242	0,242	
OTHERS	0	0,215	0,215	0,215		0,215	0,215	
CELLULASE	0,712	0,164	0,164	0,164		0,066	0,164	
OTHER ENZIMES	0,288	0,066	0,066	0,066		0,164	0,066	
Total Flow kmol/h	0,24	0,39	0,38	0,00		0,00	0,00	
Total Flow kg/h	5,91	25,70	25,44	0,26		0,26	0,26	
Total Flow m3/h	0,00	0,02	0,02	0,00		0,00	0,00	
Temperature °C	20,00	50,00	50,00	50,00		47,95	35,00	
Pressure bar	1,00	1,00	1,00	1,00		1,00	1,00	
Vapor Frac	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	
Liquid Frac	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	
Solid Frac	1,00	1,00	1,00	1,00		1,00	1,00	
Enthalpy kcal/mol	-31,21	-143,56	-143,56	-143,56		-143,58	-143,69	
Enthalpy kcal/kg	-1267,42	-2160,79	-2160,79	-2160,79		-2161,06	-2162,74	
Enthalpy Gcal/h	-0,01	-0,06	-0,05	0,00		0,00	0,00	
Entropy cal/mol-K	-104,69	-481,54	-481,54	-481,54		-481,60	-481,95	
Entropy cal/gm-K	-4,25	-7,25	-7,25	-7,25		-7,25	-7,25	
Density kmol/m3	64,33	22,99	22,99	22,99		22,99	22,99	
Density kg/m3	1584,18	1527,50	1527,50	1527,50		1527,50	1527,50	
Average MW	24,63	66,44	66,44	66,44		66,44	66,44	

	Alim-Sep	Alim-C1	Dest-C1	Colas-C1	Alim-C2	Dest-C2	Colas-C2	ACETONA
FROM	-	CALOR-C1	COLUMN-1	COLUMN-1	REFRI-C2	COLUMN-2	COLUMN-2	COLUMN-3
TO	CALOR-C1	COLUMN-1	REFRI-C2	-	COLUMN-2	COLUMN-3	-	-
Substream: MIXED								
Mass Flow kg/h								
ACETONE	15,045	15,045	15,045	0	15,045	15,045	0	14,744
BUTANOL	20,060	20,060	20,060	0	20,060	20,060	0	0,045
WATER	4809,428	4809,428	958,948	3850,480	958,948	34,665	924,283	0,693
GALACTURONIC ACID	40,120	40,120	0,000	40,120	0	0	0	0
ACETIC ACID	15,045	15,045	1,661	13,384	1,661	0,030	1,631	0
BUTYRIC ACID	15,045	15,045	4,285	10,760	4,285	0,199	4,086	0
NAOH	85,256	85,256	0	85,256	0	0	0	0
Mass Frac								
ACETONE	0,003	0,003	0,015	0	0,015	0,215	0	0,952
BUTANOL	0,004	0,004	0,020	0	0,020	0,287	0	0,003
WATER	0,962	0,962	0,959	0,963	0,959	0,495	0,994	0,045
GALACTURONIC ACID	0,008	0,008	0	0,010	0	0	0	0
ACETIC ACID	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	4,319E-04	0,002	0
BUTYRIC ACID	0,003	0,003	0,004	0,003	0,004	0,003	0,004	0
NAOH	0,017	0,017	0	0,021	0	0	0	0
Total Flow kmol/h	270,25	270,25	53,84	216,42	53,84	2,46	51,38	0,29
Total Flow kg/h	5000,00	5000,00	1000,00	4000,00	1000,00	70,00	930,00	15,48
Total Flow m3/h	5,04	5,35	1668,57	4,28	1,06	74,84	1,01	0,02
Temperature °C	35,00	95,00	99,62	99,96	70,00	93,26	99,64	56,39
Pressure bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
Liquid Frac	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00
Solid Frac	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Enthalpy kcal/mol	-68,12	-67,01	-57,23	-66,91	-67,54	-57,25	-66,95	-59,66
Enthalpy kcal/kg	-3681,90	-3621,98	-3080,77	-3619,87	-3635,95	-2009,24	-3698,57	-1128,77
Enthalpy Gcal/h	-18,41	-18,11	-3,08	-14,48	-3,64	-0,14	-3,44	-0,02
Entropy cal/mol-K	-38,01	-34,79	-9,33	-34,31	-37,10	-21,08	-34,92	-67,49
Entropy cal/gm-K	-2,05	-1,88	-0,50	-1,86	-2,00	-0,74	-1,93	-1,28
Density kmol/m3	53,61	50,55	0,03	50,61	50,62	0,03	50,71	14,33
Density kg/m3	991,89	935,31	0,60	935,46	940,32	0,94	917,87	757,56
Average MW	18,50	18,50	18,58	18,48	18,58	28,49	18,10	52,85

	Colas-C3	S5	S6	Alim-C5	BUTANOL	Dest-C5	S7	Alim-C4
FROM	COLUMN-3	REFRI-C3	MEZC-4	DECANT	COLUMN-5	COLUMN-5	REFRI-C5	DECANT
TO	REFRI-C3	MEZC-4	DECANT	COLUMN-5	-	REFRI-C5	MEZC-4	COLUMN-4
Substream: MIXED								
Mass Flow kg/h								
ACETONE	0,301	0,301	7,032	2,860	0	2,860	2,860	3,871
BUTANOL	20,015	20,015	214,143	166,634	20,038	146,596	146,596	47,532
WATER	33,972	33,972	320,833	32,660	0	32,660	32,660	288,144
GALACTURONIC ACID	0	0	0	0	0	0	0	0
ACETIC ACID	0,030	0,030	0,069	0,018	0,003	0,015	0,015	0,051
BUTYRIC ACID	0,199	0,199	0,320	0,223	0,199	0,024	0,024	0,096
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Frac								
ACETONE	0,006	0,006	0,013	0,014	0	0,016	0,016	0,011
BUTANOL	0,367	0,367	0,395	0,823	0,990	0,805	0,805	0,140
WATER	0,623	0,623	0,592	0,161	0	0,179	0,179	0,848
GALACTURONIC ACID	0	0	0	0	0	0	0	0
ACETIC ACID	0,001	0,001	1,273E-04	8,663E-05	1,266E-04	8,219E-05	8,219E-05	1,515E-04
BUTYRIC ACID	0,004	0,004	0,001	0,001	0,010	1,312E-04	1,312E-04	2,837E-04
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kmol/h	2,16	2,16	20,82	4,11	0,27	3,84	3,84	16,70
Total Flow kg/h	54,52	54,52	542,40	202,39	20,24	182,15	182,15	339,70
Total Flow m3/h	0,06	0,06	0,63	0,25	0,03	120,26	0,23	0,37
Temperature °C	90,43	75,00	75,32	69,62	117,56	103,49	70,00	69,62
Pressure bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
Liquid Frac	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00
Solid Frac	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Enthalpy kcal/mol	-68,26	-68,69	-68,70	-71,96	-73,70	-60,30	-71,62	-67,87
Enthalpy kcal/kg	-2709,08	-2726,29	-2637,59	-1462,44	-992,74	-1271,30	-1509,99	-3337,32
Enthalpy Gcal/h	-0,15	-0,15	-1,43	-0,30	-0,02	-0,23	-0,28	-1,13
Entropy cal/mol-K	-46,74	-47,94	-49,15	-84,63	-117,94	-51,09	-81,84	-40,33
Entropy cal/gm-K	-1,85	-1,90	-1,89	-1,72	-1,59	-1,08	-1,73	-1,98
Density kmol/m3	33,91	34,63	33,25	16,33	9,60	0,03	17,00	45,15
Density kg/m3	854,40	872,45	866,01	803,43	712,80	1,51	806,16	918,11
Average MW	25,20	25,20	26,05	49,21	74,24	47,43	47,43	20,34

	Colas-C4	Dest-C4	S8
FROM	COLUMN-4	COLUMN-4	REFRI-C4
TO	-	REFRI-C4	MEZC-4
Substream: MIXED			
Mass Flow kg/h			
ACETONE	0	3,871	3,871
BUTANOL	0	47,532	47,532
WATER	33,942	254,202	254,202
GALACTURONIC ACID	0	0	0
ACETIC ACID	0,028	0,024	0,024
BUTYRIC ACID	0	0,096	0,096
NAOH	0	0	0
Mass Frac			
ACETONE	0	0,013	0,013
BUTANOL	0	0,155	0,155
WATER	0,999	0,831	0,831
GALACTURONIC ACID	0	0	0
ACETIC ACID	0,001	7,791E-05	7,791E-05
BUTYRIC ACID	5,346E-07	3,151E-04	3,151E-04
NAOH	0	0	0
Total Flow kmol/h	1,88	14,82	14,82
Total Flow kg/h	33,97	305,73	305,73
Total Flow m3/h	0,04	457,72	0,33
Temperature °C	99,65	98,33	70,00
Pressure bar	1,00	1,00	1,00
Vapor Frac	0,00	1,00	0,00
Liquid Frac	1,00	0,00	1,00
Solid Frac	0,00	0,00	0,00
Enthalpy kcal/mol	-66,89	-57,42	-67,95
Enthalpy kcal/kg	-3710,76	-2783,29	-3293,60
Enthalpy Gcal/h	-0,13	-0,85	-1,01
Entropy cal/mol-K	-34,87	-12,24	-40,80
Entropy cal/gm-K	-1,93	-0,59	-1,98
Density kmol/m3	50,96	0,03	44,33
Density kg/m3	918,60	0,67	914,59
Average MW	18,03	20,63	20,63

ANEXO IV

Se presentan los parámetros de dimensionamiento y operación de todos los equipos presentes en el proceso, que el programa Aspen Plus estima, como paso previo a la evaluación y estimación de costes, mediante su módulo *Economics*.

A.4.1. Intercambiadores de calor

Name	REFRI-FM	REFRI-C2	REFRI-C4	REFRI-C5
Description	Intercambiador TEMA carcasa y tubos			
Heat transfer area [m ²]	2,635	16,322	4,634	1,114
Number of shells	1	1	1	1
Front end TEMA symbol	B	B	B	B
Shell TEMA symbol	E	E	E	E
Rear end TEMA symbol	M	M	M	M
Tube design pressure [barg]	4,14	4,14	4,14	4,148
Tube design temperature [°C]	125,0	129,6	128,3	133,5
Tube operating temperature [°C]	35,0	35,0	35,0	35,0
Tube outside diameter [m]	0,0254	0,0254	0,0254	0,0254
Shell design gauge pressure [barg]	2,42	2,42	2,42	2,42
Shell design temperature [°C]	125	129,62	128,33	133,49
Shell operating temperature [C]	47,95	99,62	98,33	103,49
Tube length extended [m]	6,096	6,096	6,096	6,096
Tube pitch [m]	0,03175	0,03175	0,03175	0,03175
Number of tube passes	1	1	1	1
Number of shell passes	1	1	1	1

Name	CALOR-C1
Description	Intercambiador TEMA carcasa y tubos
Heat transfer area [m ²]	2,907
Number of shells	1
Front end TEMA symbol	B
Shell TEMA symbol	E
Rear end TEMA symbol	M
Tube design pressure [barg]	7,58
Tube design temperature [°C]	194,30
Tube operating temperature [°C]	164,30
Tube outside diameter [m]	0,0254
Shell design gauge pressure [barg]	4,72
Shell design temperature [°C]	125
Shell operating temperature [°C]	95,00
Tube length extended [m]	6,096
Tube pitch [m]	0,03175
Number of tube passes	1
Number of shell passes	1

Name	REFRI-C3
Description	Air-cooler (Refrigeración)
Bare tube area 1st service [m ²]	5,254
Design pressure 1st serv. [barg]	0,027
Tube outside diameter 1st serv. [m]	0,0254
Tube length [m]	1,2192
Bay width [m]	1,2192
Number of bays	1
Fin pitch	11
Tube fin height [m]	0,015875
Tube pitch [m]	0,060325

Name	REFRI-HE
Description	Intercambiador de calor espiral
Heat transfer area [m ²]	4,1970
Tube design gauge pressure [barg]	4,14

Name	CALOR-PT
Description	Intercambiador de placas y marcos
Heat transfer area [m ²]	1,8528
Design gauge pressure [barg]	7,58
Design temperature [°C]	194,3

Tabla A.4.1. Resultados de dimensionamiento y operación de los intercambiadores de calor presentes en el proceso.

A.4.2. Reactores

Name	REACT-PT	REACT-HE	FERMENT
Description	Reactor tanque agitado	Reactor tanque agitado	Reactor tanque agitado
Liquid volume [m ³]	0,425	0,425	0,425
Vessel diameter [m]	0,4572	0,4572	0,4572
Vessel tangent to tangent height [m]	2,5908	2,5908	2,5908
Design gauge pressure [barg]	2,44	1,03	1,03
Vacuum design gauge pressure [barg]	-1,007	-1,007	-1,007
Design temperature [°C]	150	125	125
Operating temperature [°C]	120	50	35

Tabla A.4.2. Resultados de dimensionamiento y operación de los reactores presentes en el proceso.

A.4.3. Columnas de destilación clásicas

Name	COLUMN-3
Description	Torre de platos multidiámetro
Diameter Bottom section [m]	0,4572
Bottom tangent to tangent height [m]	27,5844
Design gauge pressure Bottom [barg]	1,03
Design temperature Bottom [°C]	125,0
Operating temperature Bottom [°C]	90,43
Number of trays Bottom section	40
Bottom Tray type	SIEVE
Bottom Tray spacing [m]	0,6096
Molecular Wt Overhead Prod.	52,850

Tabla A.4.3. Resultados de dimensionamiento y operación de la columna de destilación clásica presente en el proceso.

A.4.4. Columnas de destilación de agotamiento

Name	COLUMN-1	COLUMN-2	COLUMN-4	COLUMN-5
Description	Torre de platos multidiámetro			
Diameter Bottom section [m]	0,6096	0,4572	0,4572	0,4572
Bottom tangent to tangent height [m]	45,8724	28,8036	20,2692	20,2692
Design gauge pressure Bottom [barg]	1,03	1,03	1,03	1,03
Design temperature Bottom [°C]	129,96	129,647	129,65	147,56
Operating temperature Bottom [°C]	99,962	99,64	99,65	117,56
Number of trays Bottom section	70	42	28	28
BottomTray type	SIEVE	SIEVE	SIEVE	SIEVE
Bottom Tray spacing [m]	0,6096	0,6096	0,6096	0,6096
Molecular Wt Overhead Prod.	18,575	28,494	20,629	74,237

Tabla A.4.4. Resultados de dimensionamiento y operación de las torres de las columnas de agotamiento presentes en el proceso.

Name	COLUMN-1- reb	COLUMN-2- reb	COLUMN-4- reb	COLUMN-5- reb
Description	Reboiler tipo Kettle (haz de tubos en U)	Reboiler tipo Kettle (haz de tubos en U)	Reboiler tipo Kettle (haz de tubos en U)	Reboiler tipo Kettle (haz de tubos en U)
Heat transfer area [m ²]	9,0716	0,9141	2,5751	1,4477
Tube design pressure [barg]	7,58	7,58	7,58	7,58
Tube design temperature [°C]	194,3	194,3	194,3	194,3
Tube operating temperature [°C]	164,3	164,3	164,3	164,3
Tube outside diameter [m]	0,0254	0,0254	0,0254	0,0254
Shell design pressure [barg]	4,72	4,72	4,72	4,72
Shell design temperature [°C]	129,9	129,6	129,6	147,6
Shell operating temperature [°C]	99,9	99,6	99,6	117,6
Tube length extended [m]	6,096	6,096	6,096	6,096
Tube pitch [m]	0,03175	0,03175	0,03175	0,03175
Tube pitch symbol	TRIANGULAR	TRIANGULAR	TRIANGULAR	TRIANGULAR
Number of tube passes	2	2	2	2
Duty [Gcal/h]	0,5497	0,0556	0,1567	0,0443
TEMA type	BKU	BKU	BKU	BKU

Tabla A.4.5. Resultados de dimensionamiento y operación de los *reboiler* de las columnas de agotamiento presentes en el proceso.

A.4.5. Centrifugas

Name	CENTRIF
Description	ECT Batch Autocentrífuga
Centrifuge diameter [m]	0,6096

Tabla A.4.6. Resultados de dimensionamiento y operación de la centrifuga presente en el proceso.

A.4.6. Decantadores

Name	DECANT
Description	Depósito vertical cilíndrico
Liquid volume [m3]	3,4055
Vessel diameter [m]	1,0668
Vessel height [m]	3,81
Design pressure [barg]	1,03
Vacuum design pressure [barg]	-1,00667
Design temperature [°C]	125
Operating temperature [°C]	75,32

Tabla A.4.7. Resultados de dimensionamiento y operación del decantador presente en el proceso.

