

INGENIERÍA QUÍMICA  
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

**PROYECTO FIN DE CARRERA**

PLANTA DE HIDRÓLISIS DE  
CELULOSA EN AGUA  
SUPERCRÍTICA

IRENE ORTEGA ÁLVAREZ  
SEPTIEMBRE 2009

M<sup>a</sup> DOLORES BERMEJO RODA, Investigadora Juan de la Cierva del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Valladolid, CERTIFICA:

Que D<sup>a</sup> IRENE ORTEGA ÁLVAREZ ha realizado bajo mi dirección el proyecto fin de carrera titulado “*Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica*”.

Valladolid, de Septiembre de 2009

Fdo. M<sup>a</sup> Dolores Bermejo Roda

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Reunido el Tribunal designado por el Departamento de Ingeniería Química para la evaluación de Proyectos Fin de Carrera, y después de estudiar la memoria y atender a la defensa del trabajo “*Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica*”, presentado por el alumno D. IRENE ORTEGA ÁLVAREZ, decidió otorgarle la calificación de \_\_\_\_\_.

Valladolid, de Septiembre de 2009

El Presidente

El Secretario

Fdo.:

Fdo.:

Vocal

Fdo.:

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

## INDICE

<b>1. MEMORIA .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 RESUMEN .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>21</b>
1.2.1 Definición de agua supercrítica .....	23
1.2.2 Pretratamientos de biomasa .....	26
1.2.3 Productos de hidrólisis en agua supercrítica .....	32
1.2.4 Tipos de reactores .....	34
1.2.5 Modelos cinéticos .....	42
1.2.6 Métodos de separación de los productos de hidrólisis .....	52
1.2.7 Ácido láctico .....	55
<b>1.3 OBJETIVOS .....</b>	<b>63</b>
<b>2. INGENIERIA BÁSICA .....</b>	<b>67</b>
<b>2.1 ALTERNATIVAS Y SELECCIÓN DEL PROCESO .....</b>	<b>69</b>
2.1.1 Selección de la materia prima .....	71
2.1.2 Selección del pretratamiento .....	71
2.1.3. Optimización del reactor .....	72
2.1.4 Selección del proceso de enfriamiento .....	81
2.1.5 Selección de la separación de 5-HMF .....	85
2.1.6 Selección del destino final del caldo de hidrólisis .....	86
<b>2.2 DIAGRAMA DE BLOQUES .....</b>	<b>87</b>
<b>2.3 DIAGRAMA DE FLUJO .....</b>	<b>91</b>
2.3.1 Nomenclatura de equipos .....	93
2.3.2 Lista de equipos .....	94
2.3.3 Balances de materia y energía .....	96
<b>2.4 DIAGRAMA DE TUBERIAS E INSTRUMENTACIÓN P&amp;I .....</b>	<b>101</b>
2.4.1 Cálculo de tuberías .....	103
2.4.1.1 Elección del material para las tuberías .....	103
2.4.2 Lazos de control e instrumentos .....	106

# Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

2.4.3 Instrumentación.....	109
<b>2.5 EQUIPOS .....</b>	<b>113</b>
2.5.1Diseño del reactor R-103 .....	115
2.5.2 Diseño del cambiador E-105 .....	116
2.5.3 Diseño del cambiador E-106 .....	118
2.5.4 Diseño de la carcasa del cambiador E-105.....	122
2.5.5 Hojas de especificación de equipos.....	128
<b>2.6 DISTRIBUCIÓN EN PLANTA .....</b>	<b>133</b>
<b>3. OTROS APARTADOS .....</b>	<b>137</b>
<b>3.1 SEGURIDAD LABORAL Y HAZOP .....</b>	<b>139</b>
3.1.1 Análisis HAZOP .....	141
<b>3.2 IMPACTO AMBIENTAL .....</b>	<b>143</b>
3.2.1 Valoración del impacto ambiental producido.....	146
<b>3.3 EVALUACIÓN ECONÓMICA .....</b>	<b>149</b>
3.3.1 Costes fijos .....	151
3.3.2 Coste de los equipos .....	152
3.3.3 Coste total invertido .....	154
3.3.4 Ingresos .....	155
3.3.5 Estudio de la rentabilidad.....	155
<b>3.4 SERVICIOS .....</b>	<b>159</b>
<b>3.5 LEGISLACIÓN Y NORMAS .....</b>	<b>163</b>
3.5.1 Legislación.....	165
3.5.2 Normas .....	166
<b>4. ANEXOS .....</b>	<b>167</b>

<b>4.1 ANEXOS I: Nomenclatura .....</b>	<b>169</b>
<b>4.2 ANEXO II: Cálculos justificativos.....</b>	<b>170</b>
4.2.1 Caída de presión por el interior de los tubos .....	170
4.2.2 Caída de presión por la carcasa .....	170
4.2.3 Caída de presión por las placas .....	171
4.2.4 Cálculo del coeficiente de convención natural .....	171
4.2.5 Cálculo del área media logarítmica .....	172
<b>4.3 ANEXO III: Curvas caudal-presión de las bombas de pistón de diafragma manguera .....</b>	<b>173</b>
<b>4.4 ANEXO IV: Figuras del diseño mecánico.....</b>	<b>174</b>
4.4.1 Brida hueco roscado-junta.....	174
4.4.2 Tornillo de la brida.....	174
<b>5. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>175</b>
<b>6. PLANOS.....</b>	<b>185</b>

## **INDICE COMPLETO**

<b>1. MEMORIA .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 RESUMEN .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>21</b>
1.2.1 Definición de agua supercrítica .....	23
1.2.2 Pretratamientos de biomasa.....	26
1.2.2.1 Pretratamientos físicos .....	28
1.2.2.1.1 Explosión con vapor no catalizada .....	28
1.2.2.1.2 Agua a altas temperaturas en fase líquida .....	28
1.2.2.2 Pretratamientos químicos .....	28
1.2.2.2.1 Pretratamientos ácidos.....	28
1.2.2.2.2 Pretratamientos básicos .....	29
1.2.2.3 Biológicos.....	30

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

1.2.3 Productos de hidrólisis en agua supercrítica .....	32
1.2.4 Tipos de reactores.....	34
1.2.4.1 Equipos de laboratorio .....	34
1.2.4.1.1 Sistemas discontinuos .....	35
1.2.4.1.2. Sistemas continuos .....	35
1.2.4.2 Reactores a escala industrial .....	38
1.2.4.3 Bombeo a escala industrial.....	41
1.2.5 Modelos cinéticos.....	42
1.2.5.1 Descomposición de celulosa .....	42
1.2.5.2 Descomposición de glucosa .....	47
1.2.6 Métodos de separación de los productos de hidrólisis .....	52
1.2.6.1 Separaciones cromatográficas .....	53
1.2.6.1.1 Adsorción cromatográfica .....	53
1.2.6.1.2 Cromatografía de permeación en gel.....	53
1.2.6.2 Resinas de intercambio iónico.....	53
1.2.6.3 Ultrafiltración .....	54
1.2.7 Ácido láctico .....	55
1.2.7.1 SSF .....	57
1.2.7.2 Microorganismos en la producción de ácido láctico .....	58
1.2.7.3 Producción de ácido láctico por fermentación .....	59
<b>1.3 OBJETIVOS.....</b>	<b>63</b>
<b>2. INGENIERIA BÁSICA .....</b>	<b>67</b>
<b>2.1 ALTERNATIVAS Y SELECCIÓN DEL PROCESO .....</b>	<b>69</b>
2.1.1 Selección de la materia prima .....	71
2.1.2 Selección del pretratamiento .....	71
2.1.3. Optimización del reactor .....	72
2.1.3.1 Modelado del reactor.....	72
2.1.3.2 Resultados de la optimización del reactor.....	75
2.1.4 Selección del proceso de enfriamiento .....	81
2.1.5 Selección de la separación de 5-HMF .....	85
2.1.6 Selección del destino final del caldo de hidrólisis.....	86
<b>2.2 DIAGRAMA DE BLOQUES .....</b>	<b>87</b>

<b>2.3 DIAGRAMA DE FLUJO.....</b>	<b>91</b>
2.3.1 Nomenclatura de equipos .....	93
2.3.2 Lista de equipos.....	94
2.3.3 Balances de materia y energía .....	96
2.3.3.1 Balance a la inyección de vapor.....	96
2.3.3.2 Balance a la caldera B-112.....	97
2.3.3.3 Balance al quenching .....	98
2.3.3.4 Balance al cambiador de placas E-105.....	99
2.3.3.5 Balance al cambiador E-106 .....	99
<b>2.4 DIAGRAMA DE TUBERIAS E INSTRUMENTACIÓN P&amp;I.....</b>	<b>101</b>
2.4.1 Cálculo de tuberías .....	103
2.4.1.1 Elección del material para las tuberías .....	103
2.4.1.2 Cálculo del espesor de las tuberías.....	104
2.4.1.3 Nomenclatura de tuberías.....	105
2.4.2 Lazos de control e instrumentos .....	106
2.4.2.1 Control de la planta .....	106
2.4.2.2 Control ratio de la temperatura en el reactor.....	107
2.4.2.3 Control de caída de presión en los filtros F-104 .....	108
2.4.2.4 Control de caída de presión y flujo en las resinas M-109 .....	108
2.4.3 Instrumentación.....	109
2.4.3.1 Medidores de temperatura.....	109
2.4.3.2 Medidores de flujo .....	110
2.4.3.3 Medidores de nivel.....	111
2.4.3.4 Medidores de presión .....	111
<b>2.5 EQUIPOS .....</b>	<b>113</b>
2.5.1Diseño del reactor R-103.....	115
2.5.2 Diseño del cambiador E-105 .....	116
2.5.3 Diseño del cambiador E-106 .....	118
2.5.4 Diseño de la carcasa del cambiador E-105.....	122
2.5.4.1Brida roscada.....	123
2.5.4.2 Brida ciega .....	126
2.5.4.3 Tornillos (AD-Merkblatt B7).....	127
2.5.5 Hojas de especificación de equipos.....	128

<b>2.6 DISTRIBUCIÓN EN PLANTA .....</b>	<b>133</b>
<b>3. OTROS APARTADOS .....</b>	<b>137</b>
<b>3.1 SEGURIDAD LABORAL Y HAZOP .....</b>	<b>139</b>
3.1.1 Análisis HAZOP .....	141
3.1.1.1 Aplicación .....	141
<b>3.2 IMPACTO AMBIENTAL .....</b>	<b>143</b>
3.2.1 Valoración del impacto ambiental producido.....	146
3.2.1.1 Vertidos gaseosos.....	146
3.2.1.2 Vertidos líquidos .....	147
3.2.1.3 Vertidos sólidos.....	147
3.2.1.4 Otros tipos de contaminación .....	147
<b>3.3 EVALUACIÓN ECONÓMICA .....</b>	<b>149</b>
3.3.1 Costes fijos .....	151
3.3.2 Coste de los equipos .....	152
3.3.3 Coste total invertido .....	154
3.3.4 Ingresos .....	155
3.3.5 Estudio de la rentabilidad.....	155
<b>3.4 SERVICIOS .....</b>	<b>159</b>
<b>3.5 LEGISLACIÓN Y NORMAS .....</b>	<b>163</b>
3.5.1 Legislación .....	165
3.5.1.1 Medio ambiente.....	165
3.5.1.2 Instalaciones mecánicas .....	165
3.5.1.3 Instalaciones eléctricas.....	165
3.5.1.4 Normativa regional.....	166
3.5.2 Normas .....	166
<b>4. ANEXOS .....</b>	<b>167</b>

<b>4.1 ANEXOS I: Nomenclatura</b> .....	<b>169</b>
<b>4.2 ANEXO II: Cálculos justificativos</b> .....	<b>170</b>
4.2.1 Caída de presión por el interior de los tubos .....	170
4.2.2 Caída de presión por la carcasa .....	170
4.2.3 Caída de presión por las placas .....	171
4.2.4 Cálculo del coeficiente de convención natural .....	171
4.2.5 Cálculo del área media logarítmica .....	172
<b>4.3 ANEXO III: Curvas caudal-presión de las bombas de pistón de diafragma manguera</b> .....	<b>173</b>
<b>4.4 ANEXO IV: Figuras del diseño mecánico</b> .....	<b>174</b>
4.4.1 Brida hueco roscado-junta.....	174
4.4.2 Tornillo de la brida .....	174
5. BIBLIOGRAFÍA .....	175
<b>6. PLANOS</b> .....	<b>185</b>



## **1. MEMORIA**



## **1.1 RESUMEN**



## 1.1 RESUMEN

Se presenta el proyecto para un proceso de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica con una capacidad de tratamiento de 1400 kg/h de suspensión de celulosa (al 50%). Para ello se ha hecho un estudio bibliográfico de los pretratamientos de biomasa que existen, los productos de hidrólisis, reactores y equipos industriales que la llevan a cabo, los modelos cinéticos, la separación de los productos y sus utilidades en la industria química.

La suspensión de celulosa de 1400 kg/h al 50 % a temperatura ambiente se presuriza hasta 25 MPa y se calienta hasta 400°C por inyección de vapor mezclándola con una corriente de 8600 kg/h vapor a 455°C siendo la concentración final del 7 % en celulosa. La reacción se da en un tiempo de residencia de 0,08 s, consiguiéndose una corriente del 7 % de glucosa, a continuación se procede a enfriar rápidamente la solución, que una vez enfriada se despresuriza, para finalmente hacerla pasar por las resinas de intercambio iónico con el objetivo de eliminar los subproductos antes de pasar al fermentador para producir ácido láctico. Como simplificación todos los subproductos se han asimilado a 5-hidroximetil furfural (5-HMF).

Para seleccionar las condiciones de operación del reactor y hacer su diseño se ha hecho un modelo del reactor de hidrólisis de celulosa siguiendo la cinética de Sasaki et al. [13] con algunas simplificaciones. En estas simplificaciones se ha supuesto que la celulosa se descompone solamente a glucosa sin descomponerse a otros productos y que la glucosa sigue el modelo cinético propuesto por Kabymela et al. [22]. Este modelo considera que la glucosa se descompone en fructosa y que la fructosa formada y la glucosa se descomponen a su vez en subproductos (5-HMF). Los resultados se corresponden bien con lo observados por estos autores. La velocidad de hidrólisis es más rápida que la velocidad de descomposición de glucosa en condiciones supercríticas que en condiciones cuasi críticas, por lo que el rendimiento de los productos de hidrólisis es mayor en agua supercrítica. En el modelo se evaluaron distintas temperaturas desde 300 hasta 400 °C, obteniéndose mayor rendimiento a 400 °C y un tiempo de residencia de 0,007 s para la conversión total de celulosa, debido a que en agua supercrítica y cuasi crítica los cristales de celulosa se hinchan alrededor de la superficie formando moléculas de celulosa amorfas, las cuales se hidrolizan más fácilmente siendo la velocidad de descomposición de celulosa más rápida [13].

Alrededor del punto crítico la velocidad de hidrólisis aumenta más de un orden de magnitud convirtiéndose más rápida que la descomposición de la glucosa [13].

Las propiedades de las mezclas de celulosa se han calculado en base a las propiedades del agua y según la función Excel '*Properties of Water and Steam*.

Se han planteado diferentes alternativas para el enfriamiento del hidrolizado y para la separación de 5-HMF.

Se ha escogido aquella que supone menor tiempo para evitar la degradación de los productos, un enfriamiento rápido por quenching ( $10,3 \text{ m}^3/\text{h}$ ) que enfría la corriente hasta  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y después se ha enfriado hasta  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  en dos intercambiadores, primeramente en uno de placas en espiral hasta  $196^\circ\text{C}$  y después en un cambiador de carcasa y tubos.

Para separar el 5-HMF del caldo de hidrólisis, ya que es un inhibidor de la fermentación, se han planteado las siguientes alternativas: adsorción por resinas de intercambio iónico o carbón activado. Se ha escogido resinas de intercambio iónico, puesto que según fuentes bibliográficas eliminan eficientemente los compuestos tóxicos del hidrolizado.

Para el bombeo de la suspensión de celulosa al reactor se han instalado bombas industriales especiales para el bombeo de sólidos suspendidos y a presión. Estas bombas son bombas de pistón diafragma-manguera. La característica principal de estas bombas es que tienen una manguera flexible (diafragma –manguera) en vez del diafragma plano típico de las bombas industriales.

Se ha diseñado el control de la planta para mantener en valores estables las principales variables de operación que son la temperatura del reactor, el flujo de reactivos y la presión de operación.

Se han diseñado un cambiador de calor de placas en espiral, un cambiador de carcasa y tubos, y como diseño mecánico de recipiente a presión se ha diseñado la carcasa del cambiador de placas en espiral, para ello se ha seguido el código AD-Merkblatt.

La seguridad de la instalación se ha evaluado mediante el análisis de riesgos y operabilidad (HAZOP).

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

La evaluación económica se ha estudiado mediante los parámetros TIR y VAN, el valor del VAN es mayor que cero, y el TIR fue del 8 %. El número de años en recuperar el desembolso inicial es aproximadamente de once años.



## **1.2 INTRODUCCIÓN**



## 1.2 INTRODUCCIÓN

### 1.2.1 Definición de agua supercrítica

El punto crítico es la temperatura y presión más alta a la que cualquier sustancia puede co-existir como líquido y vapor en equilibrio.

En general, se denomina fluido supercrítico a cualquier sustancia que se encuentra simultáneamente por encima de la temperatura y presión de su punto crítico termodinámico.

Por encima de estas condiciones las propiedades de dos o más fases fluidas coexistentes (líquida y gaseosa) se vuelven indistinguibles, no es posible el cambio de fase y la sustancia no es un líquido ni un gas, sino existe una sola fase llamada fluido supercrítico. Ya que un fluido supercrítico no sufre ningún cambio de fase, sus propiedades físicas varían de forma continua con la temperatura y presión, con valores intermedios entre los típicos de líquidos y de gases.

Las condiciones particulares (como temperatura y presión) en las cuales se llega al punto crítico son únicas para cada sustancia y son referidas como sus constantes críticas (Tabla 1).

**Tabla 1 – Constantes críticas.**

<b>Compuesto</b>	<b>Masa molecular g/mol</b>	<b>Temperatura crítica K</b>	<b>Presión crítica MPa (atm)</b>	<b>Densidad crítica g/cm<sup>3</sup></b>
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	44.01	304.1	7.38 (72.8)	0.469
Agua (H <sub>2</sub> O)	18.02	647.3	22.12 (218.3)	0.348
Metano (CH <sub>4</sub> )	16.04	190.4	4.60 (45.4)	0.162
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	30.07	305.3	4.87 (48.1)	0.203
Propano(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	44.09	369.8	4.25 (41.9)	0.217
Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	28.05	282.4	5.04 (49.7)	0.215
Propileno(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	42.08	364.9	4.60 (45.4)	0.232
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	32.04	512.6	8.09 (79.8)	0.272
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	46.07	513.9	6.14 (60.6)	0.276
Acetona(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	58.08	508.1	4.70 (46.4)	0.278

En las dos últimas décadas, ha habido un fuerte interés sobre el agua en condiciones no ordinarias, refiriéndose al agua ya sea a agua supercrítica, o cuasi crítica [1] como disolvente y medio de reacción para la conversión de biomasa.

La hidrólisis en agua cuasi crítica para la recuperación de azúcares es relativamente un descubrimiento reciente. El agua cuasi crítica tiene interesantes propiedades físicas y químicas (ver Figura 1).

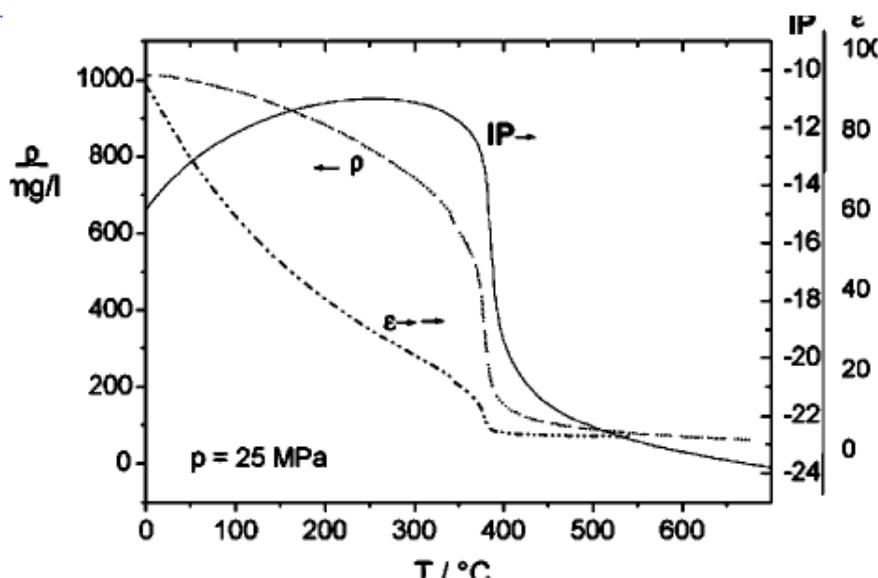


Figura 1- Producto iónico (IP), expresado como  $\log [H_3O^+] [OH^-]$ ; constante relativa dieléctrica ( $\epsilon$ ) y densidad ( $\rho$ )[1].

La constante dieléctrica del agua líquida disminuye con la temperatura, con temperaturas desde 550 hasta 650 K, la constante dieléctrica se convierte tan baja como la de disolventes polares orgánicos como la piridina y el tetrahidrofurano (20,7).

El producto iónico del agua es máximo a temperaturas entre 500 y 600 K dependiendo de la presión. En este intervalo de temperaturas, el producto iónico es uno o dos órdenes de magnitud mayor que a temperaturas ambientes ( $1.0 \times 10^{-14}$ ) e incluso más grande a temperaturas por encima de 647 K. Por lo que, el agua cuasi crítica podría actuar como catalizador ácido o básico, como en la hidrólisis de éteres y/o ester

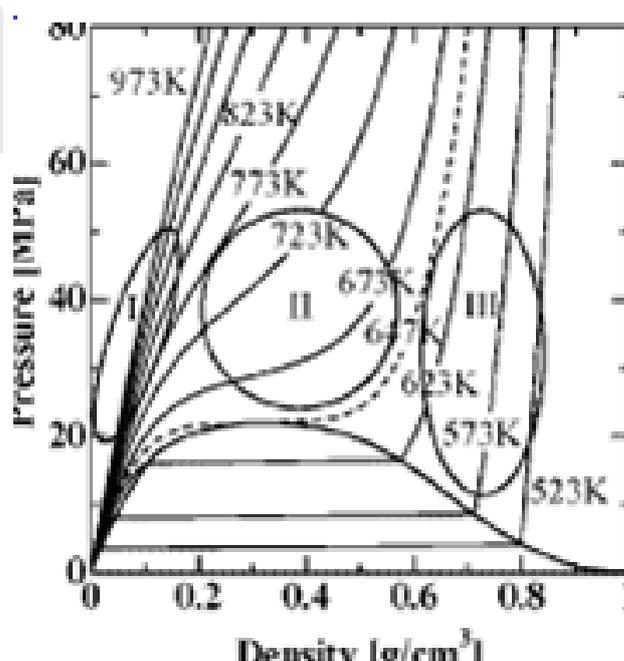
## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

enlaces y también como disolvente para la extracción de productos de baja masa molecular [1].

Las propiedades del agua supercrítica dependen fuertemente de la presión. Es miscible con gases ligeros y compuestos orgánicos, su constante dieléctrica varía en el rango de 3,7- 19,72, la cual influye en velocidades de reacción con complejos polares [1].

El agua supercrítica como medio de reacción proporciona una oportunidad para conducir de forma homogénea reacciones que de otra manera transcurrirían en fases heterogéneas en condiciones convencionales [1].

También ofrece la posibilidad de cambiar las reacciones para que se produzcan con mecanismos iónicos o radicalarios dominantes manipulando la densidad. La densidad del agua supercrítica depende fuertemente de la presión y la temperatura como se muestra en la Figura 2.



**Figura 2- Variación de la densidad del agua con la temperatura y presión.**

**Región I, 773–973 K; región II, 647–773 K; región III, menor de 647 K [1].**

Las ventajas de trabajar con agua cuasi crítica son: solubilidades de sustancias orgánicas son más altas en relación al agua en condiciones ambientales, por ejemplo el heptano es cinco veces más soluble en agua a 350 °C que a 25 °C, mejor control de las reacciones,

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

la separación después de la reacción es fácil, bajando la temperatura la constante dieléctrica aumenta tanto que los compuestos orgánicos se vuelven insolubles y los productos pueden ser decantados [1].

Por todas estas ventajas se puede decir que trabajar con agua cuasi crítica ofrece grandes oportunidades en nuestro particular caso de la hidrólisis de celulosa.

La hidrólisis de biomasa en agua cuasi crítica es más rápida que la hidrólisis ácida, no usa catalizadores, se reducen los residuos indeseables mejorando la distribución de los productos. El agua en condiciones casi críticas se convierte en una gran potencial en la conversión de biomasa en productos químicos gracias a todas estas características [2].

Varios estudios han llevado a cabo la descomposición de celulosa usando enzimas, catalizadores ácidos o básicos pero la información en relación sobre la hidrólisis de celulosa en agua cuasi crítica que ha sido encontrada es escasa comparado con los otros tipos de hidrólisis.

Autores como Sasaki et al.[3-4-5], Xiuyang et al. [2] o Lee et al. [6] han publicado artículos sobre la hidrólisis de celulosa en agua cuasi crítica.

Mediante la hidrólisis de celulosa se obtienen productos como glucosa, fructosa y oligómeros (celotriosa, celobiosa, celotetrosa, etc.). Alrededor de las condiciones críticas del agua, la velocidad de hidrólisis es extremadamente más rápida que la velocidad de descomposición de glucosa u oligómeros [5].

La biomasa puede reaccionar con agua a altas temperaturas y en periodos de tiempo cortos con una velocidad alta de conversión.

### **1.2.2 Pretratamientos de biomasa**

Los pretratamientos son una herramienta importante en los procesos de conversión de celulosa. Son imprescindibles para convertir la estructura celulósica de la biomasa. El objetivo es romper el muro de lignina e disrumpir la cristalinidad de la celulosa [7].

Los pretratamientos han sido catalogados como los más pasos más caros en el proceso de la conversión de biomasa en fermentables azúcares con costes de 30¢/galón de etanol producido.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

La biomasa celulósica, a veces llamada biomasa lignocelulósica es un polímero complejo heterogéneo de polímeros de carbohidratos y lignina. Típicamente contiene entre 55–75% de carbohidratos en material seca (celulosa y hemicelulosa) [7].

La Tabla 2 nos indica la composición de distintos materiales lignocelulósicos.

**Tabla 2- Composición de materiales lignocelulósicos (%) [8].**

<b>Fuente</b>	<b>Celulosa</b>	<b>Hemicelulosa</b>	<b>Lignina</b>
Rastrojo de maíz	36-37.5	22-23	16-17
Oleote de maíz	36	23	17
Fibra de maíz	14.28	16.8	8.4
Bagazo de caña	50	20	30
Paja de cebada	40-44	28-30	20-22
Paja de trigo	33-38	21-25	23
Paja de arroz	34	25	23
Madera	40-45	20-26	17-30
Madera de pino	46.4	8.8	29.4
Pasto	31	20-24	17-18
Papel de oficina	68.6	12.4	11.3

Celulosa y hemicelulosa son los recursos potenciales de los azúcares fermentables [7].

El contenido de hemicelulosa depende de las especies. Es un polímero ramificado de glucosa o xilosa, sustituido por arabinosa, galactosa, fructosa, manosa o ácido glucónico. La presencia de lignina en las paredes de las células les da fuerza y resistencia pero impide la hidrólisis enzimática de los carbohidratos [7].

La cristalinidad de la celulosa, el área accesible, la protección celulosa por lignina, el carácter heterogéneo de las partículas de biomasa y el recubrimiento hemicelulósico de la celulosa contribuyen a la recalcitrancia de la biomasa lignocelulósica a la hidrólisis [7].

Los pretratamientos pueden ser físicos, químicos o biológicos.

### **1.2.2.1 Pretratamientos físicos**

Los pretratamientos físicos se basan en la conminución. La conminución es la reducción del tamaño de partículas mediante molienda, temperatura, radiación, vapor, secado y humectación. La molienda con rodillos disrumpe las estructuras cristalinas, aumenta la densidad del material y disminuye el grado de polimerización.

#### **1.2.2.1.1 Explosión con vapor no catalizada**

Consiste en el calentamiento rápido de la biomasa a través de vapor de alta presión. Su mayor efecto es la eliminación de hemicelulosa [7]. La biomasa y el vapor se mantienen durante un tiempo para promover la hidrólisis de la hemicelulosa y se acaba con un descompresión súbita. Esta rápida expansión abre la estructura de la biomasa y mejora la digestibilidad de la celulosa [7].

#### **1.2.2.1.2 Agua a altas temperaturas en fase líquida**

En este pretratamiento la biomasa se pone en contacto con agua a altas temperaturas (140 -230 °C) y mediante presión (340-400 psig) se mantiene en fase líquida.

### **1.2.2.2 Pretratamientos químicos**

Se clasifican en pretratamientos ácidos y alcalí y la explosión de fibras por amoniaco (AFEX) del inglés ‘Ammonia Fiber Explosion’. Estos métodos no rompen la cristalinidad de la celulosa, un importante atributo para alcanzar una rápida disolución de celulosa [7].

#### **1.2.2.2.1 Pretratamientos ácidos**

El pretratamiento con ácido sulfúrico diluido ha sido utilizado durante años para comercializar furfural. El ácido es mezclado con la biomasa durante periodos de minutos o segundos a 160-220 °C. La hemicelulosa es hidrolizada a xilosa y a otros azúcares, de los cuales proviene el furfural que es obtenido de la fracción volátil por destilación [7].

Los pretratamientos ácidos eliminan hemicelulosa y de esta forma mejoran la digestibilidad de celulosa en el residuo [7].

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

El ácido más comúnmente usado es el ácido sulfúrico diluido, sin embargo el ácido nítrico, clórico y fosfórico también han sido probados.

La mezcla de ácido y biomasa puede ser calentada indirectamente a través de las paredes de un recipiente o directamente por inyección de vapor [7]. La biomasa y el ácido se ponen en contacto por unos minutos mediante percolación, rocío o agitación [12].

Los pretratamiento ácidos tiene limitaciones, algunas de las cuales son:

- Corrosión.
- Neutralización. El ácido tiene que ser neutralizado antes de que los azúcares sean fermentados. La adición de sales como el hidróxido cálcico puede ocasionar la aparición de sustancias con solubilidades inversas como gypsum (sulfato cálcico dihidratado).

Estas limitaciones suponen costes adicionales, tanto de equipo, ya que la corrosión trae consigo materiales caros, como de reactivos.

La formación de productos de degradación como la liberación de inhibidores naturales de fermentación son otras características del pretratamiento ácido.

### **1.2.2.2.2 Pretratamientos básicos**

Son pretratamientos que emplean disoluciones muy concentradas de sales, (salmueras) la mayoría de las salmueras son de hidróxido de calcio.

El pretratamiento básico utiliza temperaturas y presiones más bajas que otros pretratamientos. Puede ser llevado a cabo en condiciones ambientales pero el tiempo requerido es de horas y días en vez de minutos o segundos [7]. Algunos ejemplos son: trigo (85 °C durante 3 horas), álamo (150 °C durante 6 horas y 14 atm oxígeno) e hierba (100 °C durante 2 h, 1997) [7].

Playne[10] trató bagazo de caña de azúcar con salmuera en condiciones ambientales durante 192 horas .La digestibilidad de la celulosa aumentó de 20 a 72 % después del tratamiento.

Chang[11] mostró los mismos resultados a temperaturas altas y tiempos de reacción cortos cuando trató bagazo de caña de azúcar (120 °C durante 1 h).

El proceso de un pretratamiento básico incluye una salmuera, la cual se pulveriza sobre la biomasa para después almacenarse en un montón durante horas y semanas.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Una de las principales limitaciones de los pretratamientos básicos es la conversión de los álcalis en sales o la incorporación de estos como sales en el pretratamiento. Por otro lado la salmuera tiene la ventaja de ser un reactivo de bajo coste y seguro. Además por reacción con  $\text{CO}_2$ , la salmuera se insolubiliza convirtiéndose en carbonato cálcico, pudiendo ser recuperado del agua fácilmente [7].

La adicción de aire/oxígeno a la mezcla mejora enormemente la delignificación de la biomasa especialmente los materiales muy lignificados como el álamo [7].

Chang et al.[11] eliminó el 77,5 % de lignina a 150 °C durante 6 h mejorando el rendimiento de glucosa de la hidrólisis enzimática desde 7% (sin tratar) hasta el 77% (tratada).

La tecnología de un pretratamiento básico es similar al proceso Kraft de fabricación de papel. El mayor efecto de un pretratamiento básico es la eliminación de lignina de la biomasa, con la consiguiente mejora de la reactividad de los polisacáridos restantes [7].

### **1.2.2.2.3 AFEX (Explosión de fibras con amoníaco)**

La explosión de fibras por amoníaco es un pretratamiento con amoníaco líquido (5-15%) en una columna con biomasa empacada como reactor a 160-180°C donde se percola y recicla el amoníaco [7]. Si es en continuo se llama FIBEX. Este método es también conocido como ARP, del inglés Ammonia Recycled Percolation.

La explosión de fibras con amoníaco simultáneamente elimina lignina, hemicelulosa y despolimeriza algo de celulosa, así mejora la accesibilidad de las celulasas. No se producen inhibidores [7].

Con temperaturas menores de 90 °C y pH menores de 12, este pretratamiento reduce la formación de productos de degradación mientras se alcanzan rendimientos altos [7].

### **1.2.2.3 Biológicos**

Consiste en el cultivo de microorganismos sobre la biomasa que producen enzimas requeridas para la degradación de lignina. La característica de estos es que se produce una degradación poco eficiente de lignina y celulosa. Se requieren tiempos largos de procesamiento [12].

**Tabla 3- Efecto de los pretratamientos [7].**

	Increases accessible surface area	Decrystallizes cellulose	Removes hemicellulose	Removes lignin	Alters lignin structure
Uncatalyzed steam explosion	■		■		■
Liquid hot water	■	ND	■		■
pH controlled hot water	■	ND	■		ND
Flow-through liquid hot water	■	ND	■	■	■
Dilute acid	■		■		■
Flow-through acid	■		■	■	■
AFEX	■	■	■	■	■
ARP	■	■	■	■	■
Lime	■	ND	■	■	■

■: Major effect.

■: Minor effect.

ND: Not determined.

**Tabla 4- Costes asociados a los pretratamientos [12].**

	Pretreatment direct fixed capital, \$MM	Pretreatment breakdown, % Reactor/% other	Total fixed capital, \$MM	Ethanol production, MMgal/yr	Total fixed capital, \$/gal annual capacity
Dilute acid	25.0	64/36	208.6	56.1	3.72
Hot water	4.5	100/0	200.9	44.0	4.57
AFEX	25.7	26/74	211.5	56.8	3.72
ARP	28.3	25/75	210.9	46.3	4.56
Lime	22.3	19/81	163.6	48.9	3.35
No pretreatment	0		200.3	9.0	22.26
Ideal pretreatment	0		162.5	64.7	2.51

### 1.2.3 Productos de hidrólisis en agua supercrítica

Los productos de la hidrólisis de celulosa se dividen en: sólidos, líquidos y gases. Los sólidos son celulosa sin reaccionar (residuo) [1]. Los gases son principalmente CO<sub>2</sub>, CO, y CH<sub>4</sub> [4]. La Tabla 5 muestra las composiciones en % en volumen de estos gases.

**Tabla 5- Composiciones de los gases de hidrólisis [4].**

Gases <sup>a</sup>	vol. % <sup>b</sup>
CO <sub>2</sub>	60.3
CO	32.7
CH <sub>4</sub>	1.1
H <sub>2</sub>	0.3
Otros	5.6

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: tiempo de calentamiento 40 s; temperatura final 390°C una vez eliminado el nitrógeno.

<sup>b</sup> Componentes excluyendo el nitrógeno.

Los principales productos en la descomposición de celulosa son azúcares solubles a 200°C. Lo que indica que la hidrólisis es el primer paso de la descomposición de celulosa [1].

Xiuyang et al.[2] obtuvo que los principales productos de la hidrólisis de celulosa fueron ácidos, oligómeros (Oli), glucosa (Gl), levulosa o fructosa, piru aldehído (PA), 5-hidroximetil furfural (5-HMF) y furfural a una temperatura de 523K (250 °C) y una presión de 25 MPa.

Para Sasaki et al. [5] los productos fueron eritrosa (Er), gliceraldehído (GA), 1, 6 anhidroglucosa (AHG), glucosa (Gl), fructosa (Fr) y oligómeros de glucosa (celobiosa (Cel-2), celotriosa (Cel-3), celotetrosa (Cel-4), celopentosa (Cel-5), celohexosa (Cel-6). Las condiciones de trabajo aplicadas fueron 400 °C y 25 MPa de presión.

Para Lee et al.[6], los productos fueron oligómeros (Cel-2, Cel-3, Cel-4, Cel-5, Cel-6), glucosil-eritrosa (GE), glucosil-glicolaldehído (GG), glucosa, fructosa, piru aldehído (PA), gliceraldehído (GA), glicolaldehído (GOA), dihidroxiacetona (DHA), 1,6-anhidroglucosa eritrosa (Er) y 5-hidroximetil furfural.



**Tabla 7-Rendimientos de Lee et al [6].**

<b>Presión (MPa)</b>	<b>Temperatura(°C)</b>	<b>w<sub>t</sub><sup>a</sup></b>	<b>Productos de hidrólisis</b>
25	330	39,68	90,20
25	360	35,19	92,39
22	400	21,20	82,61

<sup>a</sup>Rendimiento de glucosa

En la Tabla 8 se indica la temperatura de ebullición y la solubilidad en agua de algunos de los productos de hidrólisis de la celulosa como su masa molecular.

**Tabla 8- Propiedades de los productos de hidrólisis [Datos de wikipedia.org].**

<b>Compuesto</b>	<b>Masa molecular (g/mol)</b>	<b>Temperatura de ebullición(°C)</b>	<b>Solubilidad en agua (mg / ml)</b>
<b>Productos de degradación</b>			
GA	90.08	140-150(0.8 mmHg)	
DA	90.08		
GOA	60.052		
AHG	120.10		Si.
PA		173-183	
5-HMF	126.11	145 (a vacío)	
<b>Azúcares</b>			
Er	72.0627		1000 <sup>a</sup> 180 <sup>b</sup>
Fr	180.16	103	
Gl	180.56	146-150	Si.

<sup>a</sup>Predicho por Meylan, WM et al. (1996).

<sup>b</sup>Predicho por ALOGPS.

## 1.2.4 Tipos de reactores

### 1.2.4.1 Equipos de laboratorio

Según la literatura los reactores usados en la hidrólisis de celulosa a escala laboratorio son: sistemas discontinuos y sistemas continuos. El volumen del reactor varía entre 0,03 y 5,27 cm<sup>3</sup>. Los sistemas discontinuos pueden trabajar desde 200 MPa y 500 °C y

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

los sistemas continuos desde 45 MPa y 450 °C [15]. Las configuraciones de reactores influyen significativamente en la hidrólisis de celulosa.

Se mencionaran las características de cada sistema de acuerdo a los siguientes criterios: partes del sistema, condiciones de presión y temperatura, los productos obtenidos y por último el rendimiento de glucosa que puede obtenerse.

### 1.2.4.1.1 Sistemas discontinuos

- Está formado por un reactor, un baño de estaño y un baño de agua. El agua destilada se mezcla con celulosa microcristalina en el reactor, después la mezcla es precalentada en el baño de estaño hasta 500 °C. El calentamiento de este baño es mediante un baño de sales fundidas, las cuales son normalmente KNO<sub>3</sub> o KNO<sub>2</sub>. El baño de agua sirve para enfriar la mezcla. La temperatura y presión son monitoreadas a través de un termopar y un medidor de presión en el reactor. La presión en el interior del reactor depende de la temperatura.

En cuanto a los productos formados, se tiene que:

- No se producen precipitados de los azúcares después de 12 horas transcurridas el tratamiento. Pero si se forman insolubles una vez enfriada la disolución que según Sasaki et al.[13] es principalmente celulosa II.
- Los rendimientos de glucosa que se obtienen son 18 % para 2 s y 22,3 % para 5 s a unas condiciones de temperatura y presión de 380° C y 100 MPa respectivamente.
- La glucosa desaparece para un tiempo de tratamiento de 10 s formándose productos de pirolisis como GA, Er, LG y 5-HMF.

### 1.2.4.1.2. Sistemas continuos

- Están formado por una sección de bombeo de la suspensión de celulosa, una sección de bombeo de disolvente, un reactor tubular en condiciones supercríticas y un sistema de enfriamiento.
- La suspensión de celulosa es continuamente agitada por bombas con el objetivo de mantener constante su concentración, evitándose así la precipitación. La suspensión de celulosa de celulosa se mezcla con agua supercrítica la cual

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

proviene de la sección de bombeo del solvente en el reactor. Después de la reacción la mezcla es enfriada a través del sistema de enfriamiento.

- La presión dentro del reactor no depende de la temperatura y se mantiene constante durante el proceso.

En cuanto a los productos formados, se tiene que:

- Precipitados se forman después de 12 horas del tratamiento pero en este caso al revés que el anterior no se obtiene celulosa II al enfriar la disolución.
- Oligómeros y precipitados se forman a los 0,12 s y 0,24 s a 380 °C y 40 MPa. A medida que el tiempo es mayor sustancias pirolizadas empiezan a aparecer. Observándose la misma tendencia a 25 MPa en estos sistemas.

La Tabla 9 muestra el rendimiento de las productos de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica usando sistemas discontinuos y sistemas continuos [15].

**Tabla 9- Rendimiento de los productos de hidrólisis [15].**

Tiempo(s)	Oli	GI	Fr	LG	5-HMF	MG
Discontinuo	P(MPa)	100	T(°C)	300		
2	1.6	18	5.3	1.7	6.7	0.4
5	1.6	23.3	6.4	2.8	9.5	1.4
8	0	0	5.8	0	2.9	2.8
Continuo	P(MPa)	40	T(°C)	380		
0.12	41.4	2.8	0.5	0.2	0.1	0.7
0.24	37.6	8.4	3.4	2.4	1.9	0.9
0.48	7.5	8.9	10	3.7	7.3	1.9
Continuo	P(MPa)	25	T(°C)	380		
0.24	37.4	6.7	6.4	3.1	1.8	1.1
0,48	9,9	7,9	11	3,7	4,3	1,8

**Tabla 9- (continuación) - Rendimiento de los productos de hidrólisis [15].**

Tiempo	GA	DA	Otros	Total	Precipitados	Insolubles
Discontinuo	P(MPa)	100	T(°C)	300		
2	3.3	0.9	43.4	85	0	15

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

5	6.8	1.2	38.7	92.7	0	7.2
8	7.2	1.2	72.4	93	0	7
Continuo	P(MPa)	100	T(°C)	380		
0.12	2.5	0.2	20.1	68.8	31.2	0
0.24	6.7	1.6	22	87.9	12.1	0
0.48	14.6	2.4	37	100	0	0
Continuo	P(MPa)	25	T(°C)	380		
0.24	8.3	2.2	18.1	86.8	13.2	0
0.48	10.3	3.0	43.1	100	0	0

Los compuestos denominados otros (ver Tabla 9) son celo-oligosacáridos como celo hexacil-levoglucosano, celohexacil-eritrosa y celohexacil-glicolaldehído [15].

Como puede verse en la Tabla 9, el rendimiento de glucosa en un sistema continuo es menor que en uno discontinuo. Sin embargo en un sistema continuo se obtienen más productos de hidrólisis y menos productos de pirólisis como LG, 5-HMF, Er, MG, GA y DA que en uno discontinuo.

La mayoría de los estudios de hidrólisis se han llevado a cabo en reactores discontinuos que requieren tiempos de residencia largos con la consecuente degradación de los productos [1]. Sin embargo, para una conversión eficaz y económica de biomasa solamente pueden ser utilizados debido a que la biomasa se encuentra en estado sólido y en grandes cantidades. En un proceso a altas temperaturas y a altas presiones, el suministro continuo del material sólido es un problema importante [2].

La Figura 3 indica un esquema de los dos sistemas de reactores.

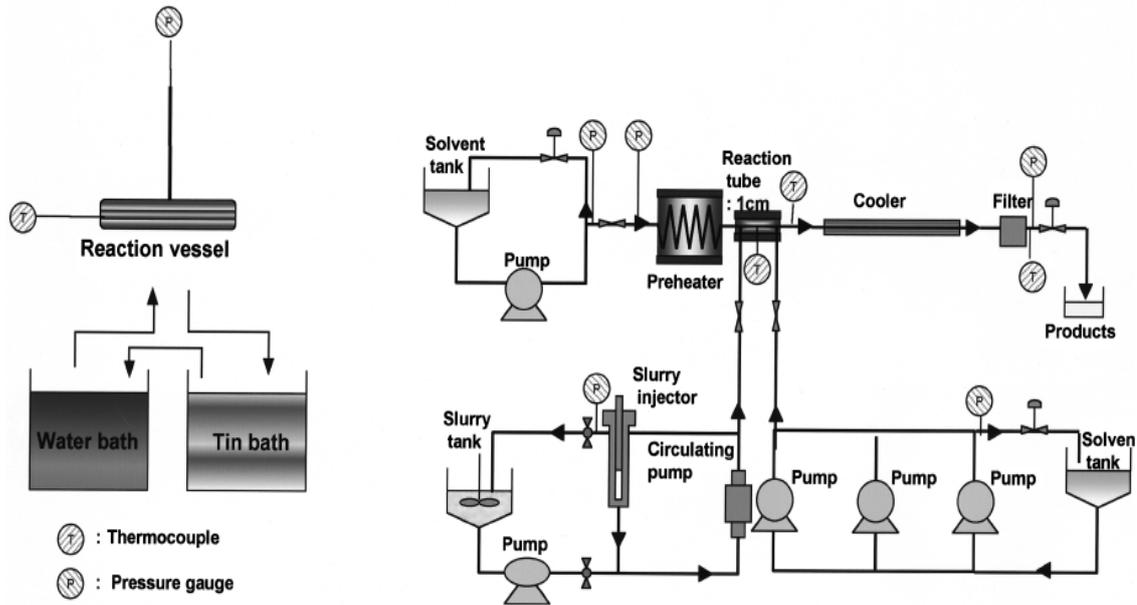


Figura 3 -Sistemas discontinuos (izquierda) y sistemas continuos (derecha) [15].

#### 1.2.4.2 Reactores a escala industrial

La hidrólisis de celulosa es llevada a cabo a escala industrial. Los reactores que se han usado son reactores de lecho decreciente y extrusores de doble tornillo.

Los reactores de lecho decreciente se basan en el fenómeno ‘lecho decreciente’ [17], que encoge el volumen del reactor al mismo tiempo que la biomasa se hidroliza. A medida que la biomasa se solubiliza un pistón se activa de manera que el volumen del reactor disminuye manteniéndose casi constante la relación sólido líquido. Hay dos tipos de reactores: reactores de lecho decreciente en flujo cruzado y reactores de lecho decreciente en contracorriente. Los reactores en contracorriente eliminan rápidamente los azúcares del reactor por lo tanto un diseño en contracorriente previene su degradación [18].

Los extrusores de doble husillo consisten en N número de reactores situados en serie y separados por elementos extrusores de paso inverso [19].

Las características de este reactor se enumeran a continuación:

- cada unidad de reactor trabaja como un filtro.
- el volumen de cada unidad es idéntico.

Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

- la glucosa es recuperada completa porque no se alimenta a la siguiente unidad y su rendimiento en cada unidad es el máximo para un tiempo de residencia ( $\tau$ ).

La Figura 4 nos muestra un esquema de un extrusor de doble tornillo:

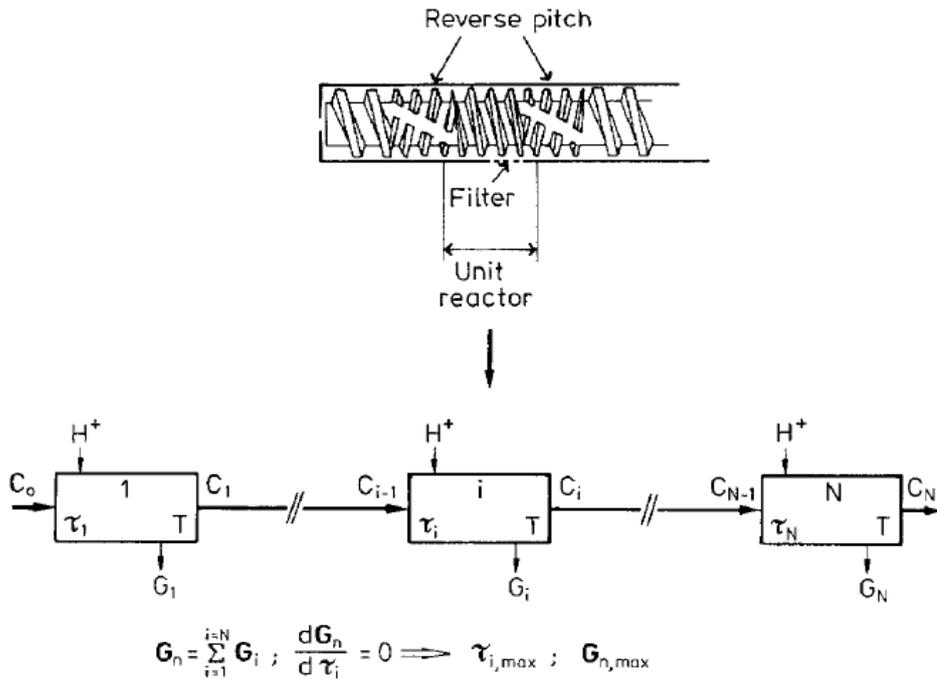
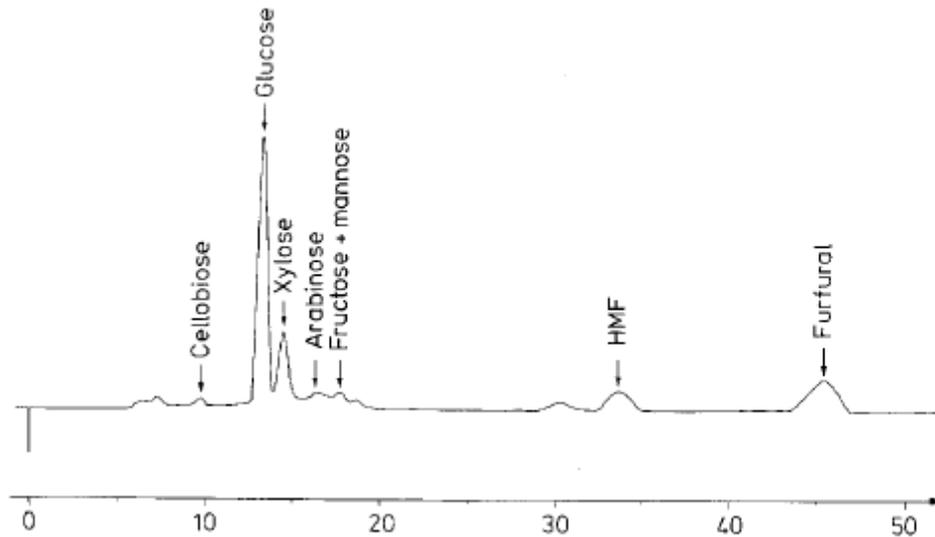


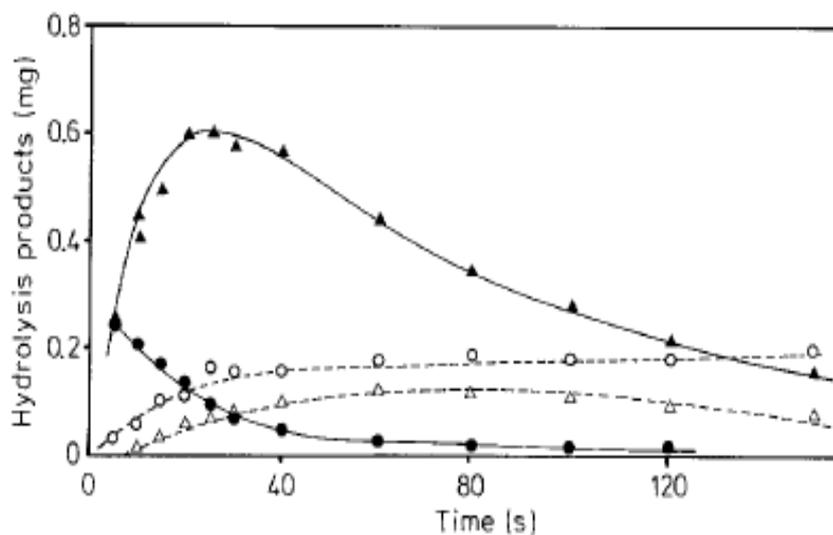
Figura 4 - Esquema de un extrusor de doble tornillo [19].

La Figura 5 muestra un cromatograma típico de los productos de hidrólisis para este tipo de reactor. Glucosa procede de la hidrólisis de celulosa mientras que la xilosa procede de hemicelulosa (xilanos). Glucosa y xilosa son deshidratadas a hidroximetil furfural (HMF) y furfural respectivamente. Los demás picos de menor concentración (oligómeros y dímeros de celulosa, arabinosa, fructosa y manosa) los cuales proceden de la glucosa y de hemicelulosa.



**Figura 5- Cromatograma típico de hidrolizados (Temperatura: 85 °C, velocidad de flujo de disolvente: 0.6 ml / min; volumen de muestra inyectada: 20  $\mu$ l) [19].**

La Figura 6 muestra la evolución del rendimiento de los principales productos frente al tiempo de reacción. La xilosa se degrada rápidamente mientras que la glucosa presenta una curva típica de dos consecutivas reacciones. La curva de HMF presenta un máximo debido a su polimerización y luego disminuye a medida que el tiempo de reacción aumenta.



**Figura 6- Producción de productos de hidrólisis frente al tiempo de reacción. (▲: glucosa; ●: xilosa; △: HMF; ○: furfural) [19].**

### 1.2.4.3 Bombeo a escala industrial

En un proceso en el cual se trabaja a altas temperaturas y presiones y donde la disolución a transportar tiene sólidos en suspensión pudiendo ocurrir su precipitación el sistema de movimiento de los sólidos requiere especial atención.

Existen en el mercado las ‘bombas Feluwa’ que son bombas de pistón diafragma manguera, las cuales trabajan hasta presiones de 320 bares [16].

La particularidad de estas bombas es que el principio de membrana plana comúnmente conocido en el mercado de las bombas, ha sido sustituido por una manguera flexible (diafragma-manguera) actuada por un líquido intermedio que transmite el efecto de desplazamiento, es decir, la cámara de trabajo que contiene el fluido a tratar, está herméticamente separada del sistema hidráulico por la manguera y a su vez los dos líquidos hidráulicos (normalmente agua y aceite) están separados por un diafragma. A diferencia de las bombas de manguera mecánicamente accionadas, la manguera de las ‘bombas Feluwa’ de pistón diafragma manguera no se exprime o aplasta, sino que experimenta una especie de ‘movimiento de respiración’ con cada golpe, similar al movimiento de una vena, lo que asegura una vida más larga que la de un diafragma plano [16].

Es constante, con una trayectoria controlada, el efecto de distorsión elástica se dirige de manera concéntrica en las áreas determinadas por su diseño de fabricación.

Algunas de las características de estas bombas se indican a continuación [16]:

- El desplazamiento alterno de la bomba le confiere una operación libre de problemas, considerablemente más prolongada que la de las bombas convencionales de pistón diafragma.
- Operación de alta seguridad gracias a la combinación diafragma plano y diafragma tipo manguera.
- Desplazamiento lineal del fluido sin desviación.
- Adecuado para aplicaciones con presiones de hasta 320 bar.

- Bajo desgaste (largos intervalos entre un proceso de mantenimiento y otro) puesto que el fluido transportado no está en contacto con zonas de sellado móviles.
- El fluido transportado no está en contacto con la carcasa de la bomba, sino solo en el interior del diafragma tipo manguera y las válvulas. Esto le confiere unas ventajas técnicas y económicas únicas, puesto que la carcasa de la bomba puede ser fabricada en un material más económico.
- Respeto por el medioambiente. A prueba de fugas y de operación silenciosa.
- Opciones de estado y diagnóstico de errores, sistemas de regulación de velocidad y control.
- Varias opciones de accionamiento: motor eléctrico, accionamientos neumáticos o hidro-neumáticos.
- Resistente al exceso de presión (como en el caso de bloqueo de las tuberías de descarga) gracias a la válvula de seguridad de exceso de presión instalada en el depósito de fluido hidráulico.
- Debido al principio modular, la bomba puede ser suministrada individualmente con las unidades de depósitos de aire adecuadas.

La curva característica P-Q de las bombas de pistón diafragma se encuentra en el punto *4.3 ANEXO III: Curvas caudal-presión de las bombas de pistón de diafragma manguera.*

## **1.2.5 Modelos cinéticos**

### **1.2.5.1 Descomposición de celulosa**

Según la literatura se han propuesto varios modelos cinéticos para la hidrólisis de celulosa. Algunos modelos cinéticos se describen en las siguientes secciones.

En el año 2000 los científicos Xiuyang et al. [2] propusieron una cinética de primer orden llamada *modelo 1* ( $\ln x = k\tau + C$ ) para ajustar los datos experimentales (ver Figura ).

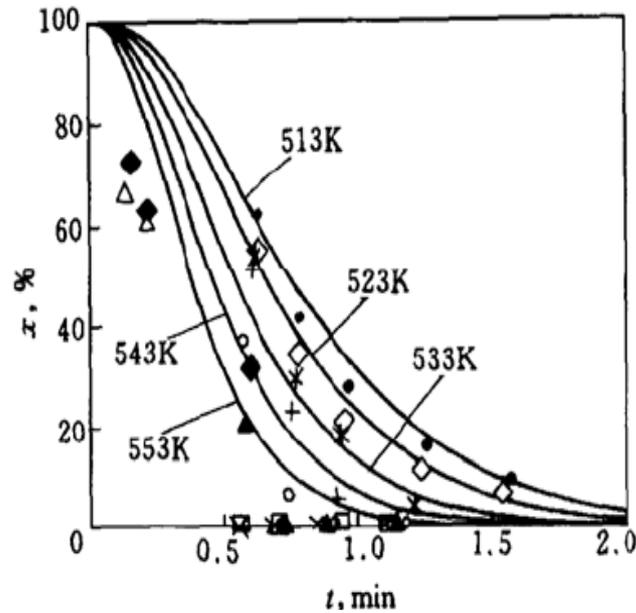
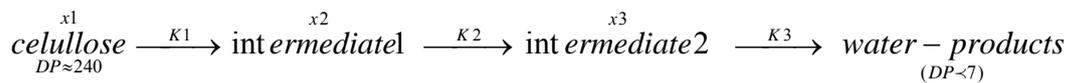


Figura 7 – Efecto de la temperatura y tiempo de residencia en la hidrólisis de celulosa ( $P = 25\text{MPa}$ ,  $w_0 = 0.25\%$ ) [2].

Según la Figura 7, las líneas continuas que son la correlación de los resultados muestran un gran ajuste a bajas temperaturas.

Un nuevo mecanismo de tres pasos fue propuesto (*modelo 2*) para explicar mejor los resultados experimentales de la Figura 5.



Los intermediarios 1 y 2 son oligómeros ( $DP > 6$ ) los cuales no son solubles en agua en condiciones ambientales,  $K$  son constantes,  $\text{min}^{-1}$  y  $x$  se refiere al residuo de celulosa (en masa, %).  $DP$  es el grado de polimerización, del inglés ‘Degree of Polimerization’, el cual influye enormemente en la descomposición de celulosa.

Suponiendo que  $K_1=K_2=K_3=K$ ;  $x=x_1+x_2+x_3$  (1) la siguiente ecuación cinética fue propuesta:

$$x = \left(1 + K\tau + \frac{K^2\tau^2}{2}\right) e^{(-K\tau)} \quad (\text{modelo 2}) \quad (2)$$

#### **1.2.5.1.1 Modelo cinético de Sasaki et al. [13]**

Sasaki et al.[13] observaron que la relativa cristalinidad de los residuos fue la misma que la de la celulosa microcristalina no tratada y que la variación en el grado de polimerización (DP) de todos los residuos mostró la misma tendencia frente a la conversión de celulosa (X).

La celulosa microcristalina es igual que la celulosa cristalina pero sin la región amorfa eliminada en los pretratamientos alcalinos. En agua cuasi crítica y en agua supercrítica, la celulosa puede hincharse o disolverse alrededor de superficie formándose una región amorfa. Pero esta es fácilmente hidrolizada durante la reacción a azúcares o se recrystaliza como celulosa II en el residuo. Por lo que la relativa cristalinidad del residuo no cambia con la temperatura.

La celulosa esta formada por un número alto de microfibras que están formadas por un número de cristales. Se supone que la reacción principal en la superficie de las partículas, microfibras o cristales es la hidrólisis debido a que la región amorfa en la microcristalina celulosa es muy pequeña.

El hecho de que el DP de los residuos disminuye desde 230 hasta 50 con la reacción (sin la temperatura) muestra que la hidrólisis de la celulosa microcristalina no tiene lugar en la superficie de la partícula. Si la hidrólisis ocurriese en la superficie de la partícula de celulosa microcristalina casi no disminuiría el grado de polimerización (DP) de los residuos. Así se puede suponer que la principal reacción en agua cuasi crítica y en agua supercrítica es una combinación de 1) disolución de las microfibras y la siguiente rotura de las microfibras a cristales y 2) rotura de las microfibras a cristales y la siguiente disolución de los cristales.

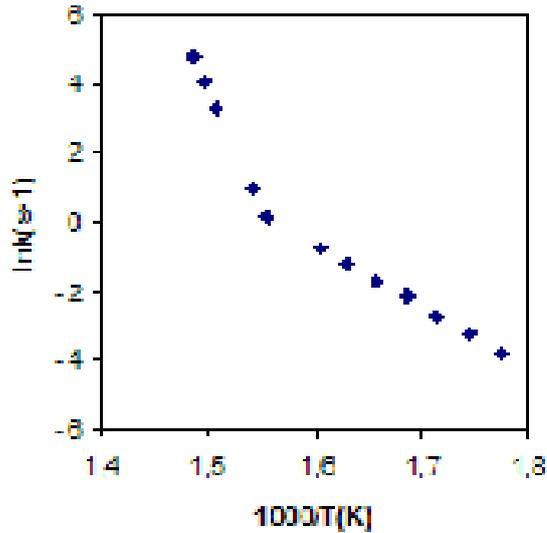
Una vez que se consideraron todos los descubrimientos experimentales, Sasaki et al. [13] propusieron un mecanismo de reacción de la celulosa microcristalina en agua cuasi crítica y en agua supercrítica. En agua subcrítica, los cristales se hidrolizan en la superficie sin disolución o hinchamiento, por lo que la velocidad general de conversión de la celulosa microcristalina es lenta y no hay cristal de celulosa II en el residuo. Sin embargo, en agua cuasi crítica y en agua supercrítica, los cristales se disuelven alrededor de la superficie para formar moléculas de celulosa amorfas. Estas moléculas son inactivas, por lo que son fácilmente hidrolizadas a celulosas de menor DP. Algunas de ellas pasan al agua por la rotura de los enlaces de hidrógeno, mientras que otras se quedan en la superficie del cristal del residuo. La fase liberada al agua es fuertemente

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

hidrolizada a azúcares o cristalizada como celulosa II insoluble en agua después de la reacción. También la región amorfa de la fase polimérica es hidrolizada a azúcares o se disuelve y va desde el polímero hasta el agua. Como consecuencia, la velocidad global de conversión de la celulosa microcristalina es más rápida que en agua cuasi crítica y en agua subcrítica.

Las constantes que describen la conversión de celulosa microcristalina en agua subcrítica y en agua supercrítica están formada por dos tipos de ecuaciones de Arrhenius con un cruce alrededor de 370 °C. Por debajo de 370 °C la reacción fue la hidrólisis en la superficie de celulosa sin su disolución, la energía de activación  $E_a$  y el factor preexponencial  $A$ , para esta región fueron de 145,9 kJ /mol y  $10^{11,9}$  respectivamente. Por el contrario por encima de 370 °C, la velocidad de conversión de celulosa es mucho más rápida que por debajo de 370 °C, la energía de activación y el factor preexponencial fueron respectivamente de 547,9 kJ /mol y  $10^{44,6}$ . Las principales razones de este cambio en la velocidad de conversión de celulosa microcristalina son debidas a la contribución de (1) disolución o hinchamiento y (2) la despolimerización pirolítica de celulosa. Lo primero se justifica por el descubrimiento analítico de que todos los residuos por debajo de 350 °C tuvieron celulosa II y celulosa I. Y lo último, se justifica porque el mecanismo de reacción cambia de un mecanismo de reacción iónico a uno radicalario por disminución de la densidad del agua por incremento de la temperatura a presión constante en agua supercrítica [14]. Con lo que la despolimerización pirolítica tanto la disolución de celulosa microcristalina pueden aumentar a presión constante en agua supercrítica.

La Figura nos muestra el gráfico de Arrhenius para los valores de  $k$  obtenidos desde 320-400 °C a 25 MPa.



**Figura 8-** Ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad de conversión (k) en agua subcrítica y en agua supercrítica a 25 MPa.

Para verificar el mecanismo de reacción propuesto de celulosa microcristalina en agua cuasi crítica y en agua supercrítica, Sasaki et al.[13] propusieron un modelo de grano por disolución de los cristales. Este modelo, supone que los cristales de celulosa microcristalina tienen forma cilíndrica y que los cilindros de celulosa con radio inicial  $r_{g0}$  se encogen a un grano de radio  $r_g$  a través de la hidrólisis de la superficie. Establece que la superficie exterior de los cristales se disuelve o se hincha en agua cuasi crítica y en agua supercrítica y que se recrystalizan como celulosa II en el residuo después de la reacción y decantación. Como resultado el residuo está formado internamente por celulosa I y externamente por celulosa II.

La ecuación que define el modelo es:

$$\frac{dV(X)}{dt} = -k_s S(X) \quad (3)$$

$k_s$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) es la constante de velocidad superficial,  $X$  es la conversión de celulosa,  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) y  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) son la superficie y el volumen de la partícula respectivamente. Siendo  $X = 1 - \frac{V(x)}{V(0)}$ , la velocidad de conversión (3) puede ser expresada como:

$$\frac{dX}{dt} = 2 \frac{k_s}{r_{g,0}} (1 - X)^{1/2} \quad (4)$$

Integrando la ecuación la ecuación 4 se obtiene la ecuación 5

$$k = \frac{k_s}{r_{g,0}} = \frac{1 - (1 - X)^{1/2}}{\tau} \quad (5)$$

donde k (s<sup>-1</sup>) es la constante de velocidad global de conversión de celulosa microcristalina.

Como resultado de esto, el incremento en la velocidad de conversión de celulosa microcristalina en agua cuasi crítica y en agua supercrítica fue causado por la disolución de los cristales de celulosa en las mismas condiciones.

La Tabla 10 muestra las energías de activación y los factores preexponenciales para la hidrólisis de celulosa.

**Tabla 10- Parámetros de la ecuación de Arrhenius [1].**

Presión(MPa)	Temperatura(°C)	Ea(kJ/mol)	A	Literatura
30	290-400	136	7.28E+06	Sasaki et al. <sup>a</sup>
25	200-400	190		Adschiri et al. <sup>b</sup>
25	250-300	215	2.33E+18	Mochidzuki et al. <sup>c</sup>
10	250-300	180	5.9E+14	Mochidzuki et al. <sup>d</sup>
10	250-300	150	1.2E+12	Mochidzuki et al. <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Sasaki, M.; Kabyemela, B.; Malaluan, R.; Hirose, S.; Takeda, N.; Adschiri, T.; Arai, K. J. *Supercrit. Fluids* 1998, 13, 261.

<sup>b</sup> Adschiri, T.; Hirose, S.; Malaluan, R.; Arai, K. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1993, 26, 676.

<sup>c</sup> Mochidzuki, K.; Sakoda, A.; Suzuki, M. *Thermochim. Acta* 2000, 348, 69.

<sup>d</sup> Mochidzuki, K.; Sakoda, A.; Suzuki, M. *Adv. Environ. Res.* 2003, 7, 421.

### 1.2.5.2 Descomposición de glucosa

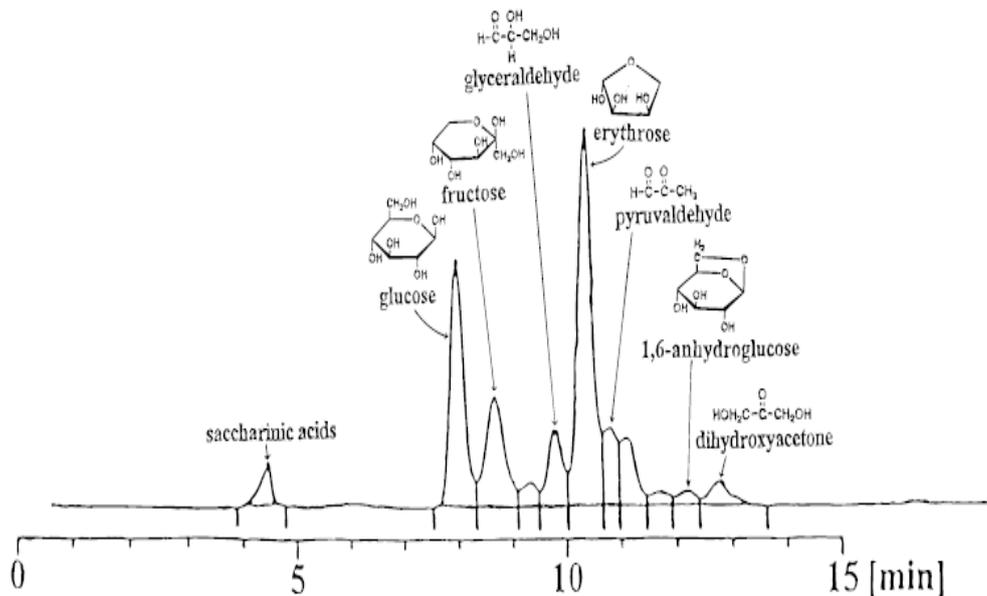
La glucosa es un monómero de celulosa, y un importante intermedio para productos finales como el etanol y gases combustibles. La celulosa se hidroliza y despolimeriza a glucosa como producto intermediario y también a otros productos pirolizados [20].

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Sasaki et al. [21] demostró que la hidrólisis tiene lugar rápidamente en agua supercrítica. La descomposición de glucosa es también rápida, sin embargo tiene como último producto 5-HMF [20].

A 573 K y 40 MPa la glucosa se descompone en una variedad de productos principalmente líquidos como azúcares solubles como fructosa, 1,6-anhidroglucosa, dihidroxiacetona y apenas gases. Mientras que a 873 K la glucosa se gasifica totalmente [22].

La Figura 9 muestra los productos obtenidos a 673 K, 35 MPa, y 0,09 s.



**Figura 9- Cromatograma típico de la descomposición de glucosa a 673 K, 35 MPa y 0.1 s [22].**

Mecanismos de reacción y cinéticas de glucosa han sido propuestos tras los experimentos observados en el laboratorio.

Por ejemplo Kabyemela et al. [22] propuso que la glucosa se descompone en productos ( $k_g$ ), y también epimeriza a fructosa ( $k_{gf}$ ) la cual más tarde se descompone ( $k_f$ ). ( Figura ) La constante de descomposición global de la glucosa es  $k_{gtot}$  que es la suma de  $k_g$  and  $k_{gf}$ . Este modelo es similar al que propusieron Bonn y Bobleter (1983).

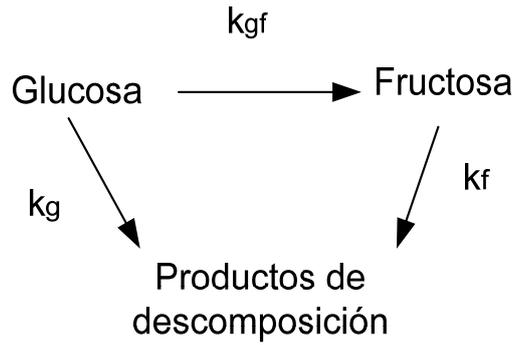


Figura 10- Esquema del modelo cinético [22].

Las ecuaciones diferenciales correspondientes a la Figura son:

$$\frac{dG}{dt} = -(k_g + k_{gf})G \quad (6)$$

$$\frac{dF}{dt} = k_{gf}G - k_f F \quad (7)$$

G y F son las concentraciones de glucosa y fructosa.

La Tabla 11 muestra las constantes de reacción a cada temperatura y presión.

Tabla 11- Constantes cinéticas [22].

Temperatura(°C)	Presión(MPa)	$k_g$	$k_{gf}$	$k_f$	$k_{g,tot}$
300	25	0.21	0.24	0.82	0.50
300	40	0.15	0.35	1.0	0.45
350	25	1.1	1.1	3.0	2.2
350	40	1.0	1.0	3.0	2
400	30	9.9	11.7	44.0	21.6
400	35	9.3	7.3	24.6	16.6
400	40	8.9	6.9	21.4	15.8

Yoshida et al. [20] propusieron el siguiente mecanismo para el comportamiento de la glucosa en condiciones subcríticas ( Figura ).

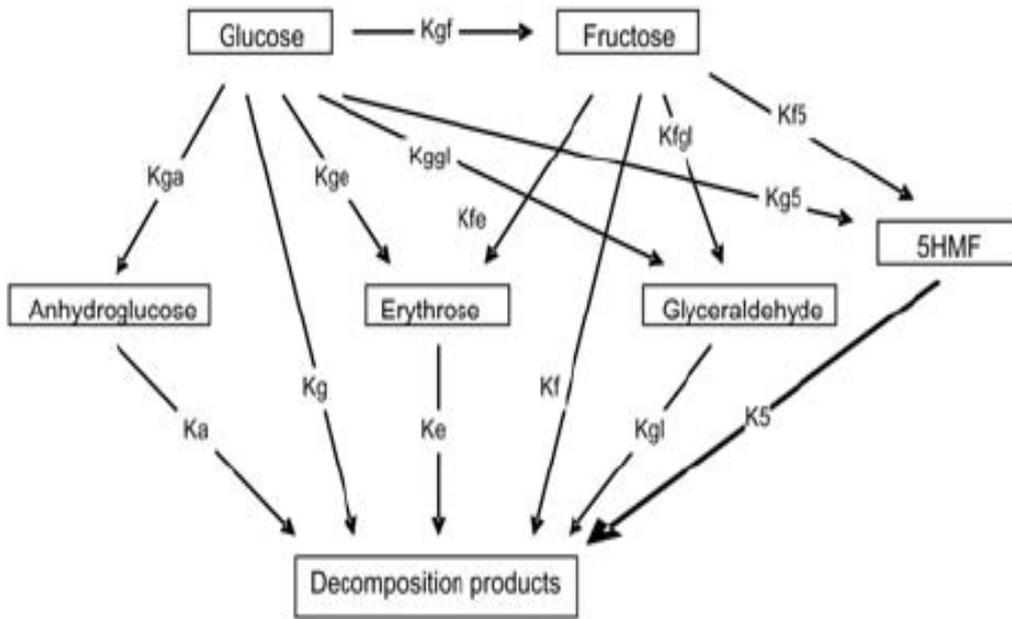


Figura 11- Mecanismo de descomposición de productos de glucosa [20].

Las ecuaciones de velocidad para los compuestos identificados y determinados en los experimentos fueron:

$$\frac{dC_{glu}}{dt} = -(K_g + K_{gf} + K_{ga} + K_{ge} + K_{ggl} + K_{g5}) \times C_{glu} \quad (8)$$

$$\frac{dC_{fru}}{dt} = K_{gf} \times C_{glu} - (K_f + K_{fe} + K_{fgl} + K_{f5}) \times C_{fru} \quad (9)$$

$$\frac{dC_{ery}}{dt} = K_{ge} \times C_{glu} + K_{fe} \times C_{fru} - K_e \times C_{ery} \quad (10)$$

$$\frac{dC_{AHG}}{dt} = K_{ga} \times C_{glu} - K_a \times C_{AHG} \quad (11)$$

$$\frac{dC_{gly}}{dt} = K_{ggl} \times C_{glu} + K_{fgl} \times C_{fru} - K_{gl} \times C_{gly} \quad (12)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = K_g 5 \times C_{glu} + K_f 5 \times C_{fru} - K_5 \times C_{HMF} \quad (13)$$

Los rendimientos calculados de glucosa fueron iguales que los experimentales, sin embargo para otros compuestos como fructosa, 1,6 anhidroglucosa el ajuste fue peor. Para mejorarlo, Yoshida et al. [20] establecieron órdenes de reacción distintos a uno.

La Tabla 12 muestra los parámetros cinéticos tanto los órdenes de reacción para estas ecuaciones.

**Tabla 12- Parámetros de reacción para ecuaciones de ordenes distintos a cero en la descomposición de glucosa [20].**

Constantes	A(s <sup>-1</sup> )	ΔE ( kJ /mol)	Orden de reacción
Kg	0	-	-
Kf	9.70E+03	50.7	1.13
Kgf	7.07E+04	77.5	0.69
Kga	4.32E+15	178.0	1.37
Kge	1.25E+10	126.0	1.23
Kggl	4.41E+08	120.4	0.56
Kg5	4.41E+08	124.2	0.90
Kfe	0	-	-
Kfgl	0	-	-
Kf5	0	-	-
Ka	9.88E+14	219.9	1.02
Ke	1.93E+06	76.0	1.06
Kgl	8.64E+05	64.2	1.04
K5	0	-	-

Los órdenes de reacción en la descomposición de fructosa (Kf), eritrosa (Ke) gliceraldehído (Kgl) y 1,6 anhidroglucosa (Ka) pueden ser considerados de orden 1 sin un error excesivo. El orden de reacción para la conversión de glucosa en fructosa (Kgf)

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

es menos de la unidad (0,69) y los de glucosa a 1,6 anhidroglucosa (Kga) y a eritrosa (Kge) son mayores que uno.

La Tabla 13 indica la energía de activación y el factor preexponencial para la descomposición de glucosa a cada temperatura y presión.

**Tabla 13- Parámetros cinéticos de la descomposición de glucosa [1].**

Presión (MPa)	T(°C)	Tiempo de residencia(s)	Ea(kJ /mol)	Factor preexponencial (A)	Literatura
25	175-400	0.11-382.5	121	131E+11	Matsumura et al. <sup>a</sup>
25-40	300-400	0.2-2	96	2.57E+11	Kabyemela et al.(1997) [22]
25			88		Amin et al. <sup>b</sup>
25			121		Bobleter and Pape <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Matsumura, Y.; Yanachi, S.; Yoshida, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 1875.

<sup>b</sup>Amin, S.; Reid, R. C.; Modell, M. Reforming and decomposition of glucose in an aqueous phase. Presented at the Intersociety Conference on Environmental Systems, San Francisco, CA, 1975.

<sup>c</sup>Bobleter, O.; Pape, G. *Monatsh. Chem.* 1968, 99, 1560.

### 1.2.6 Métodos de separación de los productos de hidrólisis

Como hemos visto los productos de hidrólisis son sólidos, líquidos y gases. Los gases y sólidos se separan a través de separadores gas-sólido y los sólidos y líquidos a través de separadores sólido-líquido (filtros, ciclones, etc) [2].

Los métodos de separación de azúcares encontrados en bibliografía son: separaciones cromatográficas (adsorción cromatográfica y gel permeación) intercambios iónicos y ultrafiltración.

Se mostrarán características y ventajas de estos métodos de separación.

### **1.2.6.1 Separaciones cromatográficas**

Los componentes a ser separados se distribuyen entre dos fases: la fase estacionaria y la fase móvil. La fase móvil es un fluido (gas, líquido o un fluido supercrítico) que lleva la muestra a través de la fase estacionaria con diferentes velocidades para separar los componentes.

La función de una columna cromatográfica es proporcionar movilidad a los componentes a través de la columna. La regeneración de una columna cromatográfica es menos inusual que en el intercambio iónico [23].

#### **1.2.6.1.1 Adsorción cromatográfica**

Es probablemente la cromatografía más antigua. Utiliza un líquido o un gas que es absorbido en una fase estacionaria sólida (adsorbente).

Este método ha sido usado para separar azúcares de esteres [24].

#### **1.2.6.1.2 Cromatografía de permeación en gel**

Es una técnica basada en el peso molecular, es también llamada SEC (size exclusion chromatography). Emplea como fase estacionaria un sólido poroso como silica gel que contiene poros de dimensiones adecuadas para efectuar la separación deseada [25].

Se ha usado particularmente para determinar el peso molecular de polímeros sintéticos, al menos 50 tipos de polímeros han sido caracterizados. Estos incluyen resinas alcalinas, cauchos naturales y sintéticos, esteres, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliestirenos, poliacrilatos, resinas fenólicas y un amplio rango de materiales oligoméricos.

Es también capaz de hacer separaciones de compuestos de bajo peso molecular. Es importante cuando especies de bajo y alto pesos moleculares están presentes en la misma muestra [25].

#### **1.2.6.2 Resinas de intercambio iónico**

Las resinas de intercambio iónico intercambian iones de la matriz polimérica con iones presentes en la disolución que pasan a través de ella. Se usan generalmente en purificaciones y descontaminación (ablandamiento de agua, separaciones metálicas, purificaciones de productos farmacéuticos y procesos con azúcares) [23].

Comercialmente las resinas de intercambio iónico que se venden son resinas de cloro. Estas resinas no separan azúcares entre ellos, pero pueden convertirse en resinas hidroxilo

poniendo en contacto la resina con hidroxil que contiene típicamente una disolución de 1 M NaOH [23].

Las resinas de intercambio aniónico de  $\text{HSO}_3$  han sido usadas para separar mezclas de fructosa y glucosa en columnas de escalas analíticas [26]]. La fructosa es llevada fuera con la fase móvil en estas resinas. Estas resinas sufren dos procesos destructivos, el primero conocido como autooxidación es causado por el ataque de oxígeno que está disuelto en el agua en la matriz. La autooxidación es acelerada por impurezas de los iones metálicos como  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$  que precipitan como hidróxido férrico que bloque el lecho de resina y reduce el intercambio. El otro proceso es conocido como ensuciamiento mecánico. Los poros de la resina son bloqueados y ensuciados debido a la acumulación de materia orgánica que irremediablemente forma una fuente de nutrientes para el crecimiento continuo de microorganismos [26].

Debido a eso, se necesitan agentes adicionales entre los ciclos para regenerar y limpiar la resina.

Las principales ventajas del intercambio iónico son: bajos costes de capital, se requiere poco energía y los productos regenerantes son baratos [27].

### **1.2.6.3 Ultrafiltración**

Es una variedad de separaciones por membrana que separa sólidos suspendidos (solutos) dependiendo del tamaño. Las membranas de ultrafiltración tienen tamaños de poros comprendidos entre 0,01 – 0,10  $\mu\text{m}$  y son hechas principalmente de materiales poliméricos como polisulfona (PS), polietersulfona (PES), polipropileno (PP), o polivinilideno fluoruro (PVDF) [28].

La configuración de la membrana es normalmente en flujo cruzado [28]. Estos materiales permiten el uso de fuertes desinfectantes como hipoclorito que causa la eliminación del crecimiento de bacterias [29].

Se usa la ultrafiltración en la industria para purificar y concentrar disoluciones macromoleculares, especialmente disoluciones de proteínas. Las ventajas de los procesos de ultrafiltración son: la automatización y el escalado son simples, se requieren tiempos de proceso cortos, los costes energéticos, los residuos generados son bajos, las condiciones de operación son suaves. Sin embargo, las operaciones de membrana tienen

la desventaja del ensuciamiento causado por el aumento de la concentración de soluto en la superficie de la membrana [30].

La ultrafiltración ha sido usada para separar azúcares de sus mezclas y para eliminar azúcares de zumos de frutas [30]. Por ejemplo Wei et al. [30]. separó polifenoles y azúcares de zumo de manzana por ultrafiltración en modo cruzado.

En cuanto a la eliminación de los compuestos inhibidores de la fermentación del hidrolizado, varios tratamientos fisicoquímicos han sido estudiados, entre los métodos más utilizados, con buenos resultados, se encuentra la adsorción con carbón activado [31]

Un método novedoso que se está utilizando en la actualidad es el tratamiento de neutralización y/o purificación con resinas de intercambio iónico que remueve eficientemente no solo el color del hidrolizado, sino también compuestos fenólicos, ácidos orgánicos e inorgánicos, compuestos furánicos y metales, que son inhibidores del proceso fermentativo [32].

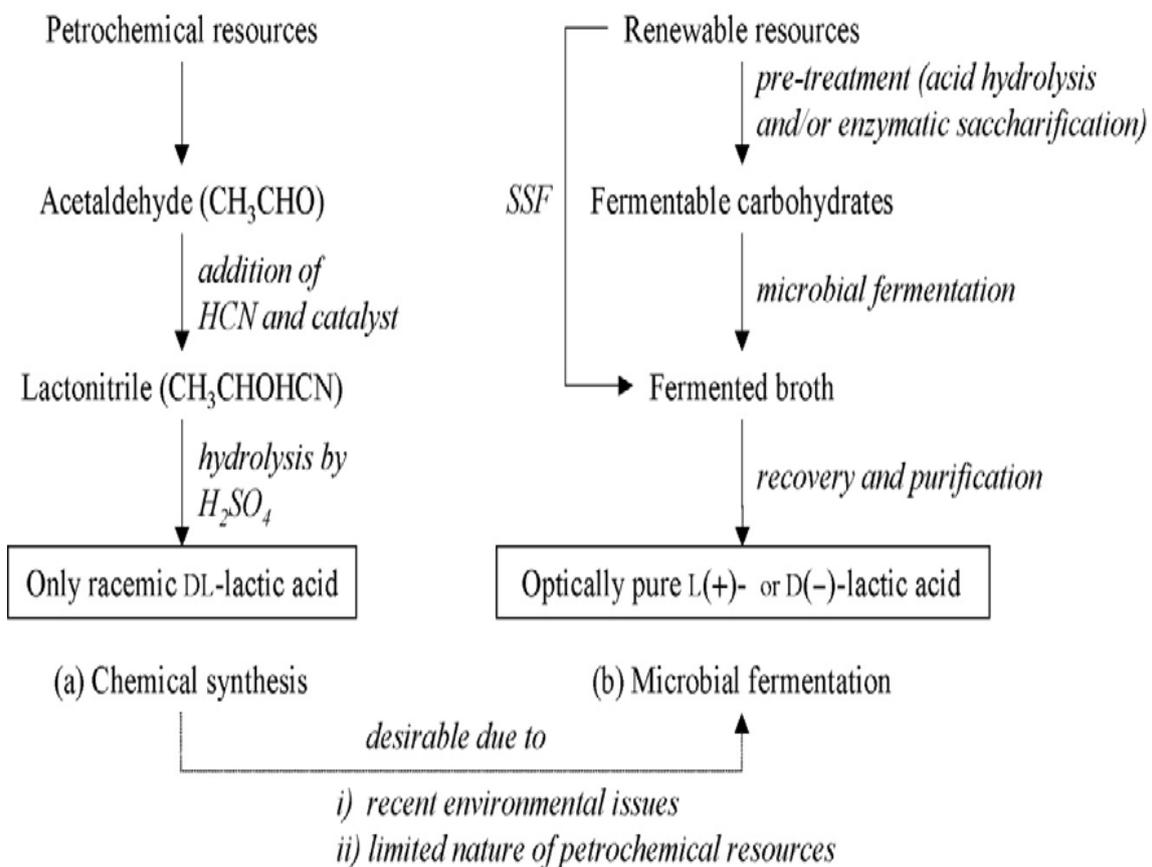
Viñals et al. [31] usaron dos resinas de intercambio iónico (TH1 Y TH2) y una de carbón activado (TH3) para el hidrolizado de bagazo de caña de azúcar, un residuo lignocelulósico de la industria azucarera, con alto contenido en xilano.

### **1.2.7 Ácido láctico**

El ácido láctico fue descubierto en la leche cortada por Scheele en 1780, quién creía que era un componente de la leche. En 1789, Lavoisier llamó a este componente de la leche '*acide lactique*', que pudo ser el origen del actual nombre para el ácido láctico. En 1857, Pasteur descubrió que no era un componente de la leche, pero si un metabolito de la fermentación que procedía de ciertos microorganismos [33]. El ácido láctico puede ser producido tanto por fermentación microbiana como por síntesis química (Figura ).En los años 60 se descubrió un método para sintetizar ácido láctico químicamente debido a la necesidad de un ácido láctico no termolábil para la industria panadera [34].

Hay dos tipos de isómeros ópticos de ácido láctico: L (+) y D (-). El isómero D (-) puede resultar dañino par el metabolismo humano y producir acidosis y descalcificación [35]. Aunque el ácido láctico racémico DL se produce siempre por síntesis química de los recursos petroquímicos, los ácidos lácticos L (+) o D (-) pueden ser obtenidos puros por fermentación microbiana de recursos renovables cuando el microorganismo

apropiado que puede producir solamente uno de los isómeros se selecciona [36]. La pureza óptica del ácido láctico es crucial para las propiedades físicas del ácido poliláctico (PLA) y los ácidos lácticos puros L (+)- o D (-) que se prefieren al ácido láctico racémico DL pueden ser polimerizados a un ácido poliláctico (PLA) de alta cristalinidad que es adecuado para usos comerciales [37-38]. Por lo tanto la producción biotecnológica del ácido láctico ha tenido un alto interés recientemente, desde que puede ser una alternativa a la contaminación medioambiental causada por la industria petroquímica y a los limitados recursos petroquímicos.



**Figura 12-** Esquema de los dos métodos de producción de ácido láctico; síntesis química (a) y fermentación microbiana (b).

El ácido láctico se usa como conservante, acidulante, y saborizante, en la industria alimentaria, en la industria textil y farmacéutica, y en la industria química como materia prima para la producción de éster de lactato, propilenoglicol, 2,3-pentanodieno, ácido propanoico, ácido acrílico, acetaldehído y dilactido [39-40].

Actualmente, el consumo de ácido láctico ha aumentado considerablemente debido a que es la materia prima para la producción de PLA (polylactic acid), un conocido bioplástico [35-41]. La demanda mundial de ácido láctico se estima que puede pasar de manera brusca 130 000 a 150 000 toneladas por año [42].

La producción biotecnológica de ácido láctico requiere bajos costes de manufacturación, y una materia lignocelulósica como la madera, preferible a los refinados sustratos (glucosa, sucrosa, etc.) debería de ser usada [43]. El hidrolizado de madera ofrece una posibilidad atractiva como sustrato en la producción biotecnológica del ácido láctico, pero el rendimiento y la productividad en la fermentación del hidrolizado de madera son por lo general bajos debido a la presencia de compuestos inhibidores generados durante la explosión con vapor y los pasos de hidrólisis [43].

Los procesos biotecnológicos para la producción de ácido láctico incluyen la fermentación láctica y la purificación o/y recuperación del producto [44].

#### **1.2.7.1 SSF**

Los esquemas del proceso para la producción de ácido láctico a partir de biomasa celulósica son parecidos a aquellos propuestos para la producción de etanol a partir de biomasa [45]. Un esquema es la sacarificación y fermentación simultánea (SSF) en inglés 'simultaneous saccharification and fermentation'. SSF es un bioproceso capaz de convertir directamente materiales lignocelulósicos en productos finales [45].

SSF ha sido investigado extensivamente y paralelamente con la producción de etanol a partir de biomasa celulósica [45].

Recientemente ha sido también utilizado como medio de producción de ácido láctico. Hay un aspecto técnico en la fermentación láctica que la convierte apropiada para operaciones SSF. Muchas de las bacterias son termotolerantes. La temperatura de operación de SSF puede así ser llevada al nivel óptimo de las enzimas 'celulasas', convirtiendo el proceso global en más eficiente, especialmente en el uso de las enzimas. Además, no se forma dióxido de carbono en la fermentación del ácido láctico, el sustrato de carbono es más eficiente utilizado en la fermentación del ácido láctico que en la fermentación de etanol [45].

### **1.2.7.2 Microorganismos en la producción de ácido láctico**

Los microorganismos que pueden producir ácido láctico pueden ser divididos en dos grupos: bacterias y hongos [41]. Los microorganismos usados en las recientes investigaciones de la producción biotecnológica de ácido láctico se resumen en la Tabla 1. Aunque la mayoría de las investigaciones de la producción de ácido láctico fueron llevadas a cabo con bacterias de ácido láctico LAB (lactic acid bacteria), hongos filamentosos como los *Rhizopus* que usan la glucosa aeróbicamente para producir ácido láctico. La especie de los *Rhizopus* como *R. oryzae* y *R. arrhizus* tienen una actividad enzimática amitótica que es capaz de convertir almidón directamente a L (+). La fermentación por hongos tiene algunas ventajas como que el *R. oryzae* necesita medios sencillos para producir el ácido láctico L(+) pero necesitan una aireación muy fuerte porque el *R. oryzae* es estrictamente aerobio [46]. La fermentación fúngica tiene una baja velocidad de producción, por debajo de 3 g/(L•h), debido probablemente a la baja velocidad de reacción causada por limitaciones de transferencia de masa [47]. El bajo rendimiento de la fermentación fúngica es atribuido a la formación de subproductos como el ácido fumárico y el etanol [46].

Las bacterias de ácido láctico (LAB) pueden ser clasificadas en dos grupos: homofermentativas y heterofermentativas. Mientras que las homofermentativas convierten la glucosa casi exclusivamente en ácido láctico, las heterofermentativas catabolizan glucosa en etanol y CO<sub>2</sub> en vez de ácido láctico. Las homofermentativas metabolizan normalmente glucosa a través del mecanismo Embden-Meyerhof (glicólisis). En la glicólisis, dos moléculas de ácido láctico se producen a partir de cada molécula de glucosa con un rendimiento de más de 0.90 g/g [48-49]. Solamente las homofermentativas se usan para la producción comercial de ácido láctico [36-50].

**Tabla 1-Microorganismos usados en las recientes investigaciones en la producción biotecnológica de ácido láctico [51-52].**

Organism	$\gamma$ (lactic acid)	$\eta$ (yield)	Productivity
	g/L	g/g	g/(L·h)
<i>Rhizopus oryzae</i> ATCC 52311	83.0	0.88	2.6
<i>Rhizopus oryzae</i> NRRL 395	104.6	0.87	1.8
<i>Enterococcus faecalis</i> RKY1	144.0	0.96	5.1
<i>Lactobacillus rhamnosus</i> ATCC 10863	67.0	0.84	2.5
<i>Lactobacillus helveticus</i> ATCC 15009	65.5	0.66	2.7
<i>Lactobacillus bulgaricus</i> NRRL B-548	38.7	0.90	3.5
<i>Lactobacillus casei</i> NRRL B-441	82.0	0.91	5.6
<i>Lactobacillus plantarum</i> ATCC 21028	41.0	0.97	1.0
<i>Lactobacillus pentosus</i> ATCC 8041	21.8	0.77	0.8
<i>Lactobacillus amylophilus</i> GV6	76.2	0.70	0.8
<i>Lactobacillus delbrueckii</i> NCIMB 8130	90.0	0.97	3.8
<i>Lactococcus lactis</i> ssp. <i>lactis</i> IFO 12007	90.0	0.76	1.6

### 1.2.7.3 Producción de ácido láctico por fermentación

Los métodos más frecuentes utilizados para la producción de ácido láctico son discontinuos (batch), lotes alimentados (fed-batch), repetición de batch (repeated batch) y continuos. En las fermentaciones discontinuas y en los lotes alimentados se obtienen concentraciones de ácido láctico más altas que en los cultivos continuos, mientras que productividades más altas pueden alcanzarse en las fermentaciones continuas [36]. Otra ventaja de las fermentaciones continuas es la posibilidad de hacer el proceso durante más tiempo. En la Tabla 15 se resumen los métodos utilizados en los más recientes estudios de la producción biotecnológica de ácido láctico.

**Tabla 15- Diferentes métodos de fermentación en la producción biotecnológica de ácido láctico [53-54-55].**

Organism	Fermentation mode	$\gamma$ (lactic acid)	Productivity
		g/L	g/(L·h)
<i>Lactobacillus casei</i> SU No 22 + <i>Lactobacillus lactis</i> WS 1042	fed-batch, coimmobilization	47.0	2.0
<i>Enterococcus faecalis</i> RKY1	batch	95.7	4.0
	repeated batch, cell-recycle <i>via</i> membrane	93.2	6.4
<i>Lactobacillus rhamnosus</i> ATCC 10863	batch	~ 120.0	2.1
	continuous, cell-recycle <i>via</i> membrane	92.0	57.0
<i>Lactobacillus casei</i> ssp. <i>rhamnosus</i> ATCC 11443	continuous, cell-recycle <i>via</i> immobilization	22.4	9.0
<i>Lactobacillus delbrueckii</i> NRRL B445	fed-batch, <i>in situ</i> removal <i>via</i> solvent extraction	~ 23.1	0.2
<i>Lactococcus lactis</i> IO-1 JCM 7638	batch, <i>in situ</i> removal <i>via</i> electro dialysis	~ 39.0	0.9
<i>Lactobacillus rhamnosus</i> IFO 3863	batch	98.0	1.9
	continuous, <i>in situ</i> removal <i>via</i> electro dialysis	~ 20.0	8.2
<i>Lactobacillus helveticus</i> CNRZ 303	continuous, cell-recycle <i>via</i> membrane	55.0	7.1
<i>Lactobacillus delbrueckii</i> CECT 286	continuous, <i>in situ</i> removal <i>via</i> ion-exchange resin	26.1	10.4

Los sistemas de reciclado de células, junto con los sistemas de repetición de batch (repeated batch) y los procesos continuos permiten alcanzar una alta concentración de células y una alta productividad del producto [54-[56].

La producción de ácido láctico sufre una inhibición final. El ácido láctico sin disociar pasa a través de la membrana de las células y se disocia en el interior. El mecanismo de inhibición del ácido láctico esta probablemente relacionado con la solubilidad del ácido láctico no disociado en la membrana citoplasmática y la no solubilidad del lactato disociado que causan la acidificación del citoplasma y el fallo de las fuerzas motrices del protón .

Influye en el gradiente de pH transmembrana y disminuye la cantidad de energía disponible para el crecimiento de la célula [57-[58] .Por lo tanto para aliviar el efecto inhibitor del ácido láctico durante la fermentación, se tiene que eliminar *in situ* selectivamente desde el caldo de la fermentación.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Actualmente, varios intentos han sido llevados a cabo para eliminar el ácido láctico simultáneamente a la vez que se forma, como la extracción reactiva del ácido láctico en el caldo de fermentación [59]. Ellos probaron que *in situ* la extracción fue posible con el uso de di-n-octilamina y mediante el ajuste del caldo de fermentación a pH=5 con amoníaco. Iyer and Lee [ 60] consiguieron extraer el ácido láctico simultáneamente a través de un sistema de dos extractores-fermentadores. El sistema operaba por lotes alimentados con eliminación *in situ* del ácido láctico por extracción de solvente. Min-Tian et al. [61] desarrollaron un sistema de fermentación electrodiálisis continua para la producción de ácido láctico. En su investigación, el sistema de fermentación electrodiálisis con un medidor de nivel fue el más eficiente sistema y un alto rendimiento puede ser obtenido si la concentración de glucosa en el caldo puede ser controlada para mantenerse en un nivel bajo.

También membranas de nanofiltración y resinas de intercambio iónicas han sido ocasionalmente usadas con los biorreactores para la eliminación *in situ* del ácido láctico [44].



### **1.3 OBJETIVOS**



### **1.3 OBJETIVOS**

El objetivo del presente proyecto es el diseño de un proceso de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica con una capacidad de 700 kg/h de celulosa. Los pasos previos a la obtención de celulosa como son los pretratamientos de la materia prima (paja de cebada) quedan fuera del diseño.

Para ello se hizo un estudio bibliográfico del estado del arte, seleccionando el tipo de reactor y sus condiciones para efectuar la hidrólisis, el proceso de enfriamiento adecuado para evitar la degradación de la glucosa producida y la separación de los compuestos inhibidores de la fermentación.

La instalación se ubicará en una parcela del término municipal de Cabezón de Pisuerga.

La hidrólisis de celulosa en agua supercrítica tiene sus antecedentes en la descomposición hidrotermal de la biomasa por Bobleter et al. (1994).



## **2. INGENIERIA BÁSICA**



## **2. 1 ALTERNATIVAS Y SELECCIÓN DEL PROCESO**



## **2. 1 ALTERNATIVAS Y SELECCIÓN DEL PROCESO**

### **2.1.1 Selección de la materia prima**

El tipo de materia prima influye en el proceso de hidrólisis de celulosa. Por lo tanto, una biomasa con poca cantidad de lignina es más fácil de hidrolizar y conlleva menos costes en el pretratamiento.

Según la

Tabla 2 en el apartado 1.2.2 Pretratamientos de biomasa, la fibra de maíz tiene la menor cantidad de lignina (8,4 %) pero también tiene la menor cantidad de celulosa y hemicelulosa (14,28 y 16,8%).

La biomasa con mayor cantidad de lignina de la Tabla 2 es el bagazo de caña.

La producción de caña de azúcar es casi inexistente o nula en España. Hasta hace unos años, los pueblos de la costa de Granada tenían una economía basada en el cultivo de caña de azúcar. Sin embargo, este cultivo desapareció en el año 2006 cuando se cerró la última fábrica en Salobreña.

Los principales productores de caña de azúcar son Brasil con el 34 % de la producción mundial, India 18 %, China 7 %, Pakistán 4 %, Méjico 4 %, Tailandia 3 %, Colombia 3 %, y otros países que representan el 27 % (FAO, 2005); para la India, Pakistán, Cuba y Turquía representa la base de su economía.

La material prima elegida fue la paja de cebada que tiene entre un 40-44 % de celulosa, 28-30 % de hemicelulosa y entre 20-22 % de lignina.

La cebada es el primer cultivo español, tanto por superficie como por valor de producción [66], y del contexto internacional España es el primer país europeo en cuanto a superficie dedicada al cultivo de cebada y el cuarto mundial después del conjunto de estados de la antigua Unión Soviética, Estados Unidos y Canadá.

Las cifras oficiales han registrado una cosecha de cereales de invierno pasado en torno a las 19 millones de t, con un aumento de la superficie sembrada de casi 500000 ha sobre la campaña pasada, de los cuales 11 millones de toneladas corresponden a la producción de cebada.

### **2.1.2 Selección del pretratamiento**

En primer lugar, la biomasa es sometida a un tratamiento físico, en este caso es una molienda en húmedo, así se reduciría el riesgo de explosión, y para prepararla (mayor

accesibilidad) para el siguiente proceso. A continuación la biomasa es sometida a un pretratamiento químico, que consta de dos partes, primero la biomasa se sometería a un tratamiento de agua caliente a presión a 180 °C en un reactor a contracorriente, (la descomposición de hemicelulosa empieza a 180 °C [1], y por último se hace un pretratamiento alcalino (150 °C durante 2 horas) para separar la lignina.

La idea del pretratamiento ácido fue descartada debida fundamentalmente a que se usa para adecuar la biomasa para la hidrólisis enzimática [7], y debido también a que es el pretratamiento más caro (Ver Tabla 4).

### **2.1.3. Optimización del reactor**

Para la optimización del reactor se ha usado un modelado el cual se describe a continuación.

#### **2.1.3.1 Modelado del reactor**

Se presenta un modelo matemático en estado estacionario de un reactor tubular isotérmico para la hidrólisis de celulosa. Se ha simplificado el mecanismo de hidrólisis de la celulosa en dos pasos: 1) descomposición de la celulosa. Se toma como simplificación que toda la celulosa reaccionada se convierte en glucosa, obviando la presencia de los diferentes oligosacáridos. La descomposición se modela según la cinética propuesta por Sasaki et al.

[13], y 2) descomposición de la glucosa en subproductos.

Para la descomposición de la glucosa se ha considerado el modelo cinético propuesto por Kabymela et al. [22]. Este modelo considera que la glucosa se descompone en fructosa y que la fructosa formada y la glucosa se descomponen a su vez en subproductos. Como simplificación todos los subproductos se han asimilado a 5-HMF.

Por lo que el sistema consiste en cuatro reacciones en paralelo, la primera de ellas es la desaparición de celulosa, la segunda, la tercera y la cuarta son las apariciones de glucosa, fructosa y 5-HMF respectivamente. Por lo que a la velocidad de conversión de glucosa la contribuyen tres términos, el primero lo que proviene de la desaparición de celulosa y lo que desaparece para formar fructosa y 5-HMF.

La cinética de descomposición de la celulosa sigue el modelo de Sasaki et al.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

[13]. Este modelo establece que la celulosa microcristalina se disuelve alrededor de su superficie en agua cuasi crítica y en agua supercrítica, la cual se rompe y pasa al agua donde es fuertemente hidrolizada a azúcares. El rendimiento de los productos de hidrólisis en agua supercrítica son mayores que los de en agua subcrítica, a bajas temperaturas, la velocidad de conversión de glucosa es mucha más rápida que la velocidad de hidrólisis de la celulosa. Así, los productos de hidrólisis tales como glucosa u oligómeros, se descomponen rápidamente y no se obtienen productos de hidrólisis. Sin embargo, como hemos visto en el apartado 1.25.1.1 Modelo cinético de Sasaki et al. alrededor del punto crítico (370°) la velocidad de hidrólisis es un orden de magnitud más alta y es más rápida que la velocidad de descomposición de glucosa u oligómeros.

Por lo que la ecuación de Arrhenius tiene una forma u otra según la temperatura a la que nos encontremos.

Las cinéticas de descomposición glucosa y fructosa son de primer orden y siguen las ecuaciones propuestas por Kabyemela et al. [22].

$$\frac{dG}{dt} = -(k_g + k_{gf})G \quad (6)$$

$$\frac{dF}{dt} = k_{gf}G - k_f F \quad (7)$$

Las ecuaciones que definen el modelo son cuatro cuyas expresiones se representan a continuación.

Conversión de celulosa (X)

$$\frac{dX}{dz} = \frac{(m_{celo} - n_{cil} \pi X \rho_{cel})}{m_{celo}} \quad (14)$$

Cantidad de glucosa en kmol /h

Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

$$\frac{dx(2)}{dz} = \frac{m_{celo} \pi D_{rm}^2 \rho_{H2O} 3600}{4M} 2k \frac{(1-x)^{0.5}}{M_{glu} - 18.015} - \frac{\pi D_{rm}^2}{4} (k_g + k_{gf}) x(2) \frac{\rho_{H2O} 3600}{M} \quad (15)$$

Cantidad de fructosa en kmol /h

$$\frac{dx(3)}{dz} = \frac{\pi D_{rm}^2}{4} \left( k_{gf} (x(2) - k_f x(3)) \frac{\rho_{H2O} 3600}{M} \right) \quad (16)$$

Cantidad de 5-HMF en kmol /h

$$\frac{dx(4)}{dz} = \frac{\pi D_{rm}^2}{4} (k_g x(2) + k_f x(3)) \frac{\rho_{H2O} 3600}{M} \quad (17)$$

Donde

X: Conversión de celulosa.

$m_{celo}$ : Flujo másico de celulosa en kg/h

x (2): Flujo de glucosa, en kmol /h

x (3): Flujo de fructosa. en kmol /h

x (4): Flujo de 5-HMF en kmol /h

$\rho_{cel}$ : Densidad de celulosa.

$\rho_{H2O}$ : Densidad del agua

$m_0$ : Flujo másico de disolución en kg/h.

$D_{rm}$ : Diámetro interno del reactor en m del reactor.

$k_g$ : Constante de descomposición de glucosa

$k_{gf}$ : Constante de epimerización de glucosa a fructosa.

$k_f$ : Constante de descomposición de fructosa.

k: Constante de velocidad global de conversión celulosa microcristalina.

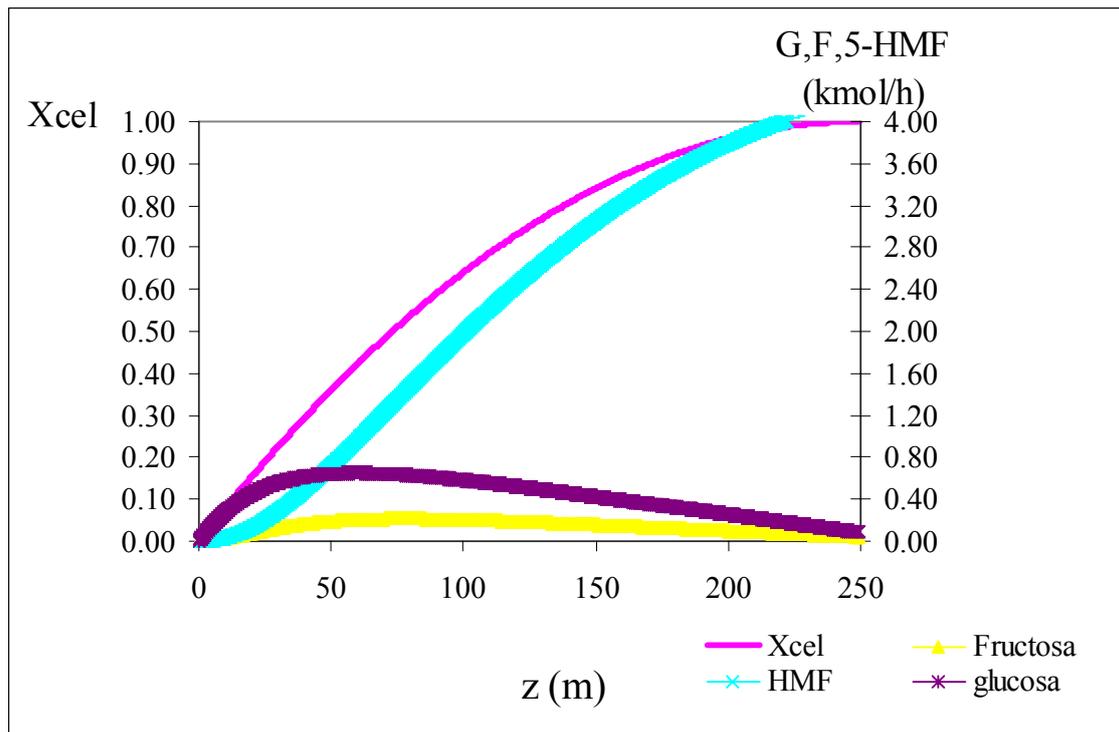
La densidad de la mezcla se aproxima como la densidad del agua. Las densidades del agua se han calculado en función de la presión y la temperatura a partir de los valores admitidos por la IAPWS 1997 [66]. El modelo se ha resuelto usando el método de Runge Kutta de cuarto orden.

### **2.1.3.2 Resultados de la optimización del reactor**

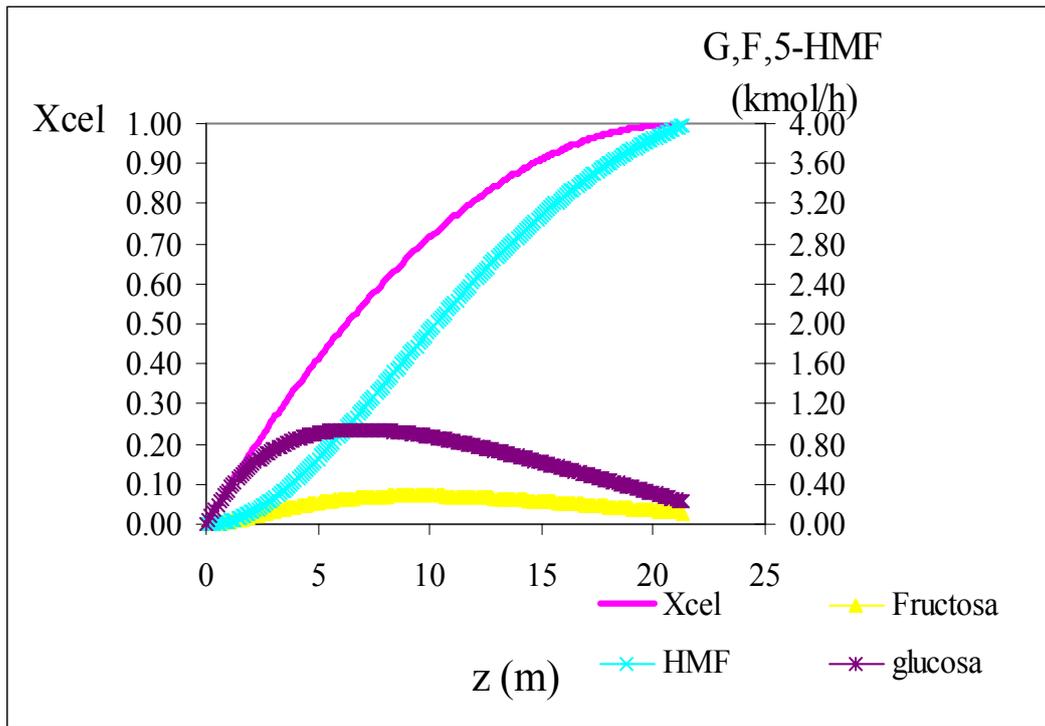
Se va a simular el reactor para obtener una conversión total de la celulosa a diferentes temperaturas, fijando la presión a 25 MPa, para un flujo constante de disolución ( $m_0$ ) de 10 000 kg/h y una concentración inicial de celulosa del 7% en masa. El diámetro del reactor se fija para que la disolución tenga una velocidad de flujo de 10 m/s. El tamaño de las partículas se fija entre 20-100  $\mu\text{m}$ , los datos para los que la cinética de Sasaki et al. [13] son válidos.

El flujo de disolución se podía haber elegido tan grande como se hubiese querido, las ‘bombas feluwa’ pueden proporcionar valores más altos. En los anexos se indica la curva caudal-presión de estas bombas.

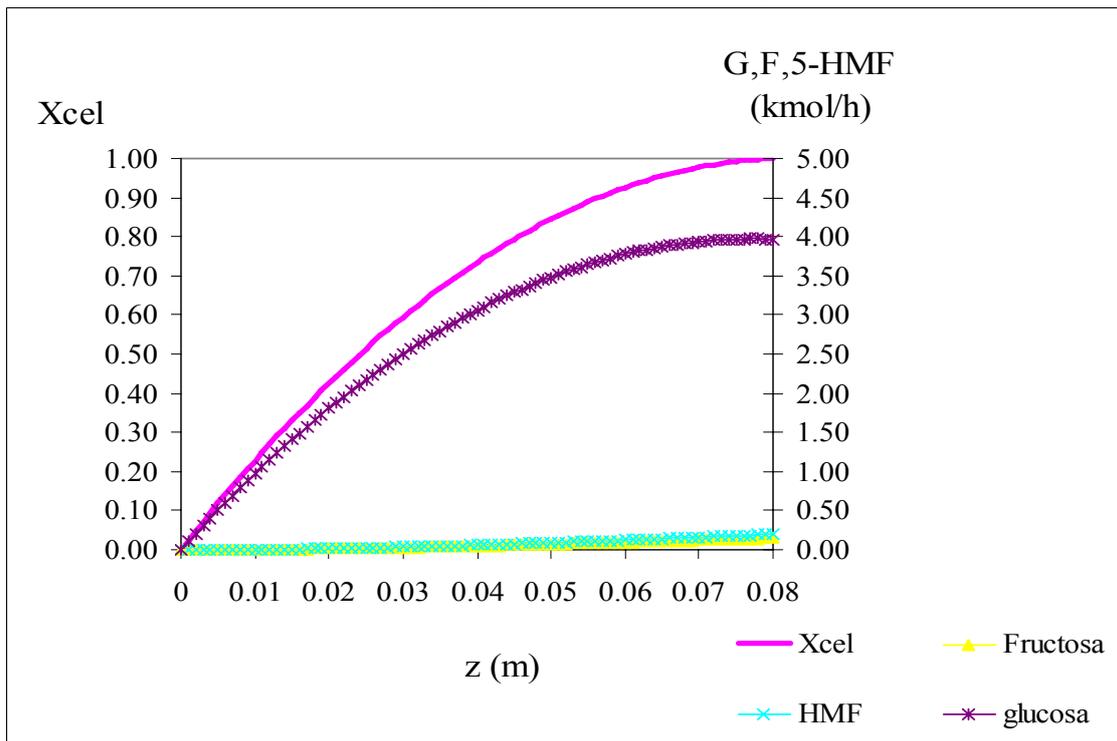
Las siguientes gráficas representan la conversión de celulosa ( $X$ ), el flujo molar (kmol/h) de glucosa, fructosa y 5-HMF producidos, selectividad y rendimiento de glucosa a distintas temperaturas según el modelo para una conversión del 100 % de celulosa.



Gráfica 1- Variación de la conversión y flujos molares frente la longitud de reactor a  $300^{\circ}C$ .



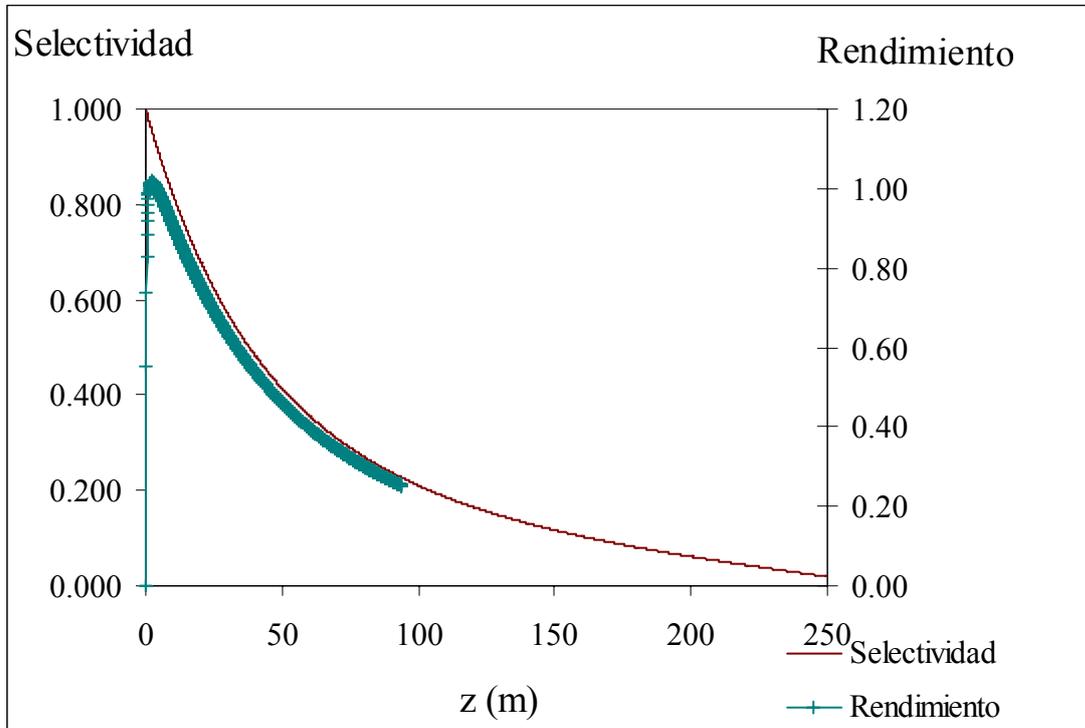
Gráfica 2- Variación de la conversión y flujos molares frente la longitud de reactor a 350°C.



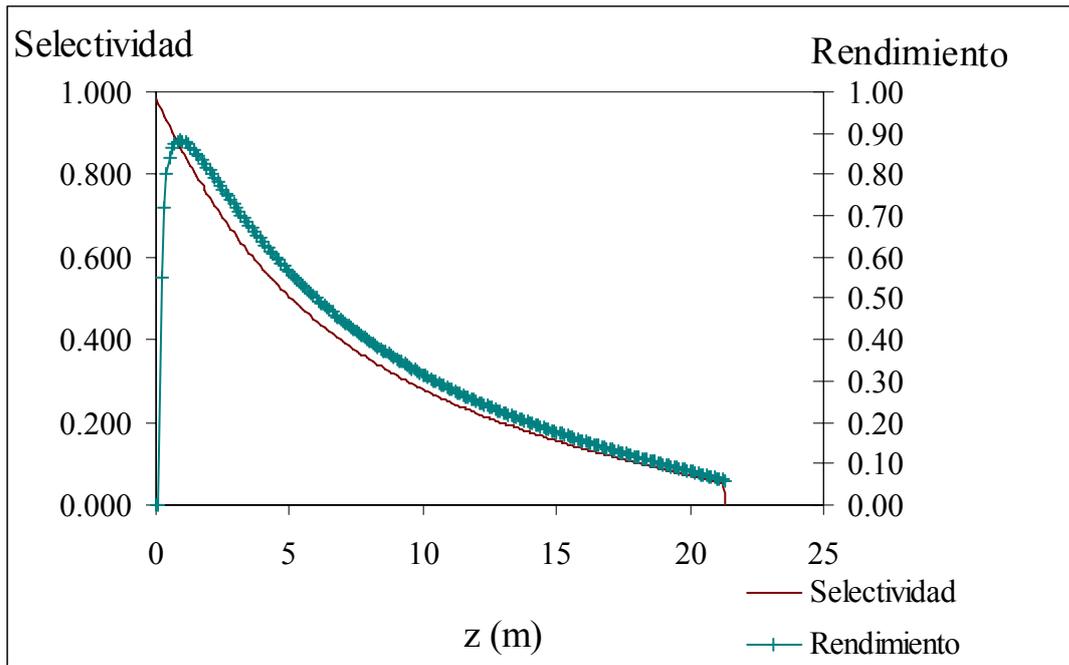
Gráfica 3- Variación de la conversión y flujos molares frente la longitud de reactor a 400°C.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

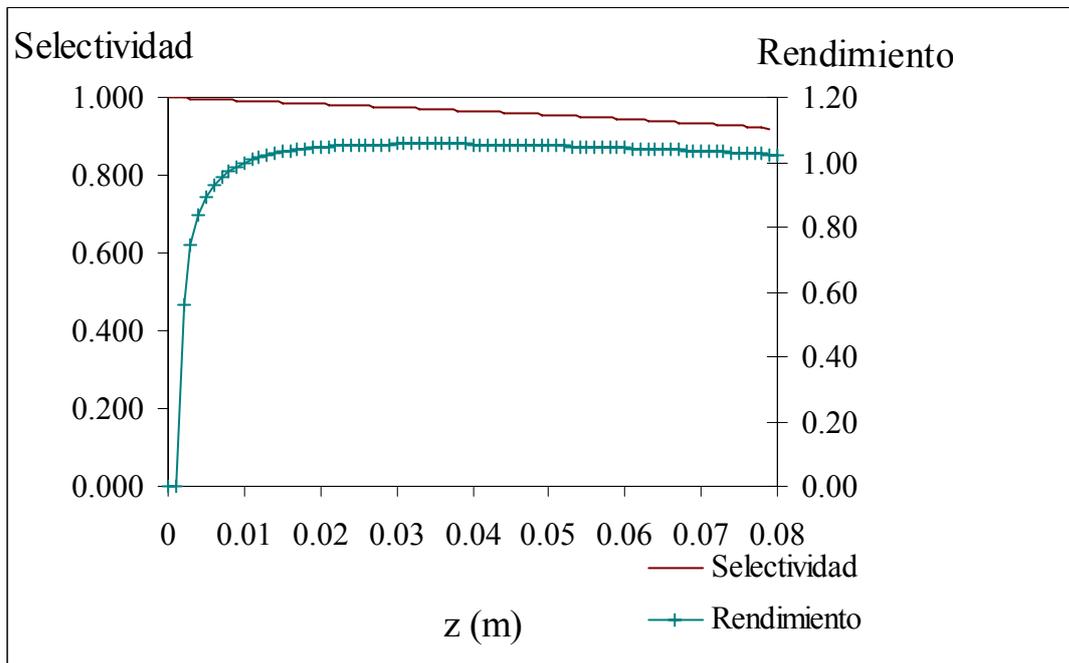
Como puede verse en las gráficas a medida que la temperatura se hace mayor la celulosa se convierte más rápidamente y la cantidad de 5-HMF va disminuyendo. A 400 °C, y en 8 cm de longitud se ha convertido toda la celulosa, mientras que para 300 °C se necesitan casi 250 metros para su conversión total.



**Gráfica 4-Variación de la selectividad y el rendimiento con la longitud a 300°C.**



Gráfica 5-Variación de la selectividad y el rendimiento con la longitud a 350°C.



Gráfica 6-Variación de la selectividad y el rendimiento con la longitud a 400°C.

De las gráficas se puede observar que a medida que la temperatura aumenta rendimiento y la selectividad de la glucosa también aumentan.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

En la Tabla 16 se indican la longitud del reactor ( $z$ ) el tiempo de residencia ( $t_R$ ), la selectividad ( $S$ ), el rendimiento ( $Y$ ), las cantidades de glucosa ( $G$ ), de fructosa ( $F$ ) y de 5-HMF y la densidad del agua ( $\rho_{H_2O}$ ), para una conversión del 100 % de celulosa a distintas temperaturas a una presión de 25 MPa.

**Tabla 16- Parámetros del modelo.**

<b>T(°C)</b>	<b>300</b>	<b>350</b>	<b>370</b>	<b>375</b>	<b>390</b>	<b>400</b>
<b>Parámetros</b>						
<b>z (m)</b>	240	21,3	8,9	3,6	0,36	0,07
<b>t<sub>R</sub> (s)</b>	24,94	2,13	0,89	0,35	0,03	0,007
<b>Selectividad (%)</b>	2,72	5,11	7,02	22,55	76,12	93,33
<b>Rendimiento</b>	0,006	0,006	0,07	0,25	0,8	1
<b>G (kmol /h)</b>	0,11	0,22	0,30	0,97	3,28	3,93
<b>F (kmol /h)</b>	0,05	0,11	0,15	0,40	0,38	0,12
<b>5-HMF (kmol /h)</b>	4,13	3,98	3,86	2,93	0,64	0,15
<b><math>\rho_{H_2O}</math> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	743,3	626,0	541,3	506,8	216,6	167,0

Según los datos de la Tabla 16, el tiempo de reacción necesario para descomponer la celulosa va disminuyendo a medida que la temperatura va aumentando; la cantidad de glucosa es mayor a temperaturas más altas, debido a que a temperaturas más altas la velocidad de conversión de los productos de hidrólisis es mayor que la velocidad de descomposición de glucosa a subproductos [5] mientras que la cantidad de 5-HMF es por el contrario la más baja; la selectividad y el rendimiento también aumentan a medida que aumenta la temperatura debido a que en agua cuasi crítica la descomposición tiene lugar en la superficie, mientras que en agua supercrítica la celulosa se hincha y la reacción tiene lugar en todo su volumen siendo más rápida la velocidad de descomposición de celulosa [13].

Por lo que la temperatura final elegida fue de 400 °C.

La Tabla 17 indica los parámetros al final seleccionados.

**Tabla 17-Parámetros seleccionados.**

<b>Parámetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidades</b>
<b>Longitud del reactor(z)</b>	0,07	m
<b>Diámetro del reactor (D<sub>rm</sub>)</b>	0,046	m
<b>Masa de entrada (m<sub>0</sub>)</b>	10000	kg/h
<b>Temperatura</b>	400	°C
<b>Presión</b>	25	MPa
<b>Constante global (k)</b>	121	s <sup>-1</sup>
<b>Constante de descomposición de glucosa (k<sub>g</sub>)</b>	8,57	s <sup>-1</sup>
<b>Constante de descomposición de glucosa a fructosa (k<sub>gf</sub>)</b>	7,35	s <sup>-1</sup>
<b>Constante de descomposición de fructosa (k<sub>f</sub>)</b>	24,14	s <sup>-1</sup>
<b>Masa de celulosa (m<sub>celo</sub>)</b>	700	kg/h
<b>Densidad de celulosa (ρ<sub>cel</sub>)</b>	1600	kg/m <sup>3</sup>
<b>Densidad del agua (ρ<sub>H20</sub>)</b>	167	kg/m <sup>3</sup>
<b>Tiempo de residencia (t<sub>R</sub>)</b>	0,007	s

#### **2.1.4 Selección del proceso de enfriamiento**

Para enfriar la corriente de salida del reactor se evaluaron tres alternativas de enfriamiento, la primera un intercambiador por placas, la segunda enfriamiento por quenching y la tercera un cambiador de tubos concéntricos. Como criterio de selección

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

se adopta el menor tiempo de residencia ya que se quiere que se enfríe rápidamente para evitar la degradación de la glucosa producida.

Para la elección de la alternativa más adecuada, se han hecho cálculos del tiempo que tardar en enfriarse la corriente de salida del reactor en cada intercambiador de calor.

Las corrientes implicadas en el enfriamiento son la corriente de salida del reactor y el agua usada para enfriar, como agua de enfriamiento se ha planteado usar la misma agua que hay que calentar a la entrada del reactor para calentar la corriente concentrada de celulosa por inyección de vapor, para recuperar la energía. La Tabla 18 indica la temperatura a la que se puede enfriar.

**Tabla 18-Integración energética.**

<b>Corrientes</b>	<b>T<sub>entrada</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>salida</sub> (°C)</b>	<b>Flujo (kg/h)</b>	<b>Entalpía (kW)</b>
<b>Corriente 4</b>	400	145	10000	5417,45
<b>Agua de enfriam.</b>	25	390	8600	5417,45

La Tabla 19 muestra las temperaturas finales para los dos intercambiadores.

**Tabla 19- Corrientes en los cambiadores.**

	<b>Placas</b>	<b>Concéntrico</b>
<b>Flujo de disolución(kg/h)</b>	10000	10000
<b>T<sub>entrada</sub> (°C)</b>	400	400
<b>T<sub>salida</sub> (°C)</b>	145	145
<b>Entalpía ( kW)</b>	5417	5417
<b>Flujo frío kg/h</b>	8600	8600
<b>T<sub>agua entrada</sub> (°C)</b>	25	25
<b>T<sub>agua salida</sub> (°C)</b>	390	390
<b>Entalpía ( kW)</b>	5417	5417
<b>t<sub>R</sub> (s)</b>	52	25

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

La corriente que sale del reactor se tiene que enfriar hasta 30°C por lo que ninguna de las opciones son válidas. Se propone un quenching a la salida del reactor, el quenching es un enfriamiento rápido con incorporación de agua el cual es un pequeño inconveniente puesto que no queremos que se diluya demasiado la corriente y porque se quiere recuperar la mayor cantidad de energía.

La Tabla 20 muestra los valores implicados en el cálculo para tres temperaturas elegidas de enfriamiento, se calculo el flujo se agua a través de un balance de energía y el contenido en glucosa de la corriente final por un balance de materia.

**Tabla 20-Enfriamiento por quenching calculado para una corriente de 1 kg/h de productos.**

<b>T de enfri (°C)</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>85</b>	<b>200</b>	<b>300</b>
<b>%glucosa reactor</b>	0,07	0,07	0,07
<b>Glucosa final</b>	0,009	0,019	0,032
<b>Flujo total kg/h</b>	9,89	3,33	2,04
<b>Quenching kg/h</b>	8,89	2,33	1,04
<b>T<sub>agua</sub> (°C)</b>	25	25	25

Como puede verse de la Tabla 20 para enfriar hasta 85 °C se necesita por cada kg 9,89 de agua y para enfriar hasta 300 °C se necesitan 1,04 kg más. Por lo que es más beneficioso para nuestro caso el enfriamiento hasta 300 °C.

A continuación la disolución se tiene que seguir enfriando, para esto se plantearon dos opciones, 1ª enfriar la disolución con un intercambiador de placas y 2ª intercambiador de tubos concéntricos.

Para la elección del tipo de intercambiador adecuado se evaluó el menor tiempo necesario para enfriar. Las características de las corrientes se resumen en la Tabla 21.

**Tabla 21- Corrientes finales en los intercambiadores.**

	<b>Placas</b>	<b>Concéntrico</b>
<b>Flujo de disolución(kg/h)</b>	20400	20400
<b>T<sub>entrada</sub> (°C)</b>	300	300
<b>T<sub>salida</sub> (°C)</b>	196	196
<b>Entalpía ( kW)</b>	2752	2752
<b>Flujo frío kg/h</b>	8600	8600
<b>T<sub>aguaentrada</sub> (°C)</b>	25	25
<b>T<sub>agua salida</sub> (°C)</b>	290	290

A continuación se siguieron los pasos normales del diseño convencional para cada tipo de intercambiador.

1. Suponer un U.
2. Cálculo del área supuesta.  $A = \frac{Q}{\Delta T_{in} U}$
3. Cálculo del U a través de los coeficientes.
4. Variación de los parámetros de diseño hasta que  $U_{calculado} > U_{supuesto}$ .

En la Tabla 22 se indican los parámetros característicos implicados para los dos tipos de intercambiadores.

**Tabla 22- Parámetros finales de los intercambiadores.**

<b>Parámetros</b>	<b>Placas</b>	<b>Concéntrico</b>	<b>Unidades</b>
<b>Q</b>	2752	2752	kW
<b>ΔT<sub>ln</sub></b>	56,7	56,7	
<b>U</b>	3931	329	W/Km <sup>2</sup>
<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	12,34	147,5	
<b>Separación entre placas</b>	0,003		m
<b>Altura placas</b>	0,70		m
<b>Longitud placas</b>	17,64		m
<b>espesor placas</b>	0,002		m

<b>Longitud tubo</b>		1003	m
<b>d<sub>1</sub></b>		0,046	m
<b>Espesor tubo</b>		0,0034	m
<b>d<sub>2</sub></b>		0,06	m
<b>t<sub>R</sub></b>	6,53	183,3	s

d<sub>1</sub>: diámetro externo del tubo interno. d<sub>2</sub>: diámetro interno del tubo externo.

La Tabla 23 nos muestra la velocidad a la que circula la disolución en los cambiadores.

**Tabla 23 – Cálculo de la velocidad.**

	<b>Concéntrico</b>		<b>Placas</b>	
<b>T(°C)</b>	300	196	300	196
<b>ρ<sub>H2O</sub>(kg/m<sup>3</sup>)</b>	743,28	885,62	743,28	885,62
<b>u(m/s)</b>	6	5	3,63	3,05

Según la Tabla 22 el cambiador de placas es el que menor tiempo proporciona para enfriar hasta 196°C, por lo que será esta la opción elegida como método final de enfriamiento.

### **2.1.5 Selección de la separación de 5-HMF**

El 5-HMF es separado totalmente a través de resinas de intercambio iónico y de carbón activado [31]. Los resultados de eliminación en los dos métodos fueron similares: 100 % de remoción de 5-HMF, 97,7 % de ácido acético, 97,49% de compuestos fenólicos y 98,7 % de color; para el tratamiento de carbón activado: 58,4 % de ácido acético, 79,32 % de compuestos fenólicos y el 73,09 % en la reducción de color.

De esta forma, los resultados muestran que el tratamiento con resinas de intercambio iónico tienen como principal ventaja la eficiente remoción de compuestos tóxicos al metabolismo microbiano, promoviendo el aumento de la productividad del proceso fermentativo. Además de esto proporcionan una mayor eliminación del color del

hidrolizado. En el tratamiento con carbón activado la remoción de los compuestos tóxicos fue menor pero no existió inhibición del metabolismo microbiano [31].

### **2.1.6 Selección del destino final del caldo de hidrólisis**

Como destino final del caldo de hidrólisis, se ha elegido la producción de ácido láctico. El ácido láctico es considerado actualmente como el monómero potencial para muchas reacciones químicas, tiene dos grupos funcionales reactivos, un grupo carboxílico y un grupo hidroxil. Sufre una variedad de reacciones para transformarse en útiles componentes químicos como el óxido de propileno, acetaldehído, ácido acrílico, ácido propanoico, etc. Además es la materia prima para la obtención de PLA, que tiene numerosas aplicaciones, como protector de ropa, en los embalajes de las comidas como en los paquetes de leche, bolsas de basura, contenedores, plástico para embalaje retráctil, bandejas de vida útil corta [62-[63].

El reciente enorme crecimiento del mercado de PLA estimulará futuras demandas del ácido láctico [35-[64].

Se ha enfriado hasta 30 °C, porque es una temperatura que esta dentro del rango que usan para fermentar la glucosa a ácido láctico. Por ejemplo, la celulosa fue convertida eficientemente a ácido láctico, siendo la velocidad de conversión más alta a 46 °C y pH 5.0 y el rendimiento observado de ácido láctico fue de 0,9 a las 72 horas [45].

Wee et al. [43] aplicaron una temperatura de 38 °C con *Enterococcus faecalis* RKY1, un productor facultativo de ácido láctico L (+).

## **2.2 DIAGRAMA DE BLOQUES**



## 2.2 DIAGRAMA DE BLOQUES

La paja de cebada que se tiene almacenada en un silo, es acondicionada para la hidrólisis, de tal manera que primero va a un molino vibratorio con agua, después se calienta con agua a 180 °C y por último sufre un pretratamiento álcali a 150 °C durante 2 horas.

La hidrólisis tiene lugar a 400 °C y a 25 MPa en un reactor tubular. La corriente que sale del reactor es rápidamente enfriada (quenching) con una corriente de 10,4 m<sup>3</sup>/h de agua a 25 °C, la disolución se sigue enfriando en un cambiador de placas en espiral hasta 196 °C y posterior en un cambiador de carcasa y tubos con agua de refrigeración a 15 °C, a continuación se despresuriza a través de una válvula hasta presión atmosférica para entrar en un flash que separa las fracciones de gases que pudiera contener la disolución y los componentes más volátiles, y por último y con el objetivo de separar el 5-HMF la disolución se pasa a través de una resina catiónica.

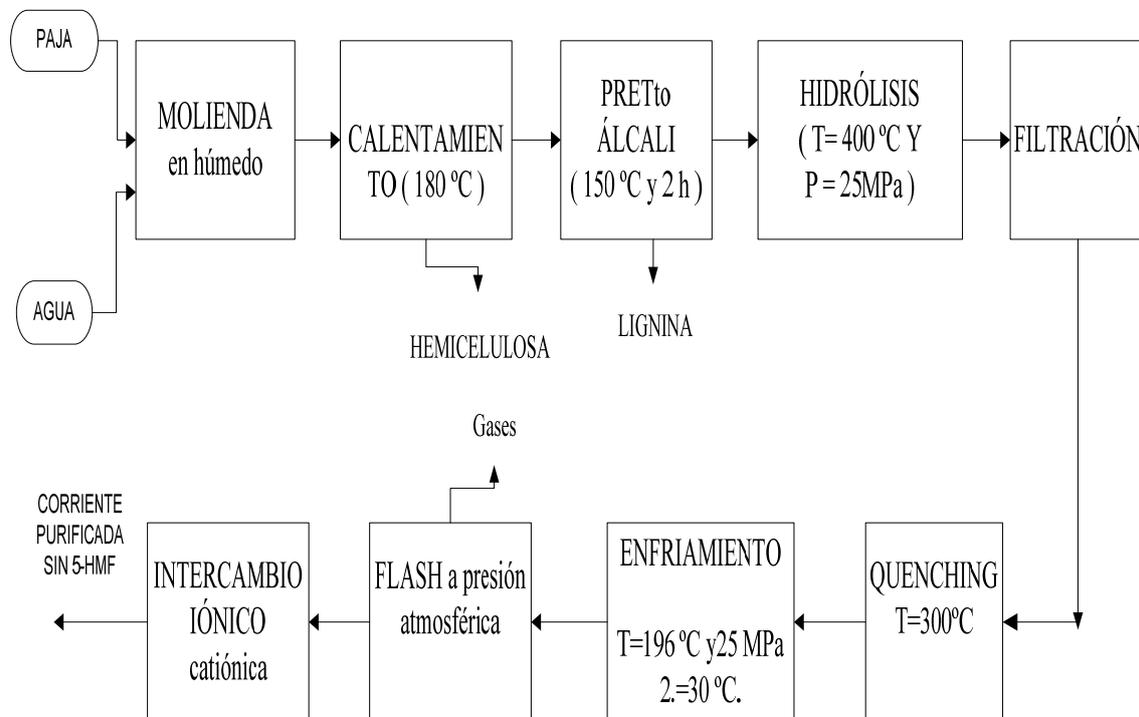


Figura 2- Diagrama de bloques.



## **2.3 DIAGRAMA DE FLUJO**



## 2.3 DIAGRAMA DE FLUJO

La suspensión de celulosa (corriente 1) a temperatura ambiente se alimenta al reactor con un caudal de  $1,4 \text{ m}^3/\text{h}$  y con una concentración de 0,50 % de celulosa por la bomba P-101. Esta corriente se mezcla con  $80,8 \text{ m}^3/\text{h}$  de vapor a  $455^\circ\text{C}$  (corriente 13) antes de entrar al reactor.

En el punto de mezcla, la suspensión de celulosa que ahora tiene un 7 % de celulosa se calienta rápidamente hasta su temperatura de reacción ( $400^\circ\text{C}$ ) y la reacción tiene lugar en el reactor R-103, hidrolizándose la celulosa rápidamente en un tiempo de residencia de 0.08 y el rendimiento de glucosa obtenido fue del 92%. A la salida del reactor, para terminar la reacción inmediatamente, se inyecta agua directamente a  $10,4 \text{ m}^3/\text{h}$  (corriente 7), enfriándose la disolución hasta  $300^\circ\text{C}$ . La corriente diluida (corriente 8) que contiene un 0,032 % en glucosa se enfría mediante un intercambiador de placas en espiral hasta  $196^\circ\text{C}$  mediante el agua a  $25^\circ\text{C}$  (corriente 11) que se bombea con la bomba P-111, el agua se calienta hasta  $290^\circ\text{C}$  ( $P = 250 \text{ bar}$ ) y se termina de calentar en la caldera B-112 hasta la temperatura de  $455^\circ\text{C}$ , que es la inyección de vapor utilizada para precalentar la suspensión de celulosa. La caldera tiene una potencia de 4049 kW.

La disolución sigue enfriándose en un intercambiador de carcasa y tubos hasta  $30^\circ\text{C}$ , con agua de refrigeración a  $15^\circ\text{C}$  y  $P=1 \text{ bar}$ , después es despresurizada a presión atmosférica para separar los gases que se hayan podido formar en la hidrólisis, los cuales son recogidos en el flash S-108 y enviados a una antorcha. La disolución despresurizada y sin gases se dirige a una resina de intercambio iónico que opera a  $30^\circ\text{C}$  y a 1 bar para purificar y destoxificar la disolución de los compuestos inhibidores de la fermentación como el 5-HMF antes del proceso fermentativo.

### 2.3.1 Nomenclatura de equipos

La planta tiene una sección de proceso:

100 – Hidrólisis de celulosa y purificación.

Los equipos se han nombrado con una o dos letras y un número de tres dígitos. El primer dígito corresponde a la sección a cual pertenece el equipo, y los dos últimos dígitos son el número del equipo. La numeración es secuencial y cada equipo tendrá un número distinto, por ejemplo, E-101, R-102...La duplicación de equipos tendrá dos de letras al final, normalmente A/B.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Las letras utilizadas son:

<b>Letra</b>	<b>Equipo</b>	<b>Alternativa</b>
TK-	Tanque	T
S	Flash	C
E	Cambiadores de calor	
B	Caldera	F
P	Bombas	B,G
M	Resinas de intercambio iónico	
R	Reactor	
F	Filtros	

### 2.3.2 Lista de equipos

Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

 Universidad de Valladolid					EQUIPMENT LIST		
REV.					JOB NO.		
DATE	####				UNIT		
BY	IOA				CLIENT		IQUVA
APPR'V					LOCATION		Valladolid
REV.	ITEM NO.	QUANTITY	DESCRIPTION	ORIGIN (1)	DRIVER (1)	REMARKS	
0	1	1	Tanque de almacenamiento de celulosa	E		Agitado mecánicamente	
0	2	2	Bomba de pistón diafragma manguera	E	M		
0	3	1	Reactor de hidrólisis	E			
0	4	2	Filtro	E			
0	5	1	Caldera	E			
0	6	2	Bomba de pistón	E	M		
0	7	1	Cambiador de placas en espiral	E			
0	8	1	Cambiador de carcasa y tubos	E			
0	9	1	Bomba de pistón	E	M		
0	10	1	Flash	E			
0	11	1	Resina de intercambio iónico	E			
	12						
	13						
	14						
	15						
	16						
	17						
	18						
	19						
	20						
	21						
	22						
	23						
	24						
	25						
	26						
	27						
	28						
	29						
	30						
	31						
	32						
	33						
	34						
	35						
	36						
	37						
	38						
	39						
	40						
	41						

**LEGEND:**  
 1.- DRIVER: M - ELECTRIC MOTOR T - TURBINE                      ORIGIN: E - SPAIN O - OTHERS

### 2.3.3 Balances de materia y energía

Las entalpías y propiedades de la disolución como densidades, viscosidades, calores específicos se han asimilado a las propiedades del agua, ya que todas las corrientes están muy diluidas y se han calculado mediante una función de Excel '*Properties of Water and Steam*' [66]. Los balances de calor se han hecho con entalpías ya que con calores específicos se comete un error grande en las inmediaciones del punto crítico del agua, al considerar una media en el rango de temperaturas.

La Figura 14 representa la variación del calor específico del agua entre las temperaturas de 0 y 100 °C, manteniendo la presión constante de 1 atmósfera.

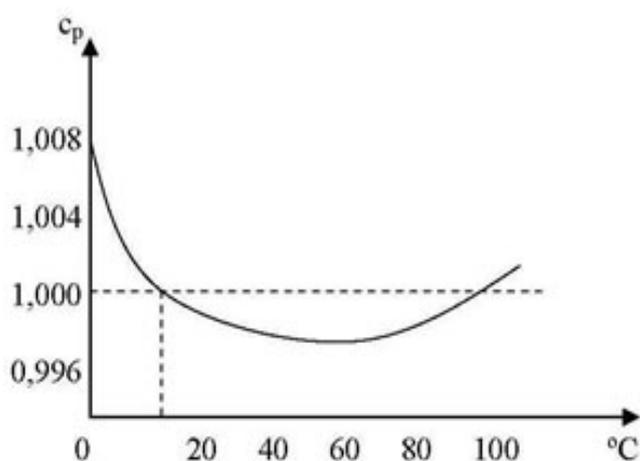


Figura 14- Capacidad calorífica del agua líquida.

#### 2.3.3.1 Balance a la inyección de vapor

La suspensión de celulosa se calienta por inyección de vapor justo antes de entrar al reactor.

Se ha fijado una suspensión a tratar en el reactor de 10000 kg /h con una concentración en celulosa del 0,07 a la entrada del reactor y la concentración de la suspensión inicial elegida fue de 0,5. A partir de estos datos se calculó el flujo de suspensión (1400 kg/h) y el agua necesaria. Mediante un balance de energía se calculó la temperatura del agua.

$$H_2 + H_{13} = H_3 \quad (18)$$

#### La Tabla 24

Tabla 24 indica los resultados.

**Tabla 24 -Balances al punto de mezcla justo antes de entrar al reactor.**

<b>Nº de Corriente</b>	<b>2</b>	<b>13</b>	<b>3</b>
<b>Temperatura(°C)</b>	25	455	400
<b>Presión(bar)</b>	250	250	250
<b>Flujo (kg/h)</b>	1400	8600	10000
<b>%celulosa</b>	50	-	7
<b>H(kW)</b>	47,71	7115,05	7162,76

Los balances de materia al reactor se han hecho usando el modelo que se explica en el apartado 2.1.3.1 Modelado del reactor. Se ha considerado que la celulosa se hidroliza a glucosa y que esta a su vez se descompone a fructosa y a 5-HMF y también que la fructosa se descompone a 5-HMF según las ecuaciones 15, 16 y 17.

**Tabla 25- Balance al reactor R-103.**

<b>Nº de Corriente</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Masa total m<sub>0</sub> (kg/h)</b>	10000	10000
<b>Temperatura(°C)</b>	400	400
<b>Presión(bar)</b>	250	250
<b>Flujo (kg/h)celulosa</b>	700	0
<b>Flujo (kg/h) H<sub>2</sub>O</b>	9300	9232
<b>Flujo (kg/h) glucosa</b>	0	708
<b>Flujo (kg/h) fructosa</b>	0	31
<b>Flujo (kg/h) 5-HMF</b>	0	29

### 2.3.3.2 Balance a la caldera B-112

La corriente de agua de salida del intercambiador de placas en espiral se calienta en una caldera hasta la temperatura de 455° C. El flujo de gas natural necesario se ha calculado por un balance de materia:

$$Q = \overset{\circ}{m} \cdot PCI_{G.N} \quad (19)$$

Donde:

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

PCI<sub>G,N</sub>: Es el poder calorífico del gas natural. Se ha tomado el gas natural como mezcla de los siguientes hidrocarburos: metano (0,95%), etano (0,04%) y dióxido de carbono (0,01%).

El calor Q se ha calculado como:

$$Q = \dot{m}_{aguafría} (H_{455^{\circ}C} - H_{290^{\circ}C}) \equiv kW \quad (20);$$

Donde:

PCI=891 kJ/mol y el calor calculado fue de 4049,92 kW.

La Tabla 26 muestra los resultados obtenidos. Se supuso un 1 % de exceso de aire, y la composición del aire fue: oxígeno 21 % en masa y nitrógeno 79 % en masa.

**Tabla 26- Balance a la caldera B-112.**

<b>Parámetros</b>	<b>kmol/h</b>	<b>kg/h</b>
<b>Flujo de gas natural</b>	16,36	275,56
<b>Metano (CH<sub>4</sub>)</b>	15,55	248,72
<b>Etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)</b>	0,65	19,64
<b>Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)</b>	0,16	7,20
<b>Flujo de aire</b>	31,4	905,61
<b>O<sub>2</sub></b>	6,59	211,02
<b>N<sub>2</sub></b>	24,81	694,59
<b>Flujo de humos</b>	49,09	1309,06
<b>CO<sub>2</sub></b>	16,36	719,99
<b>H<sub>2</sub>O vapor</b>	32,73	589,08

### 2.3.3.3 Balance al quenching

La disolución de celulosa de 60 m<sup>3</sup>/h se enfría hasta 300 °C nada más salir del reactor con un agua a presión y a 25° C. El flujo de quenching fue calculado a través de un

Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

balance de energía (21), y la concentración de glucosa final a través de un balance de materia.

$$H_5+H_7=H_8 \quad (21)$$

N° Corriente	5	7	8
T(°C)	400	25	300
Flujo (kg/h)	10000	10400	20400
% en glucosa	7	-	3,2
H (kW)	7173,61	369,08	7542,69

**2.3.3.4 Balance al cambiador de placas E-105**

La disolución resultante del quenching de 20400 kg/h es enfriada a través de un intercambiador de placas en espiral. La temperatura de la disolución (corriente 9) a la salida fue calculada a través de un balance de energía:

$$H_9-H_8=H_{12}-H_{11} \quad (22)$$

Los resultados se resumen en la Tabla 27.

**Tabla 27-Balance de energía al cambiador de placas en espiral.**

N ° Corriente	8	9	11	12
T(°C)	300	196	25	290
P (bar)	250	250	250	250
m(kg/h)	20400	20400	8600	8600
H(kW)	7542,69	4790,21	305,20	3057,69
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	743,01	885,62	1007,98	760,57

**2.3.3.5 Balance al cambiador E-106**

La disolución de celulosa se enfría en un intercambiador de carcasa y tubos hasta la temperatura final de 90 °C, el flujo de agua fría necesaria se ha calculado a través de un balance de energía:

$$H_{19}-H_{18}=H_{17}-H_9 \quad (23)$$

Los resultados se resumen en la Tabla 28.

**Tabla 28-Balance al cambiador E- 106.**

<b>N° de Corriente</b>	<b>9</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
<b>T(°C)</b>	196	30	15	90
<b>P(bar)</b>	250	250	1	1
<b>m(kg/h)</b>	20400	20400	45289	45289
<b>H(kW)</b>	4789,81	840,62	793,55	4742,74
<b><math>\rho</math> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	885,63	1006,45	999,1	998,2

## **2.4 DIAGRAMA DE TUBERIAS E INSTRUMENTACIÓN P&I**



## 2.4 DIAGRAMA DE TUBERÍAS E INSTRUMENTACIÓN P&I

### 2.4.1 Cálculo de tuberías

Para definir una tubería será necesario determinar su diámetro, para ello se ha empleado la ecuación 24. El flujo másico dependerá de la presión y de la densidad del fluido a la temperatura de la tubería.

Para los gases a presiones cercanas a la atmosférica, se han utilizado velocidades entre 20 y 30 m/s. Para los líquidos se han utilizado velocidades entre 1 y 3 m/s, pero para las corrientes de proceso en estado supercrítico se han empleado velocidades entre 20 y 30 m/s.

Una vez calculado el diámetro, se busca el listado de tuberías normalizadas, y se toma la tubería de diámetro nominal (in) inmediatamente superior.

$$d_i = \sqrt{\frac{4 \cdot m}{\rho \cdot u \cdot \pi}} \quad (24)$$

#### 2.4.1.1 Elección del material para las tuberías

El material de construcción de las tuberías se elegirá en función de las características del fluido que circule por su interior, principalmente teniendo en cuenta su temperatura y su carácter corrosivo.

Se ha empleado para todas las tuberías donde circule agua a temperaturas críticas o cuasi críticas y a temperaturas mayores de 25 °C acero inoxidable AISI 316 por su mayor resistencia a la corrosión. El acero AISI 316 es un acero inoxidable austenítico. Según la norma EN 10088 los aceros inoxidables tienen un contenido mínimo en cromo de 10,5% y bajo contenido en C, tiene alta resistencia a la corrosión energética e intercrystalina, resistente contra muchos agentes químicos agresivos y también a la atmósfera marina.

La buena resistencia a la corrosión se debe a la propiedad de estas aleaciones a pasivarse en un ambiente oxidante, forman una película superficial de óxido de cromo. Se añade molibdeno para aumentar la resistencia a la corrosión especialmente en entornos que contienen cloruros [68]. El acero inoxidable AISI 316 L tiene la misma

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

composición que el acero inoxidable AISI 316, pero su tenor de carbono está limitado a 0,03 %, lo cual inhibe la precipitación inter granular de carbonatos y, por lo tanto, la corrosión inter granular. El rango de temperatura máxima de operación del acero inoxidable AISI 316 L es de 760 °C a 815 °C [69]. La dureza del acero inoxidable AISI 316 L es de 160 HB.

**Tabla 29- Propiedades del acero inoxidable AISI 316 [69].**

<b>Propiedades eléctricas</b>	
Resistividad Eléctrica ( $\mu\Omega/cm$ )	70-78
Propiedades físicas	
Densidad ( $g\ cm^{-3}$ )	7,96
Punto de Fusión ( °C )	1370-1400
<b>Propiedades Mecánicas</b>	
Alargamiento ( % )	<60
Dureza Brinell	160-190
Impacto Izod ( $J\ m^{-1}$ )	20-136
Módulo de Elasticidad ( GPa )	190-210
Resistencia a la Tracción ( MPa )	460-860
<b>Propiedades Térmicas</b>	
Coefficiente de Expansión Térmica @20-100C ( $\times 10^{-6}\ K^{-1}$ )	16-18
Conductividad Térmica a 23°C ( $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ )	16,3

Para las corrientes gaseosas como el gas natural, los humos de la caldera y el aire se ha utilizado acero inoxidable AISI 316 también.

### 2.4.1.2 Cálculo del espesor de las tuberías

El espesor de una tubería depende principalmente de la presión a la que está sometida y del material del que está hecha. Se utiliza la siguiente ecuación (Código B.31.3 ASTM):

$$t = M \cdot \left( \frac{P_d \cdot d_0}{2 \cdot S \cdot E} + C \right) \quad (25)$$

Donde:

t :Espesor de la tubería, en pulgadas, incluyendo la tolerancia de fabricación.

$P_d$  : Presión interna de diseño (psig). Es la máxima presión que deberá soportar. Se ha tomado una presión de 1,5 veces más en las tuberías a presión. En las tuberías a presión atmosférica se ha tomado una presión de diseño de 3,5 barg.

$d_0$  : Diámetro externo de la tubería, (in).

S: Fatiga (coeficiente de trabajo) máxima admisible ( $\text{lb/in}^2$ ). Depende de la temperatura máxima y del material empleado en la construcción de la tubería.

M: Tolerancia de fabricación. (Valor típico = 1,125).

C: Tolerancia de corrosión. Incluye el sobreespesor por corrosión y la profundidad de roscado. Valor típico = 0,11811 en in).

E: Eficiencia de soldadura. (Valor típico=0,8)

Una vez calculado el espesor que debe de tener la tubería se busca en el listado de tuberías normalizadas, el número de catálogo de la tubería del diámetro dado, y con un espesor igual o superior al calculado se elige el número de catálogo.

Los números de catálogo y el diámetro de la tubería se han tomado de la página [www.metalsuppliersonline.com](http://www.metalsuppliersonline.com).

En el caso de que no exista una tubería normalizada de las dimensiones que se precisan, se empleará un conducto del diámetro y espesor calculados.

### 2.4.1.3 Nomenclatura de tuberías

Las tuberías en el diagrama de control e instrumentación, se han nombrado atendiendo al siguiente sistema:

2"-aire-109-SS2-P30

- El primer número es el diámetro nominal de la tubería (in).
- La segunda información es el material conducido por la tubería:
  - slurry – Suspensión de celulosa.
  - aire – Aire atmosférico
  - proceso – Disolución de glucosa.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

- agua – Agua en fase líquida.
  - gas – Gas natural.
  - humos – Humos de la caldera.
- 
- El siguiente número es la designación de la tubería. N° Unidad +N° Tubería. Ej: 109 Sección 100; tubería 09.
  - Le sigue la especificación del material y número de catálogo de la tubería.
  - Lo último indica el aislamiento si existe y el espesor en mm:
    - P – Protección personal.
    - H – Conservación de calor.
    - T – Traceado, para tuberías que pueden helarse.

### 2.4.2 Lazos de control e instrumentos

#### 2.4.2.1 Control de la planta

El control de una planta busca realizar un diseño de los distintos lazos de control que permitan el funcionamiento estable de la planta en continuo. Entendiéndose por funcionamiento estable, la capacidad de la planta para responder y auto-adaptarse a alteraciones (no muy drásticas) en alguna condición de proceso, sea esta alteración causada por factores controlados o por fallos.

La prioridad que se deberá de seguir para asignar lazos de control es:

- 1° Escoger el lazo que fija la producción.
- 2° Lazos de control de calidad y seguridad.
- 3° Lazos de almacenamiento de productos.
- 4° Comprobar que los balances pueden satisfacerse.
- 5° Utilizar el resto de los grados de libertad para optimizar.

Las variables más importantes a controlar en esta planta son:

- Temperatura en el reactor: Se controla en función de la cantidad de agua que entra al cambiador E-105 por un control ratio.
- Nivel de la suspensión de celulosa en el tanque TK-101. Se controla a través del flujo de suspensión que entra en el tanque.
- Presión del proceso. Se controla a través de la válvula V-107 descomprimiendo.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

- Temperatura de la corriente de proceso a la salida del cambiador E-105. Se controla a través del flujo de agua que se recircula al cambiador.
- Temperatura de la corriente a la salida del intercambiador E-106. Se controla a través del flujo de agua de refrigeración que entra en el mismo.
- Temperatura de la corriente después del quenching. Se controla a través del flujo de agua de quenching que da la bomba.
- Nivel en el flash. Se controla a través de una válvula de control que controla el flujo a la salida del mismo.
- Caída de presión en el filtro F-104.
- Caída de presión en las resinas catiónicas D-108, y flujo de 5-HMF a la salida del mismo.

Estos son los lazos más importantes de control, a parte de esto para poder mantener una planta bajo unos niveles de seguridad básicos, habrá que controlar la temperatura, la presión en la caldera y en los cambiadores de calor.

El control que se realiza sobre el flujo de gas natural a la caldera es importante no sólo por el gasto económico que supone un exceso del mismo, innecesario, sino porque un aumento de monóxido de carbono a la salida puede ser perjudicial si la temperatura de los humos es muy alta indicando que el rendimiento de la caldera es bajo lo que indica que se pierde energía en forma de calor a la salida. El aire de entrada se controla con el gas natural mediante un control ratio.

Además como medidas de seguridad se han instalado válvulas de alivio en la impulsión de las bombas y en el reactor además de un disco de ruptura.

A continuación, se explican algunos de los lazos de control de forma detallada:

### **2.4.2.2 Control ratio de la temperatura en el reactor**

El control de la temperatura en el reactor es un punto importante del proceso puesto que la hidrólisis tiene que llevarse a cabo bajo unas condiciones de temperatura precisas para que sea efectiva. Este lazo de control consiste en medir la temperatura de la suspensión que llega al reactor R-103, y a través del variador de frecuencia del motor de la bomba P-111 se controla el caudal de agua de entrada al cambiador E-105.

### 2.4.2.3 Control de caída de presión en los filtros F-104

Se trata de un control con un selector de alta, que acciona una válvula de control u otra para que se ponga en funcionamiento el filtro contrario al que se usa en el momento en el caso de su saturación y provocar una caída de presión grande.

### 2.4.2.4 Control de caída de presión y flujo en las resinas M-109

Se trata de un control con dos entradas y un selector de alta que en este caso selecciona la mayor caída de presión y el mayor flujo de 5-HMF, accionando la válvula contraria a la entrada de mayor caída de presión, para que se pueda poner en funcionamiento la otra resina pudiendo seguir el proceso.

Los lazos de control se enumeran en un orden secuencial por variable. Es decir, el primer lazo de control de presión será el P10, el segundo será el P20... Los instrumentos de los lazos se identifican con un número que identifica el lazo al cual pertenece, y otro número que le identifica dentro del lazo, empezando por cero.

La Tabla 30 indica los lazos de control de la planta e incluye una breve descripción de los mismos.

**Tabla 30- Lazos de control de la planta.**

<b>Lazo</b>	<b>Variable controlada</b>	<b>Variable manipulada</b>	<b>Función</b>
<b>T10</b>	Temperatura en el reactor	Caudal de la corriente 11	Regula el flujo de la corriente 11 para mantener la temperatura.
<b>L10</b>	Nivel en el tanque	Caudal de la corriente de entrada	Mantiene el nivel en el tanque.
<b>T30</b>	Temperatura de la corriente de proceso	Caudal de la corriente 7	Regula el flujo de la corriente 7 (quenching) para mantener la temperatura.
<b>T40</b>	Temperatura de la corriente de proceso	Proporción de la corriente 11 que se recircula al cambiador E-105	Regula el flujo que pasa por el cambiador E-105 a través de una recirculación.
<b>T50</b>	Temperatura de la corriente de proceso	Caudal de la corriente 18	Regula el flujo de agua que pasa por cambiador E-106.

<b>L20</b>	Nivel en el flash	Caudal de la corriente 21	Regula el caudal de la corriente 21 para mantener constante el nivel.
<b>F60</b>	Caída de presión en el filtro	Corriente 4	Cambia de filtro según la caída de presión en el filtro.
<b>F70</b>	Caída de presión en la resina	Corriente 21	Cambia de resina según la caída de presión y el flujo a la salida.
<b>P10</b>	Presión del proceso	Corriente 9	Controla la presión mediante la apertura de la válvula.
<b>T60</b>	Temperatura de la corriente de vapor a la salida de la caldera	Corriente 14	Regula el caudal de gas natural

### 2.4.3 Instrumentación

Los instrumentos que se han utilizado para el control del proceso corresponden a las variables que han de ser controladas como son:

- Instrumentos de temperatura (T)
- Instrumentos de flujo (F)
- Instrumentos de nivel (L)
- Instrumentos de presión (P)
- Analizadores

#### 2.4.3.1 Medidores de temperatura

De entre los métodos para medir la temperatura (métodos basados en la dilatación térmica, métodos eléctricos y métodos basados en la radiación térmica) se van a emplear termopares. Los termopares basan su funcionamiento en la f.e.m que genera la unión de dos metales distintos a distinta temperatura. Tienen un rango de operación amplio, respuesta rápida, son robustos, versátiles, no muy caros, buen comportamiento a altas temperaturas.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Los materiales más utilizados son: aleaciones de platino-rodio (más común), cromel-alumen, cobre-constantán y hierro-constantán. Los termopares comerciales se designan por letras (T, E, J, K, R) que identifican los materiales que contienen y se especifican generalmente por su sensibilidad o coeficiente térmico (MV/°C) y por las temperaturas de aplicación.

- Tipo J, que trabaja entre 0 y 750°C.
- Tipo T, que trabaja entre -200 a 350°C.
- Tipo K, para -200 a 1250°C
- Tipo E, para -200 a 900°C

Se van a emplear termopares tipo K (Cromel-Alumen) que además de ser estables, y sensibles aguantan la corrosión.

El empleo de medidores de temperatura es necesario en los siguientes puntos: en el reactor de hidrólisis, en las corriente de proceso a su salida de los cambiadores, en los cambiadores de calor, en la caldera y en la corriente de salida de de la caldera.

### **2.4.3.2 Medidores de flujo**

La medición de caudal en la industria es de suma importancia, en la gran parte de los procesos existe la necesidad de controlar el caudal, pero para mantener este control lo primero que se debe hacer es medirlo.

Existen diferentes técnicas e instrumentos para medir el caudal, la técnica a utilizar dependerá de la necesidad y condiciones en las cuales se esté. Los cuatro grandes grupos que permiten medir el caudal son los siguientes: medidores de presión diferencial, medidores de velocidad, medidores másicos y medidores volumétricos.

En nuestro caso, se trata de disoluciones de azúcares, excepto la suspensión de celulosa al principio con un 50% en masa y las corrientes que son agua. Los medidores de velocidad y los volumétricos no son adecuados ya que tienen partes móviles que chocan con los sólidos pudiéndose erosionar y fragmentar el instrumento. Los medidores másicos tampoco son adecuados debido al principio de funcionamiento que proporciona un calor constante al punto medio del tubo por el cual circula el caudal. Por eso se van a emplear medidores de presión diferencial, de entre los cuales se emplearán tubos Venturi.

### **2.4.3.3 Medidores de nivel**

Los métodos que existen son directos o indirectos.

Los directos son mediante sonda, cinta y plomada nivel de cristal o flotador.

Y los indirectos se pueden llevar a cabo mediante medida de:

- la presión: presión diferencial o burbujeo.
- por desplazamiento
- por métodos eléctricos: método de la conductividad, de capacidad, sónico y térmico

Para la lectura de nivel del depósito y del flash lo más adecuado son medidores de presión diferencial debido a que son instrumentos sencillos y sin elevada necesidad de mantenimiento. Se basan en medir la presión en el fondo del tanque debida a la altura de líquido  $h$  que existe entre el nivel del tanque y el eje del instrumento. En un tanque abierto la presión es proporcional a la altura del líquido en ese punto y su peso específico.

### **2.4.3.4 Medidores de presión**

La presión es una variable importante a tener en cuenta dentro de este proceso ya que es una instalación a alta presión. La presión será medida en la impulsión de las bombas del proceso para asegurar las condiciones de operación y en el reactor.

Los medidores de presión se dividen en elementos de columna de líquido, como los tubos en U, elementos elásticos que se deforman o desplazan como consecuencia de la diferencia de presión que se quiere medir y de una referencia, como el Tubo de Bourdon, diafragmas y fuelles, elementos eléctricos como las galgas extensiométricos y los piezoeléctricos que generan una señal eléctrica al deformarse físicamente por una fuerza.

De entre todos estos medidores de presión, se emplearán los medidores de presión piezoeléctricos, que aunque son caros proporcionan gran precisión para el rango de presiones que se quiere medir.



## **2.5 EQUIPOS**



## 2.5 EQUIPOS

### 2.5.1 Diseño del reactor R-103

El reactor utilizado en la planta es un reactor tubular, de acero inoxidable AISI 316, con las siguientes dimensiones:

Longitud: 0,07 m.

Diámetro interior: 0,046 m (para una velocidad de 10 m/s)

Espesor: 0,0034

Diámetro exterior: 0,052

Espesor de aislante: 0,096

El aislante utilizado es lana de vidrio cuya conductividad es de 0,042 W/m°C.

El espesor de aislante se ha calculado igualando los calores de transmisión de calor por conducción a través del aislante y el calor por convección natural al aire.

La cantidad de calor que se disipa al ambiente se ha calculado mediante la siguiente ecuación:

$$Q = h_{c.n} \cdot S \cdot (T_{w2} - T_{ext})$$

Siendo:

Q: calor disipado al ambiente, W.

$h_{c.n}$ : Coeficiente de convección natural al aire, W/m<sup>2</sup>K.

S: superficie de transmisión de calor, m<sup>2</sup>.

$T_{w2}$ : Temperatura de pared exterior, 60°C.

$T_{ext}$ : Temperatura ambiente, -5°C.

La cantidad de calor que se pierde por conducción a través del aislante puede conocerse mediante la siguiente expresión:

$$Q = \frac{k}{e} \cdot A_{ln} \cdot (T_{w1} - T_{w2})$$

Siendo:

k: Conductividad del aislante, W/m K.

e: Espesor de aislante, m

$A_{ln}$ : Superficie media logarítmica de transmisión de calor, m<sup>2</sup>.

$T_{w1}$ : Temperatura interior de pared, 378 °C.

$T_{w2}$ : Temperatura exterior de pared, 60 °C.

### 2.5.2 Diseño del cambiador E-105

Se diseña el cambiador E-105, que sirve para enfriar la disolución (fluido caliente a 25 MPa y 300 °C) con la corriente de agua a 25 °C y a 25 MPa que va a la entrada del reactor R-103. El cambiador se construirá con acero inoxidable AISI 316. Se trata de un intercambiador de placas en espiral.

En la Tabla 31 figuran los flujos de ambas corrientes, así como sus temperaturas de entrada y salida, el calor de cada corriente, y las propiedades de las corrientes calculadas a la temperatura media de cada corriente. Las propiedades se han calculado como las del agua pura, en las condiciones de la corriente.

**Tabla 31- Características del cambiador E-105.**

<b>Corriente</b>	<b>Lado frío</b>	<b>Lado caliente</b>
<b>Temperatura de entrada(°C)</b>	25	300
<b>Temperatura de salida (°C)</b>	290	196
<b>Flujo (kg/h)</b>	8600	20400
<b>H(kW)</b>	2752	2752
<b>Conductividad (W/mK)</b>	0,607	0,632
<b>Viscosidad media (Pa*s)</b>	0,0005	0,0001
<b>Capacidad calorífica media(J/KgK)</b>	4576,5	4775
<b>Temperatura media (°C)</b>	157,6	248

Se calcula la diferencia media logarítmica de temperatura, después se supone un coeficiente global de intercambio de calor  $U$ , y despejando de la ecuación de diseño de un cambiador de calor, se obtiene la superficie supuesta que deberá tener el cambiador:

$$q = U \cdot S \cdot (\Delta T)_m \quad (26)$$

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Se eligen las características de las placas, las cuales son espesor de la placa ( $e$ ), separación entre las placas, altura de las placas y longitud de las placas. Una vez que se tiene caracterizado el cambiador se calcula el coeficiente global de transmisión de calor real de este cambiador.

Se calcula a partir de la ecuación:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{p1}} + \frac{1}{h_{p2}} + \frac{1}{\frac{k_f}{e}} + \frac{1}{h_{ensuc1}} + \frac{1}{h_{ensuc2}}$$

Donde:

$h_{p1}$  y  $h_{p2}$ : Coeficientes individuales de transmisión de calor.

$k_f/e$ : Cociente entre la conductividad del material y el espesor de las placas.

$h_{ensuc1}$  y  $h_{ensuc2}$ : Coeficientes de ensuciamiento de los dos lados de las placas.

Los coeficientes de ensuciamiento se asumieron iguales a los coeficientes individuales de transmisión de calor.

Los coeficientes de transmisión de calor se calcularon empleando la siguiente ecuación:

$$\frac{h_p \cdot d_e}{k_f} = 0,26 \cdot \text{Re}^{0,65} \cdot \text{Pr}^{0,4} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad (27)$$

$$\text{Re} = \frac{G'_p \cdot d_e}{\mu}; G'_p = \frac{G_p}{A_f} \quad (28)$$

Donde:

$d_e$ : Doble del espaciado entre placas.

$k_f$ : Conductividad del fluido a la temperatura media.

$A_f$ : Sección transversal = altura de placa \* separación entre placas.

Las dimensiones finales de las placas fueron:

$d_e = 6$  mm.

Separación entre placas = 3 mm.

Altura de las placas = 700 mm.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Longitud de las placas= 17,64 m

Espesor de las placas= 2 mm.

Diámetro conjunto-placas= 473 mm.

Caída de presión= 17 bares.

El coeficiente global calculado fue  $U = 3931 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ , siendo igual al coeficiente global supuesto.

### 2.5.3 Diseño del cambiador E-106

El cambiador E-106, se usa para acabar de enfriar la disolución hasta  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  con agua a  $15^\circ\text{C}$ . Se emplea un cambiador de carcasa y tubos. El fluido caliente ( $T=196^\circ\text{C}$  y  $25 \text{ MPa}$ ) circulará por los tubos, mientras que el fluido frío (agua a  $0,1 \text{ MPa}$ ) lo hará por la carcasa. La carcasa se construirá con acero al carbono al  $1 \%$  y los tubos en acero inoxidable AISI 316.

La Tabla 32 indica los flujos de ambas corrientes, así como sus temperaturas de entrada y salida, el calor de cada corriente, y las propiedades de las corrientes calculadas a la temperatura media de cada corriente:

**Tabla 32- Características del cambiador E-106.**

<b>Corriente</b>	<b>Lado frío</b>	<b>Lado caliente</b>
<b><math>T_{\text{entrada}} \text{ (}^\circ\text{C)}</math></b>	15	196
<b><math>T_{\text{salida}} \text{ (}^\circ\text{C)}</math></b>	$90^\circ\text{C}$	30
<b>Flujo (kg/h)</b>	45289	20400
<b>H(kW)</b>	949	3949
<b>Conductividad media (W/mK)</b>	0,646	0,696
<b>Viscosidad media (Pa*s)</b>	0,0005	0,0002
<b>Capacidad calorífica media (J/KgK)</b>	4127	2032
<b><math>T_{\text{media}} \text{ (}^\circ\text{C)}</math></b>	53	113

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Se calcula la diferencia media logarítmica de temperatura entre la carcasa y los tubos. Esta diferencia se multiplica por el factor de corrección  $F_t$ , que tiene en cuenta el efecto de varios pasos por la carcasa o por los tubos y que se calcula en función de  $S$  y  $R$ , como se indica en [70]:

$$R = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1} \quad (29) \quad S = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - T_2} \quad (30)$$

Donde  $T_1$  y  $T_2$  son las temperaturas de entrada y salida por el lado de la carcasa y  $t_1$  y  $t_2$  las temperaturas de entrada y salida por el lado de los tubos.

$$(\Delta T)_m = (\Delta T)_{ln} \cdot F_t \quad (31)$$

Se calcula la diferencia media logarítmica, después se supone un coeficiente global de intercambio de calor  $U$ , y despejando de la ecuación de diseño de un cambiador de calor, se obtiene la superficie que deberá tener el cambiador:

$$q = U \cdot S \cdot F \cdot (\Delta T)_{LN} \quad (32)$$

Para obtener una velocidad aceptable para el fluido por el interior de los tubos ( $u \approx 2$  m/s) y a la vez que la caída de presión en los tubos fuese menor de 35 kPa se supuso 4 pasos por los tubos y se utilizaron tubos de las siguientes características:

$$d_0 = 43 \text{ mm.}$$

$$d_i = 6 \text{ mm.}$$

$$e = 18 \text{ mm}$$

$$L = 4000 \text{ mm}$$

$$N_t = 871.$$

El espesor de los tubos se ha calculado mediante la ecuación (25), donde la presión de diseño se ha calculado como  $P_{dis} = 249 \text{ barg} * 14,7 = 3660 \text{ psig} = 1,5 * 3660 = 5490 \text{ psig}$ . El número de tubos se calcula dividiendo la superficie de contacto necesaria para el intercambio de calor entre la superficie externa de un tubo ( $S = \pi * d_0 * L$ ).

Se elige una disposición al tresbolillo con un paso de tubo:

$$P_t = 1,25d_0 = 50 \text{ mm}$$

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

El diámetro del haz de tubos se calcula empleando la ecuación:

$$D_b = d_o \left( \frac{N_t}{K_1} \right)^{\frac{1}{n_1}} \quad (33)$$

Donde las constantes  $K_1$  y  $n_1$  se encuentran en la tabla 12.4 de Coulson [68], y son función del arreglo de los tubos y del número de pasos:

$$D_b = 1807 \text{ mm}$$

$$K_1 = 0,175$$

$$n_1 = 2,285$$

De la figura 12.10 [70] se busca la diferencia entre el diámetro del haz y el diámetro de carcasa. En nuestro caso se elige cabezal flotante para facilitar la limpieza y evitar problemas de dilataciones diferenciales, con lo que el diámetro de la carcasa que se obtiene es  $D_s = 1872 \text{ mm}$ .

A continuación se calcula la sección de flujo cruzado máximo en la carcasa  $A_s$ , la velocidad del fluido en la carcasa  $u_s$  y la densidad de flujo  $G_s$  basadas en esa sección:

$$A_s = \frac{d_s l_B (P_t - d_o)}{P_t} = 0,0936 \text{ m}^2. \quad u_s = \frac{G'_s}{\rho} = 0,13 \text{ m/s} \quad G'_s = \frac{G}{A_s} = 134,4 \text{ kg/sm}^2$$

Una vez que se tiene la distribución del cambiador será necesario calcular el coeficiente global de transmisión de calor real de este cambiador.

Se calcula a partir de la ecuación (35):

$$\frac{1}{U} = \frac{d_o}{d_i h_i} + \frac{d_o \ln \left( \frac{d_o}{d_i} \right)}{2 \cdot k_w} + \frac{1}{h_s} + \frac{d_o}{d_i h_{id}} + \frac{1}{h_{sd}} \quad (34)$$

Donde:

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

$h_s$ : Coeficiente de transmisión de calor en la carcasa, que se calculará por el método de Kern.

$h_{sd}$  : Coeficiente de ensuciamiento en la carcasa, que se consideró igual al coeficiente de transmisión en la carcasa, (1334,20 W/m<sup>2</sup>K).

$k_w$  : Conductividad de la pared de los tubos, en este caso la conductividad del acero inoxidable AISI 316 ( $k_w = 15,6$  W/m°C)

$h_i$  Es el coeficiente de transmisión de calor en el lado de los tubos.

$h_{id}$  : Coeficiente de ensuciamiento en el lado de los tubos, que se consideró igual al coeficiente en el lado de los tubos, (10891,26) W/m<sup>2</sup>K.

El coeficiente de transmisión de calor en la carcasa se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$\frac{h_0 d_e}{k} = j_H \left( \frac{d_e G'_s}{\mu} \right) \left[ \frac{C_p \mu}{k} \right]^{1/3} \left( \frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0,14} \quad (35)$$

El factor  $j_H$  se obtiene de la figura 12.23 del Coulson [70]. No se tiene en cuenta la corrección de viscosidad, porque el fluido circulante no es viscoso.

El método de Kern necesita calcular un diámetro equivalente para el fluido de la carcasa, que para una distribución el tresbolillo es:

$$d_e = \frac{1,10}{d_0} (P_t^2 - 0,917 d_0^2)$$

El coeficiente de transmisión de calor por el lado de los tubos se calcula mediante:

$$\frac{h_i d_i}{k_f} = 0,023 * Re^{0,8} Pr^{0,33} \left( \frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0,14} \quad (36)$$

<b><math>u_t</math></b>	0,96
<b><math>Re</math></b>	21732,14
<b><math>Pr</math></b>	3,35
<b><math>h_i</math> (W/m<sup>2</sup> °C)</b>	10891,26

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

El coeficiente global resultante, ecuación 35 es:  $U = 178 \text{ W/m}^2\text{°C}$  que coincide con el supuesto. La caída de presión por los tubos es de 0,23 bar y por la carcasa es de 0,027 bar.

### 2.5.4 Diseño de la carcasa del cambiador E-105

El fluido en contacto con la carcasa del cambiador E-105 es agua a 25 °C. Por las placas circula la disolución a 300° C y a 250 bares. El material de construcción es acero inoxidable AISI 316.

Las dimensiones del cambiador son:

Longitud: 17640 mm

Diámetro conjunto placas enrolladas: 473 mm

Espesor de las placas: 2 mm.

Separación de las placas: 3mm.

La carcasa de presión consiste en una virola cilíndrica cerrada por dos bridas con una brida ciega a cada lado. Se ha tomado como presión de diseño 375 bares y como temperatura de diseño 300°C. El diseño mecánico de la carcasa se ha realizado según el código AD-Merkblatt ya que la elevada presión de diseño supera el intervalo en el que es aplicable el código ASME.

El espesor requerido  $s$ , para carcasas cilíndricas según el código AD-Merkblatt tiene la siguiente expresión (apartado 5 AD-Merkblatt B1)

$$s = \frac{D_a \cdot p}{20 \frac{K}{S} \cdot v + p} + c_1 + c_2$$

Las propiedades mecánicas del acero AISI 316 son:

- $K_{20}$  (límite elástico a 20°C) 240 (N/mm<sup>2</sup>)
- $K$  (límite elástico a 300 °C) 220 (N/mm<sup>2</sup>)

No se asumirán sobreespesores en la realización de los cálculos debido a las características inoxidables del material:

- C1 (tolerancia de espesor) 0 (Sección 9.1 AD-Merkblatt B0)

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

- C2 (tolerancia de corrosión) 0 (Sección 9.1 AD-Merkblatt B0)
- S (factor de seguridad) 1,5
- p (presión de diseño) 375 bares.

El equipo será sometido a diversos controles que aseguran que el conjunto de las juntas no presenta deficiencias significativas, por lo que se adoptará un coeficiente de junta igual a la unidad:

- V (eficacia de soldadura) 1 (Sección 8 AD-Merkblatt B0)

La prueba hidrostática se realizará a una presión 1,43 veces la presión de diseño como indica el apartado 7.4 del Real Decreto 769/1999.

$$s = \frac{D_a \cdot p}{20 \frac{K}{S} \cdot v + p} + c_1 + c_2 = 78,89$$

El espesor elegido es de 80 mm que cumple el criterio del código ya que es mayor que el espesor mínimo obtenido. Las dimensiones finales son:

Longitud: 1764 mm

Diámetro interno: 473 mm

Diámetro externo: 686 mm

### 2.5.4.1 Brida roscada

La brida roscada va roscada a la carcasa con tornillos.

Los cálculos se realizan siguiendo los apartados B7 y B8 del código AD-Merkblatt, con los siguientes datos:

- $d_a$  (diámetro exterior) 899 mm.
- $d_i$  (diámetro interior de la brida) 633 mm
- $d_t$  (diámetro de apriete) 764 mm
- $d_F$  (diámetro de rosca) 639 mm
- $h_F$  (espesor brida) 204 mm
- $d_L$  (diámetro agujero) 50 mm
- n (numero de tornillos) 16
- S (factor de seguridad) 1,5 (Tabla 2 AD AD-Merkblatt B0)
- $b_D$  (anchura efectiva de la junta) 40 mm

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

- $d_D$  (diámetro medio de la junta) 654 mm

Para el cálculo de fuerzas se utiliza la sección B7 del código AD-Merkblatt:

$$F_{RB} = \frac{p \cdot \pi \cdot d_i^2}{40}$$

$$F_{FB} = \frac{p \cdot \pi \cdot (d_D^2 - d_i^2)}{40}$$

$$F_{DB} = \frac{P}{10} \cdot \pi \cdot d_D \cdot S_D \cdot K_1$$

Donde:

- $S_D=1,2$
- $K_1$  se obtiene de la tabla 1 (junta espirometálica):  $K_1 = b_D = 40,0\text{mm}$
- $h_d$  (espesor de la junta)
- $d_D$  (diámetro medio de la junta)
- $b_D$  (anchura efectiva de la junta)

Sumando todas las fuerzas se obtiene  $F_{SB}$ :

$$F_{SB} = F_{RB} + F_{FB} + F_{DB} = 16\,295\,558 \text{ N}$$

El cálculo de  $F_{SP}$  (caso de prueba hidrostática) es idéntico que para el caso de  $F_{SB}$  salvo que se utiliza la presión de prueba hidrostática:

$$F_{SP} = 23\,302\,649 \text{ N}$$

La carga mínima para la condición de apriete se calcula como:

$$F_{DV} = \pi \cdot d_D \cdot k_0 \cdot K_D = 7\,985\,496 \text{ N}$$

Donde el valor de  $k_0 \cdot K_D$  se obtiene de la tabla 1 (AD-Merkblatt B7):  $k_0 \cdot K_D = 15 \cdot b_D = 600 \text{ N/mm}$ .

La doble anchura de la brida es  $b = d_a - d_F - 2d_L = 210 \text{ mm}$ .

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Donde  $d_L = v \cdot d_L = 0,5 \cdot 50 = 25$  mm (v se obtiene de la figura 3 del AD-Merkblatt B8, Anexo 2.34.)

Para calcular el tornillo de la brida (figura 16 del AD-Merkblatt B8)

$$a = \frac{d_t - d_F}{2} = 62,5 \text{ mm}$$

En el anexo 4.4 ANEXO IV: Figuras del diseño mecánico se encuentran algunas de las figuras relativas a los cálculos.

El valor de W es decisivo para las dimensiones de la brida, se tomara el mayor de los calculados.

- Condición de servicio

$$W = \frac{F_{SB} \cdot S}{K} \cdot a$$

- Prueba hidrostática.

$$W = \frac{F_{SP} \cdot S'}{K_{20}} a$$

- Condición de apriete:

$$W = \frac{F_{DV} \cdot S'}{K_{20}} \cdot a_D$$

Como se dispone de una junta interior, la formula empleada (30):

$$h_F = \sqrt{1,27 \frac{W}{b}} = 204,93 \text{ mm}$$

Por último se debe comprobar que la fuerza cortante no sobrepasa el límite elástico de la brida:

$$\frac{2 \cdot F_{SB}}{h_F \cdot \pi \cdot d_F} \leq \frac{K}{S} \quad 73,79 < 146,67$$

### 2.5.4.2 Brida ciega

Para el cálculo del espesor de la brida ciega se ha considerado las tapas inferior y superior como platos circulares planos que están sometidos a un momento suplementario que actúa en el mismo sentido que la presión, como se indica en la figura 3 de la sección 6.3 AD-Merkblatt B5.

Datos:

- $d_a$  (diámetro exterior) 899 mm
- $d_t$  (diámetro de apriete) 764 mm
- $d_D$  (diámetro medio de la junta) 654 mm
- $d_i$  (diámetro máximo de abertura) 15,0 mm

Condición de servicio:

$$s = C_1 D_1 \sqrt{\frac{P \cdot S}{10 \cdot K}} = 179,12 \text{ mm}$$

Donde, el valor de  $C_1$  se toma de la figura 5

$$\frac{d_i}{d_D} = 1,17$$

$$\delta = 1 + 4 \cdot \frac{k_1 \cdot S_D}{d_D} = 1,29$$

Por lo tanto:  $C_1 = 0,54$

Prueba hidrostática:

$$s = C_1 D_1 \sqrt{\frac{P \cdot S}{10 \cdot K_{20}}} = 175,62 \text{ mm}$$

Debido a la existencia de aberturas, es necesario corregir el valor del espesor, para ello se multiplica el mayor de los anteriores por el factor  $C_{A1}$  obtenido de la figura 22:

$$\frac{d_i}{d_D} = 0,02 \rightarrow C_{A1} = 1,19$$

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Espesor mínimo con aberturas:

$$s = C_{A1} d_D \sqrt{\frac{P \cdot S}{10 \cdot K}} + C_1 = 394,07 \text{ mm}$$

El espesor adoptado es de 394 mm.

### 2.5.4.3 Tornillos (AD-Merkblatt B7)

Los tornillos son de acero al carbono.

Datos:

- $K_{20}$  (límite elástico a 20°C) 400 (N/mm<sup>2</sup>)
- $K$  (límite elástico a 300 °C) 330 (N/mm<sup>2</sup>)
- $S$  (factor de seguridad) 1,5 Tabla 2 AD AD-Merkblatt B0)
- $n$  (numero de tornillos) 12

A continuación se calcula el espesor mínimo para los tres casos:

Condición de servicio:

$$d_s = Z \cdot \sqrt{\frac{F_{SB}}{K \cdot n}} + C_5 = 82,63 \text{ mm}$$

Donde:

-  $Z$  se obtiene de la tabla 3 a partir del valor de  $\varphi$  (sección  $\varphi=1$ )

$Z=1,51$

-  $C_5$  se calcula a partir de la fórmula de la sección 7.

$$C_5 = \frac{65 - Z \sqrt{F_{SB}/K \cdot n}}{15} = -2,12$$

Condición de apriete:

$$(16) d_s = Z \cdot \sqrt{\frac{F_{DV}}{K_{20} \cdot n}} = 21 \text{ mm}$$

Para este caso el valor de  $Z$  es igual a 1,29 (tabla 3)

Prueba hidrostática:

Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

$$(15) d_s = Z \cdot \sqrt{\frac{F_{SP}}{K_{20} \cdot n}} = 77,84 \text{ mm}$$

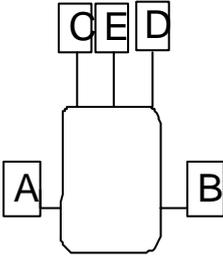
El espesor mínimo corresponde al máximo de los tres anteriores, por lo tanto  $d_s = 82,63 \text{ mm}$ .

### **2.5.5 Hojas de especificación de equipos**

Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

 Universidad de Valladolid				PUMP PROCESS DATA SHEET			
REV.				JOB Nº			
DATE				UNIT			
BY	IOA			CLIENT	IQUVA		
APPR'V				LOCATION			
REV.							
1	ITEM NUMBER	P-102					
2	SERVICE						
3	TYPE	Pistón diafragma manguera					
4	NO. OF PUMPS	2					
5	IN OPERATION	1					
6	SPARE	1					
7	DRIVER	MOTOR		X			
8		TURBINE					
9		OTHERS					
10	LIQUID PUMPED	Suspensión de celulosa					
11	OPERATING CASE	Normal					
12	PUMPING TEMPERATURE (T)	°C	25				
13	VISCOSITY (@ T)	cP	0,0008				
14	VAPOR PRESSURE (@ T)	bar a					
15	DENSITY (@ T)	kg/m <sup>3</sup>	1008				
16							
17	NORMAL CAPACITY	m <sup>3</sup> /h	1,4				
18	DESIGN CAPACITY	m <sup>3</sup> /h					
19	DISCHARGE PRESSURE Normal/Design	bar g	249				
20	SUCTION PRESSURE Normal/Design	bar g	0				
21	DIFFERENTIAL PRESSURE Normal/Design	Mpa	25				
22	DIFFERENTIAL HEAD Normal/Design	m					
23	NPSH MINIMUM AVAILABLE Normal/Design	m					
24	MAXIMUM SUCTION PRESSURE	bar g					
25	SHUT-OFF PRESSURE	bar g					
26	DUTY (Continuous/Intermittent)	Continuo					
27	MINIMUM CIRCULATION FLOW						
28	CORROSION OR EROSION DUE TO	Altas temperaturas					
29	SOLIDS IN SUSPENSION	Si					
30	LOCATION (Indoors/Outdoors)						
31	HIDRAULIC POWER @ Design flow						
32	CONSTRUCTION MATERIALS	CASE					
33		IMPELLER					
34		SHAFT					
35	<b>NOTES</b>						
36							
37							
38							
39							
40							
41							
42							
43							
44							

Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

 Universidad de Valladolid				<h2 style="margin: 0;">VESSEL PROCESS DATA SHEET</h2>			
REV.					JOB Nº		
DATE					UNIT		
BY	IOA				CLIENT	IQUVA	
APPRV					LOCATION		
REV.							
1	Item Number: R-103		Quantity: 1				
2	Service:						
3	Fluid Mezcla reactiva						
4	Volume 0,1 l						
5	Diameter (ID) 0,046 mm		Height (TL-TL) 0,07 mm				
6	Horizontal or Vertical						
7	Demister N P		bar		Thickness mm		
8							
9	PRESSURE bar g		TEMPERATURE °C				
10	Operating 249		Design 375		Operating 400		
11	Shell		Design 430		430		
12	Jacket						
13	Coil						
14							
15	MATERIAL		CORR. ALLOW.				
16	Shell		ASIS 316		mm		
17	Heads				mm		
18	Jacket				mm		
19	Coil				mm		
20	Demister						
21							
22	Internal liner				Thickness: mm		
23	Heads type						
24	Code						
25	Liquid height mm						
26	Specific Gravity		@		°C		
27	Steam Out conditions		bar g @		°C		
28	Stress Relieve for Process Reasons						
29	Minimum Elevation (BTL to Grade) mm						
30	Insulation: Si. Type Lana de vidrio						
31	Thickness 0,096 mm						
32	Radiograph						
33							
34	NOZZLES						
35	Mark Nº	Quantity	Size	Service			
36	A			Entrada de flujo			
37	B			Salida de flujo			
38	C			Medidor de temperatura			
39	D			Válvula de alivio			
40	E			Disco de ruptura			
41							
42							
43							
44							
45							
46							
47							
48							
49							
50							
51							
52							
53							
54							
55							
56							
NOTES							

Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

 Universidad de Valladolid				HEAT EXCHANGER PROCESS DATA SHEET			
REV.				JOB N°			
DATE				UNIT			
BY	IOA			CLIENT	IQUVA		
APPRV				LOCATION			
REV.							
1	ITEM NUMBER	E-106		QUANTITY	1		
2	SERVICE						
3	OPERATING CASE	Normal					
4	TEMA Type		Units	SHELL SIDE	TUBE SIDE		
5	FLUID CIRCULATED			Agua	Disolución de glucosa		
6	<b>FLOW TOTAL.</b>	Normal (Máx.)	kg/h	45289	20400		
7	Gas						
8	Liquid						
9	Steam						
10	Incondensables						
11	Vaporized or condensate						
12	Steam or condensate						
13	LIQUID DENSITY (Inlet/Outlet)		kg/m <sup>3</sup>	999,1	965,3	885,63	1006,45
14	VISCOSITY-LIQUID (Inlet/Outlet)		cP	0,001	0,0003	0,0001	0,0007
15	MOLECULAR WEIGHT-GAS (Inlet/Outlet)						
16	SPECIFIC HEAT (Inlet/Outlet)	kcal/kg °C					
17	ENTHALPY (Inlet/Outlet)		kW	793,55	4742,73	4789,81	840,62
18	THERMAL CONDUCTIVITY		W/mk	0,58	0,67	0,68	0,62
19	SURFACE TENSION	dyna/cm					
20	<b>TEMPERATURE INLET</b>	°C					
21	<b>OUTLET</b>	°C					
22	OPERATING PRESSURE (Normal, Inlet)		barg	0	249		
23	ALLOWABLE PRESSURE DROP	bar					
24	FOULING FACTOR	h m <sup>2</sup> °C/kcal					
25	<b>DUTY</b>	kW					
26	SURFACE OVERDESIGN	%					
27	<b>DESIGN CONDITIONS</b>						
28	PRESSURE		barg	3,5	373,5		
29	TEMPERATURE		°C	83	143		
30	<b>MATERIALS</b>						
31	Shell and cover	Acero al carbono	Tubes	Acero inoxidable 316			
32	Floating head and cover	Channel and cover					
33	Fixed tubesheet	Floating tubesheet					
34	Wear plate	Baffles					
35	Joint type	Gaskets					
36	CORROSION ALLOWANCE	Shell side	mm	Tube side	mm		
37	NOZZLES	Shell side	Inlet	inch	Outlet	inch	
38		Tube side	Inlet	inch	Outlet	inch	
39	CODE REQUIREMENTS						
40	<b>NOTES</b>						
41							
41							
42							
43							
44							



## **2.6 DISTRIBUCIÓN EN PLANTA**



## 2.6 DISTRIBUCIÓN EN PLANTA

Los equipos se han colocado de manera que sigan en todo lo posible la línea de proceso. El reactor, junto con los intercambiadores se han colocado en un cuarto protegido para asegurar la seguridad y operación de la planta. El cuarto tiene 15 metros de largo y 6 metros de ancho.

Las distancias mínimas entre cada equipo se resumen en la Tabla 33 :

**Tabla 33-Distancias mínimas entre equipos.**

<b>Equipos</b>	<i>Distancias mínimas (m)</i>
Intercambiadores	5
Bomba-TK-101	5
Reactor-paredes	2
Bombas	1
Reactor-sala de control	30

La caldera esta situada a 4 metros del cuarto, y a 3 metros del flash, que dista de las resinas de 2 metros, las cuales están situadas a 3 metros del cuarto, y ellas están situadas entre si a 2 metros.

La sala de control, oficinas y baños ocupan 14 m<sup>2</sup>. Los baños tienen 2,5× 3 m. Las oficinas tienen 15 m de largo por 3 de ancho.

La superficie total de la instalación es de 1100m<sup>2</sup>, y se ha ubicado en el terreno municipal de Cabezón de Pisuerga (Valladolid).



### **3. OTROS APARTADOS**



### **3.1 SEGURIDAD LABORAL Y HAZOP**



### 3.1 SEGURIDAD LABORAL Y HAZOP

#### 3.1.1 Análisis HAZOP

Con el fin de asegurarse que la planta cumple unos requisitos mínimos de seguridad, se realiza un análisis HAZOP, sistema para detectar fallos de seguridad y de control. Este análisis HAZOP consiste en la identificación de problemas que son consecuencia de una desviación de una variable de proceso. Este sistema evaluará los puntos conflictivos del proceso viendo las posibles causas del fallo, y estudiando las consecuencias y las posibles medidas de seguridad a tomar.

Para detectar las anomalías, se aplican sucesivamente una serie de palabras clave o guía y cada vez que se detecta una desviación, se analizan sus causas, consecuencias y posibles medidas correctoras. La Tabla 34 muestra la lista de palabras guía que se suele aplicar en un análisis HAZOP.

**Tabla 34-Palabras guía.**

<b>Palabra guía</b>	<b>Significado</b>
NO	Negación o ausencia de las especificaciones de diseño.
MÁS MENOS	Aumento o disminución cuantitativa. Se refiere a cantidades de medición: caudales, presión, temperatura, viscosidad, etc, o actividades: reaccionar, calentar, etc.
MAYOR QUE o ASÍ COMO	Aumento cualitativo. Junto a la función deseada se realiza una actividad adicional.
INVERSO	Oposición a la función deseada. Utilizable preferentemente a actividades tales como flujo de retroceso, inversión de reacción química, etc.

##### 3.1.1.1 Aplicación

El área al que se aplica el estudio HAZOP es el reactor ya que es una de las zonas más importantes de la planta. Y el subsistema de esta área es la caldera. Se ha hecho esta elección porque estos son los puntos críticos de seguridad en este proyecto.

Tabla 35- Metodología Hazop.

Palabras guías	Perturbacion	Causas	Consecuencias	Acciones a tomar	Recomendaciones
<b>Hazop del reactor</b>					
Más	Temperatura	1. Menos agua en la caldera o fallo de la bomba P111 A/B  2. Fallo en la caldera  3. Error del medidor de temperatura	1. Más glucosa a la salida.  2. Sobrepresión al aumentar la temperatura.  3. Posibilidad de condiciones extremas para los materiales de construcción  4. Modificación de la cantidad de ácido láctico	1. Válvula de seguridad y disco de ruptura.	1. Control de T a la entrada del reactor.  2. Doblar medidor de T
Menos	Temperatura	1. Más agua en la caldera o fallo de la bomba P111 A/B  2. Caldera rota  3. Error del medidor	1. Menos glucosa a la salida como producto.	1. Meter más gas en la caldera.	1. Control de T a la entrada del reactor  2. Doblar medidor de temperatura.
<b>Hazop de la caldera</b>					
Más	Temperatura del vapor	1. Menos flujo de agua  2. Error en el medidor de Tta.	1. Más glucosa a la salida.	1. Control de gas natural en función de la corriente de salida.	142

## **3.2 IMPACTO AMBIENTAL**



### **3.2 IMPACTO AMBIENTAL**

Cualquier actividad industrial genera problemas tanto para el medio ambiente como para las personas o animales que estén en las inmediaciones de la planta.

El impacto ambiental puede ser positivo o negativo, dependiendo de si afecta al medio ambiente mejorándole o causándole mal; permanentes o temporales, dependiendo de su duración; reversibles o irreversibles.

La legislación ambiental ha desarrollado una serie de normas que persiguen una serie de objetivos: reducir al máximo la contaminación, proteger el medio ambiente, mantener la calidad de vida de los individuos, ahorrar energía y aprovechar los residuos obtenidos.

La legislación ambiental ha cambiado en los últimos años, antes era una legislación sectorial y ahora es más unificada. Las empresas de Valladolid se guían por la Conserjería de Medio Ambiente de la Junta de Castilla-León para establecer las autorizaciones ambientales. Cada día la Junta publica Reales Decretos sobre los límites de los contaminantes en la atmósfera, sobre evaluaciones de Impacto Ambiental y Auditorías Ambientales. El Real Decreto 1073/2002, de 18 de Octubre establece los valores límites y umbrales para el SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y PM10.

El proyecto no se trata de una gran planta química en la que se puede hacer un estudio exhaustivo de los diferentes efluentes, su tratamiento, etc. Se hará un breve estudio de los efluentes generados, si cumplen la normativa vigente actual y se mencionará como tratarlos y si existe contaminación de otro tipo (acústica, etc).

La norma UNE-EN ISO 14001 engloba los aspectos ambientales a considerar en proyectos de cualquier industria como los que se citan a continuación:

- Emisiones atmosféricas.
- Gestión de residuos sólidos
- Vertidos líquidos.
- Contaminación de suelos.
- Empleo de materias primas.
- Otras cuestiones medioambientales que afectan a la comunidad.

### 3.2.1 Valoración del impacto ambiental producido

#### 3.2.1.1 Vertidos gaseosos

La mayor parte de los efluentes gaseosos provienen de la caldera ( $\text{CO}_2$ , óxidos de nitrógeno y vapor de agua). Las emisiones de  $\text{CO}_2$  de la caldera son moderadas (720 kg/h). Los óxidos de nitrógeno también están presentes en los humos ya que se trata de una combustión (oxidación) y altas temperaturas. Las temperaturas dentro de la caldera alcanzan los 800-1000°C, en este rango de temperaturas el  $\text{N}_2$  del aire se oxida fundamentalmente a NO.

Otro punto de emisión de gases es el reactor de hidrólisis, que son principalmente dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e hidrogeno y pequeñas cantidades de nitrógeno. Pero las concentraciones de estos gases son mínimas debido a las altas temperaturas del proceso, lo cual hace que los principales productos sean oligosacáridos y hexosas disueltos en el agua [13] y que en realidad no es una combustión tal cual. Estos posibles gases se llevan a una antorcha para quemarse y tirarse posteriormente a la atmósfera.

Los valores limites de emisión (VLEs) autorizados por la Junta de Castilla y León son:

Sustancia	Cantidad	Unidad
$\text{SO}_2$	35	mg/Nm <sup>3</sup>
$\text{NO}_2$	200	mg/Nm <sup>3</sup>
CO	100	mg/Nm <sup>3</sup>

Para medir tanto el  $\text{NO}_2$  como el CO de nuestra caldera, se han instalado medidores en la caldera. Si la concentración de CO es alta se necesita más aire y por el contrario si es baja, menor que el límite, la cantidad de aire supuesta esta bien.

El dióxido de carbono es uno de los gases de efecto invernadero (G.E.I.) que contribuye a que la Tierra tenga una temperatura habitable. Un aumento de la concentración de este gas en la atmósfera se acentuaría el fenómeno conocido como efecto invernadero, reduciendo la emisión de calor al espacio y provocando un mayor calentamiento del planeta. Los límites de  $\text{CO}_2$  vienen establecidos según el Protocolo de Kyoto en valores absolutos.

### **3.2.1.2 Vertidos líquidos**

Los efluentes líquidos generados en este caso es la corriente de salida de agua del intercambiador de carcasa y tubos. Se trata de agua de refrigeración a 90 °C, no lleva nada disuelto, puede ser tirada al desagüe o en este caso lo más correcto recirculada al proceso mediante torres de refrigeración. En el caso de que se tire al desagüe, la temperatura máxima debe ser de 35 °C. El vertido a esta temperatura provocaría la disminución del oxígeno disuelto en el agua de los ríos, suponiendo un peligro para las especies animales.

Las torres de refrigeración son un hábitat para la legionella. La legionella es una bacteria ambiental que vive en un amplio intervalo de condiciones físico-químicas y en el rango de temperaturas de 20 a 45°C, su temperatura óptima de crecimiento es de 35 °C-37 °C. Se la destruye por calor a partir de los 70 °C

La última legislación vigente sobre la legionelosis de ámbito estatal es el Real Decreto 865/2003 por el que se establecen los criterios higiénico-sanitarios para la prevención y control de la legionelosis

### **3.2.1.3 Vertidos sólidos**

Los residuos sólidos que pueden generarse son los restos de celulosa que pudieran quedar sin hidrolizar en el reactor. Serían depositados en contenedores para su gestión bien interna o externa.

Los propios equipos tras su periodo de vida constituyen una fuente de residuos sólidos, y deberán ser eliminados cumpliendo la normativa vigente. Al igual que las piezas de mantenimiento, revisión, etc.

### **3.2.1.4 Otros tipos de contaminación**

El impacto medioambiental no debe limitarse sólo al estudio de sus vertidos, sino que también existen otras formas de contaminación que hay que controlar, como la contaminación acústica y el impacto visual. El principal causante de la contaminación acústica es el provocado por el ruido de los equipos en funcionamiento (bombas, compresores, etc. Algunas medidas preventivas para reducir en origen el ruido generado por estos equipos son:

- Aislamiento acústico de las bombas y del compresor.
- Equipos de protección personal (E.P.I.) para los operarios.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

También se genera ruido por el flujo de fluidos en las tuberías. Este flujo es proporcional a la velocidad de estos y a su presión.

En esta planta habrá líquidos circulando a altas presiones y a altas velocidades. Para reducir el ruido es preferible que las superficies en el interior de las tuberías sean lisas, evitando obstáculos en el trazado y realizando los giros de las tuberías con radio ancho, evitar los cambios bruscos de superficie (secciones acampanadas de entrada y salida).

El impacto visual puede ser debido al gran tamaño de alguno de los equipos que habrá que situarlos en la parte exterior de la instalación.

Además el aspecto visual de la planta es un factor importante para la imagen de la compañía. Para mejorarlo, se pueden tomar las medidas siguientes:

- Estudiar la implantación de los distintos elementos que componen la planta.
- Cuidar al máximo el diseño de las edificaciones y demás elementos integrantes.
- Integrar adecuadamente los vertederos necesarios.
- Restaurar medioambientalmente el entorno final y los senderos que lo circunda, por ejemplo rodeando la planta de zonas verdes.
- Ocultar los equipos de gran volumen aprovechando la orografía del terreno: laderas, montañas...
- Utilizar la menor superficie posible para construir las instalaciones.

### **3.3 EVALUACIÓN ECONÓMICA**



### 3.3 EVALUACIÓN ECONÓMICA

El objetivo final de cualquier planta química es el de obtener un beneficio económico. Así, se intenta hacer una evaluación económica de nuestra planta para ello se tuvieron en cuenta los siguientes factores:

- Coste de inmovilizado de los equipos.
- Capital total invertido
- Costes de Operación
- Costes fijos.
- Costes variables.
- Ingresos.

La evaluación económica realizada no es muy precisa a tratarse de un proceso que va dentro de otro, por lo que sus resultados no serán muy exactos, teniendo un error de hasta  $\pm 30\%$  en este tipo de cálculos.

En los costes de operación se han incluido los costes fijos, los costes variables y los costes de personal. Los costes fijos son básicamente la suma del valor de todos los activos de la planta. Los activos fijos pueden ser directos o indirectos. Los primeros se refieren a la maquinaria, sueldos de personal, edificios, instalaciones auxiliares; y los segundos a las patentes, conocimientos técnicos, gastos de organización, seguros, mantenimiento, laboratorio etc.

Los costes variables se refieren a la cantidad de dinero adicional que se necesita para arrancar la planta y operarla. Incluye: arranque de la planta, cargas iniciales de materias primas e intermedios del proceso, inventarios de los productos resultantes etc.

#### 3.3.1 Costes fijos

Para la estimación de los costes fijos se ha hecho uso de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Mantenimiento} = 5\% \text{ FCI};$$

$$\text{Supervisión} = 20\% \text{ MO}$$

$$\text{Generales} = 50\% \text{ MO}$$

$$\text{Seguros} = 1\% \text{ FCI}$$

$$\text{Impuestos} = 2\% \text{ FCI}$$

$$\text{Licencias} = 1\% \text{ FCI}$$

$$\text{Capital} = 15\% \text{FCI}$$

Donde:

FCI: Es el capital fijo invertido y se calcula mediante la ecuación:

$$\text{FCI} = 1,81 * \text{ISBL} (1)$$

MO: Son los costes de la mano de obra necesarios. Los cuales se han calculado como el 10 % del capital fijo invertido (FCI).

ISBL: Es la suma del coste de los equipos (PE), de la instalación de ellos (PEI), de los costes de instrumentación y control (IC), de los costes de las tuberías (P), de los costes de material y equipos eléctricos (E). Las ecuaciones que los relaciona con los costes de los equipos son:

$$\text{PEI} = 40\% * \text{PE}$$

$$\text{IC} = 5\% \text{PCE}$$

$$\text{P} = 15\% \text{PCE}$$

$$\text{E} = 9\% \text{PCE}$$

$$\text{Siendo PCE} = \text{PE} + \text{PEI},$$

Siendo los costes fijos de: 2 540 129 M€.

### 3.3.2 Coste de los equipos

Para el cálculo de los costes individuales de cada equipo se ha empleado el programa CapCost considerando un Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) de 609.

El coste de la bomba P-102, se ha calculado teniendo en cuenta un presupuesto recibido por el departamento de IQ para una bomba de pistón diafragma manguera con las siguientes características:

Unidad: bomba FELUWA MULTISAFE de doble diafragma-manguera, auto alimentación, herméticamente sellada, silenciosa, de tipo:

ZGL 15/100 – K 25 – DS 1 HD

Fluido manejado: Lodos de una planta depuradora con 20 % de sólidos, tamaño máximo de partícula 0,2 mm

Gravedad específica : ~ 1

Temperatura de bombeo: + 80°C

pH : neutro

Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

Viscosidad: Fluido y bombeable

Caudal: Regulable de 30 a 100 l/h

Presión de trabajo: 300 bar

Presión de aspiración: 2 bar

**Presupuesto: 27200 €**

**Tabla 1-Costes de las bombas.**

<b>Bombas</b>	<b>Q(l/h)</b>	<b>P(bares)</b>	<b>Selección</b>	<b>Coste estimado</b>
<b>P-102</b>	1400	250	SM270 <sup>a</sup> (Simplex)	585846€
<b>P-110</b>	10400	250		936000€
<b>P-111</b>	8600	250		774000 €

<sup>a</sup> De la curva caudal-presión (4.3 ANEXO III: Curvas caudal-presión de las bombas de pistón de diafragma manguera).

Las bombas P-110 y P-111 se han calculado a partir de que el precio de una bomba de 200 kg/h es de aproximadamente 18 000 euros.

En los costes variables se ha tenido la energía eléctrica que se consume, las materias primas, el consumo de gas natural y el del agua de refrigeración.

La Tabla 2 nos indica algunos de los costes variables:

**Tabla 2 – Costes variables.**

<b>Conceptos</b>	<b>Consumo</b>	<b>Precio</b>	<b>Gasto (€año)</b>
Energía eléctrica	31,33 kW	0,086 €/kwh	19788
Agua de refrigeración	45,3 m <sup>3</sup> /h	0,007 €/m <sup>3</sup>	2283
Materias primas	700	15 €/kg	8750
Gas natural	14579707 kWh	0,042558 €/kWh	620483

Como materias primas se ha tenido en cuenta el coste de celulosa microcristalina Avicel. El coste de celulosa se ha obtenido de la siguiente página web: [www.solostocks.com](http://www.solostocks.com).

La potencia instalada en la planta se corresponde con el consumo máximo en el caso de que todos los equipos estuvieran funcionando. Para el cálculo de la energía eléctrica se

ha tenido en cuenta la energía eléctrica consumida por las bombas y el alumbrado (un 1% del global).

También están incluidos en los costes de operación los costes de personal. Para calcularlos se ha supuesto que la instalación opera tres turnos al día de 8 horas, con un operario cada turno, en total 3 operarios al día, el número de horas es 7200 horas al año y un salario neto de 1100€/mes.

**Costes de personal= 990 000 €/año.**

### **3.3.3 Coste total invertido**

Para estimar el coste de inversión se puede hacer comparando la instalación con alguna planta similar como alguna planta de hidrólisis de celulosa de características similares. Pero lo más similar que se ha encontrado en la industria es la hidrólisis de biomasa por pirólisis o en el caso más específico hidrólisis de celulosa a nivel de laboratorio.

El TIC ('Total Investment Cost' ó 'Total Capital Investment') de nuestra instalación se ha calculado a partir de la ecuación:

$$\text{TIC} = 1,3 \cdot \text{FCI} \quad (2)$$

El resultado obtenido es:

$$\text{TIC} = 13,1 \text{ M€}$$

Este resultado tiene en cuenta los costes de la mano de obra para el arranque y el arranque de la planta que se han calculado según:

$$\text{Arranque} = 15\% \cdot \text{TIC};$$

$$\text{Mano de obra (arranque)} = 10\% \cdot \text{FCI};$$

Se ha fijado un periodo de amortización para toda la instalación de 15 años, lo que corresponde a una amortización anual de 871 000 € y se ha supuesto un porcentaje de impuestos del 35%.

### 3.3.4 Ingresos

Los ingresos con los que cuenta la planta son indirectos, estableciéndose como tales el beneficio de la venta de ácido láctico. Cada kg de ácido láctico cuesta manufacturarlo 0,55 US \$ (0,38 €/kg) [44]. Se establece como precio de venta de ácido láctico 0,63 €/kg.

Se ha considerado que la planta opera aproximadamente 7200 h/año, que son 300 días laborables con tres turnos de 8 horas. Los kg de ácido láctico producidos se han calculado por una regla de tres, basándose en que una disolución de 25–100 g/l de glucosa, producen entre 24–93 g/l de ácido láctico se producen [44].

Los ingresos obtenidos son:

$$\text{Ingresos} = 5,77 \text{ M€}/\text{año}$$

### 3.3.5 Estudio de la rentabilidad

Para el estudio de la rentabilidad del proyecto se utilizan los siguientes parámetros:

- VAN (Valor Actual Neto): se basa en estudiar el movimiento de los fondos generados o consumidos por el propio proyecto, debe ser mayor que cero para que la inversión o proyecto sea rentable. Se calcula mediante la fórmula:

$$VAN = -A + \sum_{j=0}^{j=n} \frac{Q_j}{(1 + \Pi + r)^n} \quad (3)$$

$$VAN=0,86 \text{ M€}$$

Donde:

A: Desembolso inicial.

$Q_j$ : Es el flujo de caja anual en M€.

$\Pi$ : Inflación esperada (7 %)

r: Rentabilidad exigida.

j: Es el tiempo para el que se estima el balance económico (15 años).

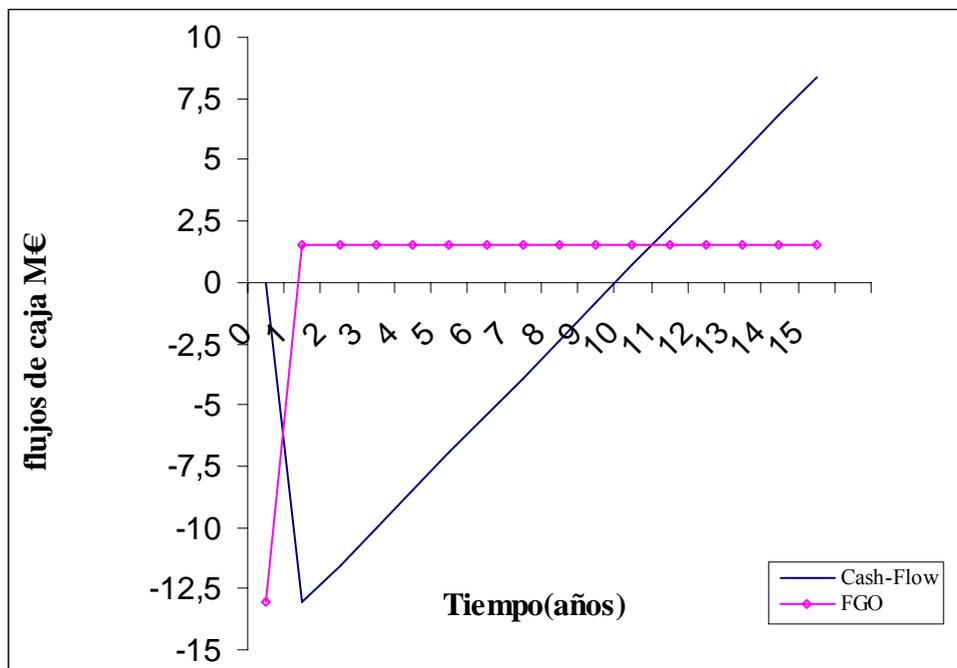
- TIR (Tasa Interna de Retorno): Equivale a un tipo de interés anual para el cual el VAN se iguala a cero. Si el TIR es alto, estamos ante un proyecto empresarial

rentable, que supone un retorno de la inversión equiparable a unos tipos de interés altos que posiblemente no se encuentren en el mercado. Sin embargo, si el TIR es bajo, posiblemente podríamos encontrar otro destino para nuestro dinero.

$$0 = -A \sum_{j=0}^{j=n} \frac{Q_j}{(1 + TIR)^n} \quad (4)$$

$$TIR = 8 \%$$

La gráfica 7 muestra los flujos netos de caja frente al tiempo en años.



Gráfica 7- Movimientos de fondos (Cash flow) y fondos generados por las operaciones (FGO).

Las fórmulas que se han usado son:

- Fondos invertidos (FI) = -(TCI)
- Margen Bruto = Ingresos por ventas – Costes
- Beneficio antes de impuestos (BAI) = Margen Bruto – Amortización.
- Beneficio después de impuestos (BDI) = BAI – Impuestos
- Fondos generados por las operaciones (FGO) = FI + BDI
- Movimiento de fondos; Cash flow acumulado:  $FGO-R_{año1} = FGO-R_{año0} + FGO_{año1}$

Como se muestra en la Gráfica 7, el tiempo de retorno de la inversión es aproximadamente de 11 años.

Como conclusión se puede decir que el VAN es mayor que 0, y el TIR no es muy alto, por lo que queda en nuestra mano hacer el proyecto o elegir otro destino para nuestro dinero.

Si el tipo de interés es menor o si se vende el ácido láctico a un precio más alto, la planta será más rentable y recuperará la inversión en menos de once años.

### **3.4 SERVICIOS**



### 3.4 SERVICIOS

Para el funcionamiento de la planta serán necesarios los siguientes servicios:

- Agua:

- Refrigeración (procedente de torre de enfriamiento).

	MW	Te(°C)	TR(°C)	Flujo (kg/h)
Necesidades de refrigeración	4	15	90	45289,7

- Industrial:

- Agua contra incendios.

- Agua de limpieza de equipos.

- Instalación eléctrica.
- Servicio de mantenimiento.
- Almacenamiento de productos (regenerante de las resinas).
- Almacén de equipos.



### **3.5 LEGISLACIÓN Y NORMAS**



## **3.5 LEGISLACIÓN Y NORMAS**

### **3.5.1 Legislación**

#### **3.5.1.1 Medio ambiente**

- Reglamento (CE) nº 2037/2000 del Parlamento Europeo y del Consejo de 29 de Junio de 2000, sobre las sustancias que agotan la capa de ozono.
- Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de Abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/777/CE y 2003/30/CE.
- Directiva 75/439/CEE del Consejo, de 16 de junio de 1975, relativa a la gestión de aceites usados.
- 76/431/CEE: Decisión de la Comisión, de 21 de abril de 1976, relativa a la creación de un Comité en materia de gestión de residuos
- Directiva 86/278/CEE del Consejo de 12 de junio de 1986 relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura
- Resolución del Consejo, de 7 de mayo de 1990, sobre la política en materia de residuos.
- Directiva 91/689/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a los residuos peligrosos.
- LEY ORGÁNICA 16/2007, de 13 de diciembre, complementaria de la Ley para el desarrollo sostenible del medio rural.
- LEY 42/2007, de 13 de diciembre, del Patrimonio Natural y de la Biodiversidad.

#### **3.5.1.2 Instalaciones mecánicas**

- RD 1244/1979 de 4/4 Reglamento de aparatos a presión. (BOE 29-5-79, 28-6-79, 24-1-91)
- ITC.MIE.AP1 Calderas, economizadores, Orden 17-3-81 Mº (BOE 8-4-81 )

#### **3.5.1.3 Instalaciones eléctricas**

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

- Reglamento técnico de líneas eléctricas y decreto correspondientes. RD 2949/1982 de 15/10 Mº Industria y Energía (BOE 12-11-82).
- Decreto 2413/1973.Mº Industria y Energía. Reglamento electrotécnico para baja tensión. (BOE 9-10-73).

### **3.5.1.4 Normativa regional**

- Reglamento de Auditorías Ambientales Decreto 129/1999 (BOCL nº 119, de 23.06.99). Rectificación: BOCL nº132, de 12.07.99).
- Protección del Ambiente Atmosférico Ley 38/1972 (BOE nº 96, de 22.4.75)

### **3.5.2 Normas**

En el diseño de tuberías y recipientes a presión se han empleado los códigos de ASME, ASTM y AD-Merkblatt.

En el diseño de cambiadores de calor: normas TEMA (Tubular Exchanger Manufacturers Association) y BS 3274 (British Standard).

Selección del material: norma ASTM.

## **4. ANEXOS**



## 4.1 ANEXOS I: Nomenclatura

Oli	Oligómeros
Gl	Glucosa
Fr	Fructosa
LG	Levoglucosan
5-HMF	5-hidroximetil furfural
Er	Eritrosa
MG	Metilglioxal
GA	Gliceraldehído
DA	Dihidroxiacetona
AHG	1, 6-anhidroglucosa
Cel-2	Celobiosa
Cel-3	Celotriosa
Cel-4	Celotetrosa
Cel-5	Celopentosa
Cel-6	Celohexosa
GE	Glucosil-eritrosa
GG	Glucosil-glicolaldehído
P	Presión, MPa
T	Temperatura, °C
E <sub>a</sub>	Energía activación
A	Factor pre-exponencial
$\tau$	Tiempo de residencia, s
w <sub>o</sub>	Concentración de la suspensión de celulosa (slurry)
X	Conversión de celulosa
wt	Rendimiento de glucosa (% C)

## 4.2 ANEXO II: Cálculos justificativos

### 4.2.1 Caída de presión por el interior de los tubos

La expresión utilizada:

$$\Delta P_t = N_p \left[ 8 j_j \left( \frac{L}{d_i} \right) \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-m} + 2.5 \right] \frac{\rho^* u_t^2}{2}$$

Siendo:

$\Delta P_t$ : Pérdida de presión, Pa.

$N_p$ : Número de pasos por los tubos.

$L$ : Longitud de los tubos.

$d_i$ : Diámetro interno de los tubos.

$\mu/\mu_w$ : Variación de la viscosidad entre el interior del tubo y la pared, en este caso, 1.

$\rho$ : Densidad media del fluido.

$u_t$ : Velocidad del fluido por el interior de los tubos.

$j_f$ : valor obtenido de la Figura 12.24 , a partir del Reynolds.

### 4.2.2 Caída de presión por la carcasa

La expresión utilizada:

$$\Delta P_s = 8^* j_f \left( \frac{D_s}{d_e} \right) \left( \frac{L}{l_B} \right) \frac{\rho^* u_s^2}{2} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-0.14}$$

Siendo:

$\Delta P_s$ : Pérdida de presión por la carcasa, Pa.

$D_s$ : Diámetro de la carcasa.

$d_e$ : Diámetro equivalente.

$L$ : Longitud de los tubos.

$l_B$ : Espaciado entre las placas deflectoras.

$\rho$ : Densidad media del fluido.

$u_s$ : Velocidad por el lado de la carcasa.

$\mu/\mu_w$ : Variación de la viscosidad entre el interior del tubo y la pared, en este caso, 1

$j_f$ : valor obtenido de la figura 12.30 , a partir del Reynolds.

### 4.2.3 Caída de presión por las placas

La expresión utilizada:

$$\Delta P_p = 8 \cdot j_f \left( \frac{L_p}{d_e} \right) \cdot \left[ \frac{\rho \cdot u_p^2}{2} \right]$$

$$u_p = \frac{G'_p}{\rho}$$

$$j_f = 0,6 \cdot \text{Re}^{-0,3}$$

Siendo:

$L_p$  .Longitud del camino recorrido.

### 4.2.4 Cálculo del coeficiente de convección natural

Se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$h = C' (2.45) * \left( \frac{\Delta T}{l} \right)^{1/4}$$

Siendo:

$C'$ : Constante para  $\text{Gr} > 10^9, 0.1$ .

$\Delta T$ : Diferencia de temperaturas que fuerza el flujo de calor, °C.

$L$ : Dimensión característica, en este caso la longitud del reactor, m.

$\text{Gr}$ : Número de Grashof:

$$\text{Gr} = \frac{\beta g \Delta T l^3 \rho^2}{\mu^2}$$

Siendo:

$\beta$  :Inverso de la temperatura media del aire en grados K .

$g$ : Aceleración de la gravedad,  $\text{m/s}^2$ .

$\Delta T$ : Diferencia media de temperatura, °C.

$l$ : Dimensión característica, diámetro exterior del recipiente, m.

$\rho$ : Densidad media del aire,  $\text{kg/m}^3$ .

$\mu$ : Viscosidad media del aire, Ns/m<sup>2</sup>.

#### 4.2.5 Cálculo del área media logarítmica

$$A_{\ln} = \frac{\pi \cdot L \cdot (d_2 - d_1)}{\ln \frac{d_2}{d_1}}$$

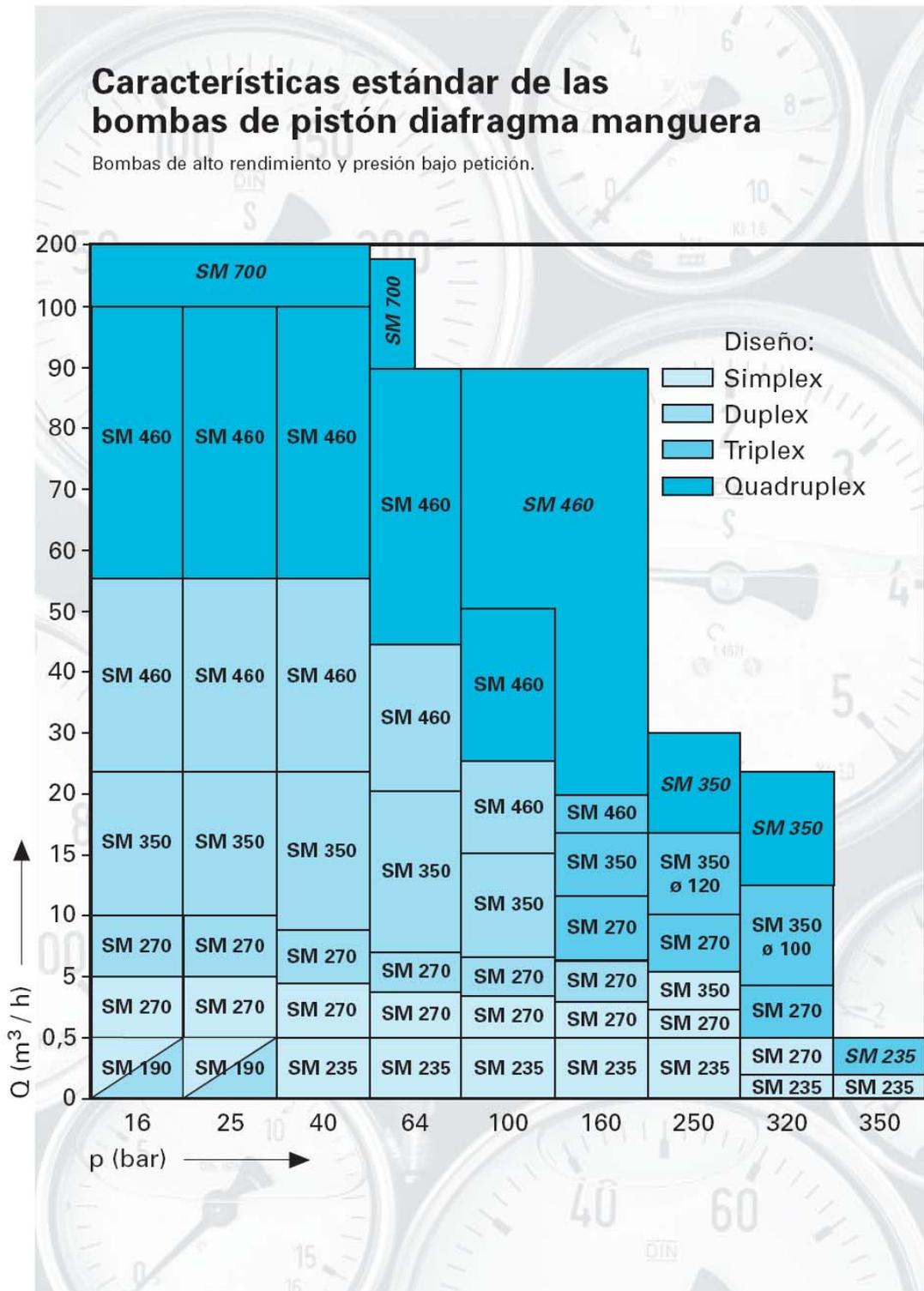
Siendo:

L: Altura del reactor, m.

$d_2$ : Diámetro exterior del reactor incluido el aislante, m.

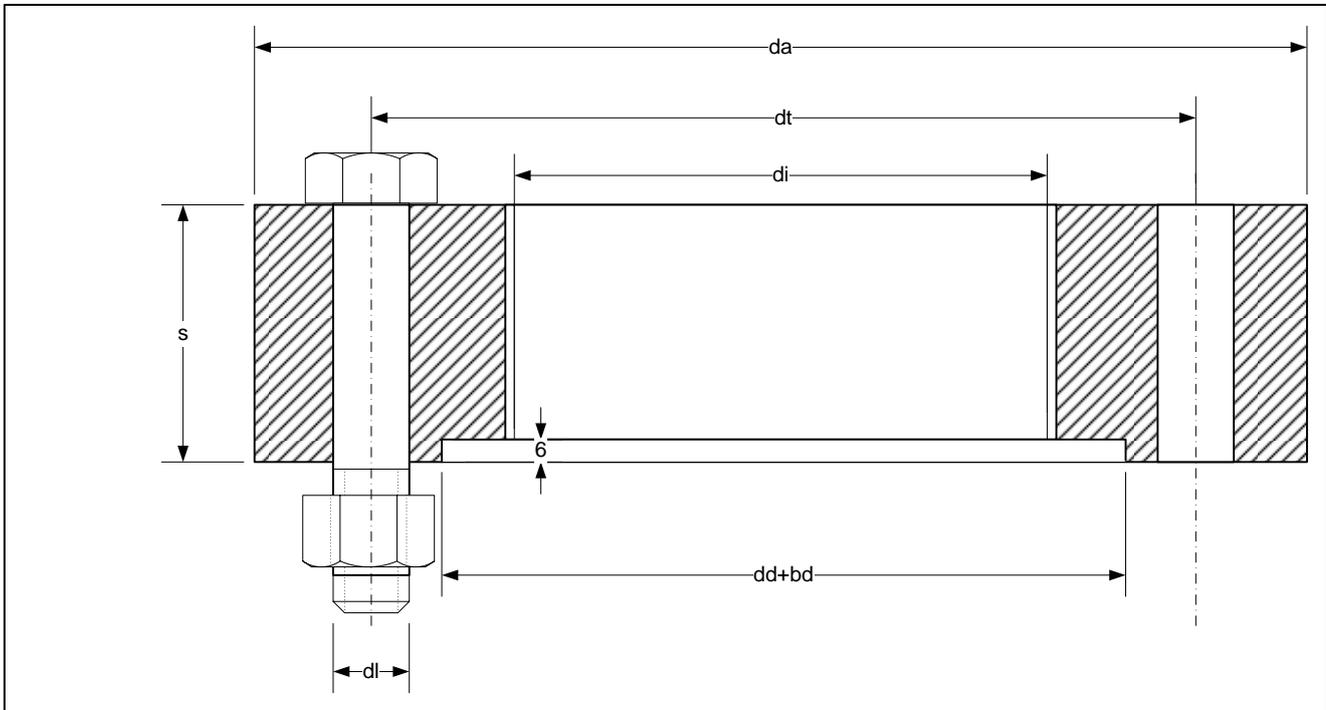
$d_1$ : Diámetro del reactor con el espesor total.

### 4.3 ANEXO III: Curvas caudal-presión de las bombas de pistón de diafragma manguera



## 4.4 ANEXO IV: Figuras del diseño mecánico

### 4.4.1 Brida hueco roscado-junta



### 4.4.2 Tornillo de la brida

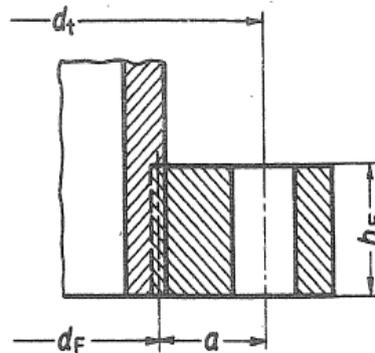


Fig. 16. Screwed flange

## **5. BIBLIOGRAFÍA**



## 5. BIBLIOGRAFÍA

[1] Y. Yu, X. Lou, and H. Wu, “Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods”, *Energy & Fuels*, Vol. 22, No.1, (2008), pp.46-60.

[1] *Reactions and Phase Equilibria in Near-critical Water (NCW)*, Georgia Institute of Technology in [www.chbe.gatech.edu/ssc/images/pdf%20research/NCW.pdf](http://www.chbe.gatech.edu/ssc/images/pdf%20research/NCW.pdf) (Stand March 2009).

[2] L. Xiuyang, S. Akiyoshi and S. Motoyuki, “Decomposition of cellulose by continuous near-critical water reactions”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol.8, No.4, (2000), pp.321-325.

[3] T.Sakaki, M.Shibata, T.Miki, H.Hirosue and N.Hayashi, “Decomposition of cellulose in near-critical water and ferment ability of the products”, *Energy Fuels*, Vol.10, No.3, (1996), pp.684- 688.

[4] T.Sakaki, M.Shibata, T. Miki, H. Hirose and N. Hayashi, “Reaction model of cellulose decomposition in near-critical water and fermentation of products”, *Bioresource Technology*, Vol. 58, (1996), pp.197-202.

[5] M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, and K. Arai, “Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water”, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol.13, (1998), pp. 261-268.

[6] W. Lee, S. Park and S. Yeo, “Hydrolysis of cellulose under subcritical and supercritical water using continuous flow system” , *Journal of the Korean Institute of Chemical*, Vol. 39, No. 2, (2001), pp. 257-263.

[7] N. Mosier , C.Wyman , B. Dale , R. Elander , Y.Y. Lee, M. Holtzapple and M. Ladisch, “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass”, *Bioresource Technology* , Vol.96, (2005) , pp.673–686.

[8] U.S. Department of Energy, 2005, 2006. Quintero-Ramirez R., 1977. Jorgensen H. et. Al., 2007. Moiser N., et al., 2005.

[9] Playne, M.J., 1984. “Increased digestibility of bagasse by pre-treatment with alkalis and steam explosion”. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.26, No. 5, pp.426–433.

[10] Chang, V.S., Nagwani, M., Holtzapple, M.T., 1998. “Lime pre-treatment of crop residues bagasse and wheat straw”. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 74, pp. 135–159.

[11] Eggeman T. & Elander R.T. 2005. *Bioresour Technol.* Vol.96, pp.2019-2025

[12] Moiser N., et al. 2005. *Bioresour Technol.* Gray, K.A., et al. 2006. *Curr. Opinion Chem Biol* .

[13] M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai, “Kinetics of Cellulose Conversion at 25 MPa in Sub- and Supercritical Water”, *AIChE Journal*, Vol. 50, No. 1, (2004), pp.192-202.

[14] Bühler, W., E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, and C. Mas, “Ionic Reactions and Pyrolysis of Glycerol as Competing Reaction Pathways in Near- and Supercritical Water,” *J. Supercr. Fluids*, Vol. 22, No. 37 (2002).

[15] K.Ehara and S. Saka, “A comparative study on chemical conversion of cellulose between the batch-type and flow-type systems in supercritical water” *Kluwer Academic Publishers*, Vol. 9 (2002), pp. 301–311.

[16] [www.feluwa.com](http://www.feluwa.com)

[17] J.S.Kim, S.I. Hong and Y.Lee, “Bed-shrinking flow-through reactor in dilute acid hydrolysis of cane bagasse cellulose”, *Journal Industrial Engineering Chemical*, Vol.3, No.5 (2002), pp.432-436.

[18] R.Torget and R.Elander, “Continual shrinking-bed reactor boosts biomass ethanol”, NREL Research Brief: Advances in Research at the National Renewable Energy Laboratory, (1997) in <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy97/21221.pdf>.

[19] J.L. Madelaine, J.M. Bouvier, M. Gelus, “HTST hydrolysis of wood: modelling of the kinetics and projections on reactor configuration”, *Wood Science and Technology*, Vol. 24, (1990), pp.143-157.

[20] T.Yoshida, S. Yanochi and Y. Matsumura, “Glucose decomposition in water under supercritical pressure at 448-498 K”, *Journal of the Japan Institute of Energy*, Vol.86, No.9, (2007), pp.700-706.

[21] Sasaki, M., Fang, Z., Fukushima, Y., Adschiri, T., Arai, K., Dissolution and hydrolysis of cellulose in sub critical and supercritical water, *Ind.Eng .Chem.Res.*, Vol.39, No.8,(2000) pp.2883.

[22] B.M.Kabyemela, T. Adschiri, R. Malaluan, and K. Arai, “Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Sub critical and Supercritical Water”, *Industrial Engineering Chemical Resource*, Vol. 36, No.5, (1997), pp. 1552-1558.

[23] <http://www.patentstorm.us/patents/6451123/description.html> (Stand March 2009)

[24] W. S. Reich, “A method for the separation of sugars by chromatographic adsorption of their coloured esters”, (1939), pp.63.

[25] <http://www.answers.com/topic/gel-permeation-chromatography> (Stand March 2009)

[26] P.E. Barker, G. A. Irlam and E. K. E. Abusabah, “Continuous chromatographic

separation of glucose-fructose mixtures using anion-exchange resins”, *Chromatographia*, Vol. 18, No. 10, (1984), pp. 567-574.

[27] Ion exchange resins in [www.nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13D.pdf](http://www.nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13D.pdf) (Stand April 2009).

[28] <http://www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/membrane.html> (Stand March 2009)

[29] <http://www.dow.com/liquidseps/prod/filmtec.html> (Stand March 2009)

[30] D. Wei, M. Hossain, and Z. Saleh, “Separation of polyphenolics and sugar by ultrafiltration: effects of operating conditions on fouling and diafiltration”, *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering*, Vol.1, (2008), pp.10-17.

[31] Viñals Verde, M., Maciel de Mancelha, I., Batista de Almeida e Silva, J., Nápoles Solenar, A.I. Purification methods of sugarcane bagasse hydrolysates for xylitol obtaining, *Cienc. Tecnol. Aliment.* Vol.5, No.2, (2006), pp.129-134.

[32] Nápoles, I., Silva, S.S., Mancelha, I.M., Felipe, M.G.A., Acosta, E., Villa, P., Cerero, I., Gonzalez, M., Manganelly, E. 1998, Symposium on Biochemical Engineering Science. Porto, sep.

[33] H. Benninga: “A History of Lactic Acid Making”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (1990) pp. 1–61.

[34] T.B. Vickroy: “Lactic Acid. In: Comprehensive Biotechnology”, Vol. 3, M. Moo-Young (Ed.), Pergamon Press, New York, USA (1985) pp. 761–776.

[35] R. Datta, S.P. Tsai, P. Bonsignore, S.H. Moon, J.R. Frank, “Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives”, *FEMS Microbiol. Rev.* 16 (1995), pp.221–231.

- [36] K. Hofvendahl, B. Hahn-Hägerdal, “Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources”, *Enzyme Microb. Technol.*, Vol. 26,(2000),pp. 87–107.
- [37] J. Lunt, “Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers”, *Polym. Degrad. Stabil.*, Vol.59, (1998),pp. 145–152.
- [38] A. Södergård, M. Stolt, “Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition”, *Prog. Polym. Sci.* , Vol.27, (2002), pp. 1123–1163.
- [39] S. Varadarajan, D.J. Miller, “Catalytic upgrading of fermentation-derived organic acids”, *Biotechnol. Progr.* Vol. 15, (1999), pp.845–854.
- [40] C. Åkerberg, G. Zacchi, “An economic evaluation of the fermentative production of lactic acid from wheat flour”, *Bioresour. Technol.*, Vol. 75, (2000),pp. 119–12
- [41] J.H. Litchfield, “Microbiological production of lactic acid”, *Adv. Appl. Microbiol.*, Vol. 42 ,(1996),pp. 45–95.
- [42] F. Mirasol, “Lactic acid prices falter as competition toughen”, *Chemical Market Reporter*, Vol.255, (1999),pp 16.
- [43] Wee Y., Yun J., Park D. & Ryu H.,” Biotechnological production of L(+)-lactic acid from wood hydrolyzate by batch fermentation of *Enterococcus faecalis*”, *Biotechnology Letters*, Vol.26 (2004),pp. 71–74.
- [44] Wee Y., Kim J. and Ryu H. , “Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications”, *Food Technol. Biotechnol.* Vol.44, No.2, (2006), pp. 163–172.
- [45] Yoon H., “Simultaneous Saccharification and Fermentation of Cellulose for Lactic Acid Production”, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, Vol.2, (1997), pp.101-104.

[46] A. Tay, S.T. Yang, “Production of L(+)-lactic acid from glucose and starch by immobilized cells of *Rhizopus oryzae* in a rotating fibrous bed bioreactor”, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol.80, (2002),pp.1–12.

[47] E.Y. Park, Y. Kosakai, M. Okabe, “Efficient production of L(+)-lactic acid using mycelial cotton-like flocs of *Rhizopus oryzae* in an air-lift bioreactor”, *Biotechnol. Progr.* 14 (1998) 699–704.

[48] T.D. Thomas, D.C. Ellwood, M.C. Longyear, “Change from homo- and heterolactic fermentation by *Streptococcus lactis* resulting from glucose limitation in anaerobic chemostat cultures”, *J. Bacteriol.* Vol. 138, (1979), pp.109–117.

[49] J.S. Smith, A.J. Hiller, G.J. Lees, “The nature of stimulation of the growth of *Streptococcus lactis* by yeast extract”, *J. Dairy Res.* Vol.42, (1975) , pp.123–138.

[50] J.S. Yun, Y.J. Wee, H.W. Ryu, “Production of optically pure L(+)-lactic acid from various carbohydrates by batch fermentation of *Enterococcus faecalis* RKY1”, *Enzyme Microb. Technol.* Vol.33, (2003),pp. 416–423.

[51] Y. Zhou, J.M. Domínguez, N. Cao, J. Du, G.T. Tsao, “Optimization of L-lactic acid production from glucose by *Rhizopus oryzae* ATCC 52311”, *Appl. Biochem. Biotechnol.*,Vol.78, (1999), pp. 401–407.

[52] N.D. Roble, J.C. Ogbonna, H. Tanaka, “L-lactic acid production from raw cassava starch in a circulating loop bioreactor with cell immobilized in loofa (*Luffa cylindrica*)”, *Biotechnol. Lett.* Vol.25, (2003), pp.1093–1098.

[53] T. Roukas, P. Kotzekidou, “Lactic acid production from deproteinized whey by mixed cultures of free and coimmobilized *Lactobacillus casei* and *Lactococcus lactis* cells using fedbatch culture”, *Enzyme Microb. Technol.* ,Vol.22 ,(1998), pp.99–204

[54] V.B. Shukla, S. Zhou, L.P. Yomano, K.T. Shanmugam, J.F. Preston, L.O. Ingram, "Production of D(-)-lactic acid from sucrose and molasses", *Biotechnol. Lett.*, Vol.26 (2004), pp. 689–693.

[55] J.M. Monteagudo, M. Aldavero, "Production of L-lactic acid by *Lactobacillus delbrueckii* in chemostat culture using an ion exchange resins system", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 74 (1999) , pp. 627–634.

[56] S. Kwon, I.K. Yoo, W.G. Lee, H.N. Chang, Y.K. Chang, "High-rate continuous production of lactic acid by *Lactobacillus rhamnosus* in a two-stage membrane cell-recycle bioreactor", *Biotechnol. Bioeng.* Vol. 73, (2001),pp. 25–34.

[57] L.T. Axelsson: "Lactic Acid Bacteria: Classification and Physiology. In: *Lactic Acid Bacteria*", S. Salminen, A. Wright (Eds.), Marcel Dekker, New York, USA, (1993) pp. 1–63.

[58] L.M.D. Gonçalves, A. Ramos, J.S. Almeida, A.M.R.B. Xavier, M.J.T. Carrondo, "Elucidation of the mechanism of lactic acid growth inhibition and production in batch cultures of *Lactobacillus rhamnosus*", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol.48, (1997), pp.346–350.

[59] T. Hano, M. Matsumoto, S. Uenoyama, T. Ohtake, Y. Kawano, S. Miura, "Separation of lactic acid from fermented broth by solvent extraction", *Bioseparation*, Vol.3,(1993), pp. 321–326

[ 60] P.V. Iyer, Y.Y. Lee, "Simultaneous saccharification and extractive fermentation of lignocellulosic materials into lactic acid in a two-zone fermentor-extractor system", *Appl. Biochem. Biotechnol.*, Vol.78, (1999) ,pp.409–419.

[61] G. Min-Tian, M. Koide, R. Gotou, H. Takanashi, M. Hirata, T. Hano, "Development of a continuous fermentation system for production of lactic acid by *Lactobacillus rhamnosus*", *Process Biochem.*, Vol. 40, (2005),pp. 1033–1036.

## Planta de hidrólisis de celulosa en agua supercrítica

[62] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, “Polylactic acid technology”, Adv. Mater. Vol.12 ,(2000),pp. 1841–1846.

[63] E.T.H. Vink, K.R. Rábago, D.A. Glassner, P.R. Gruber, “Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production”, Polym. Degrad. Stabil. Vol.80, (2003), pp. 403–419.

[64] J. Lunt, “Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers”, Polym. Degrad. Stabil.,Vol. 59, (1998),pp. 145–152.

[65] Avance de Superficies y Producciones Agrícolas del MPAYA.

[66] IAPWS 1997.

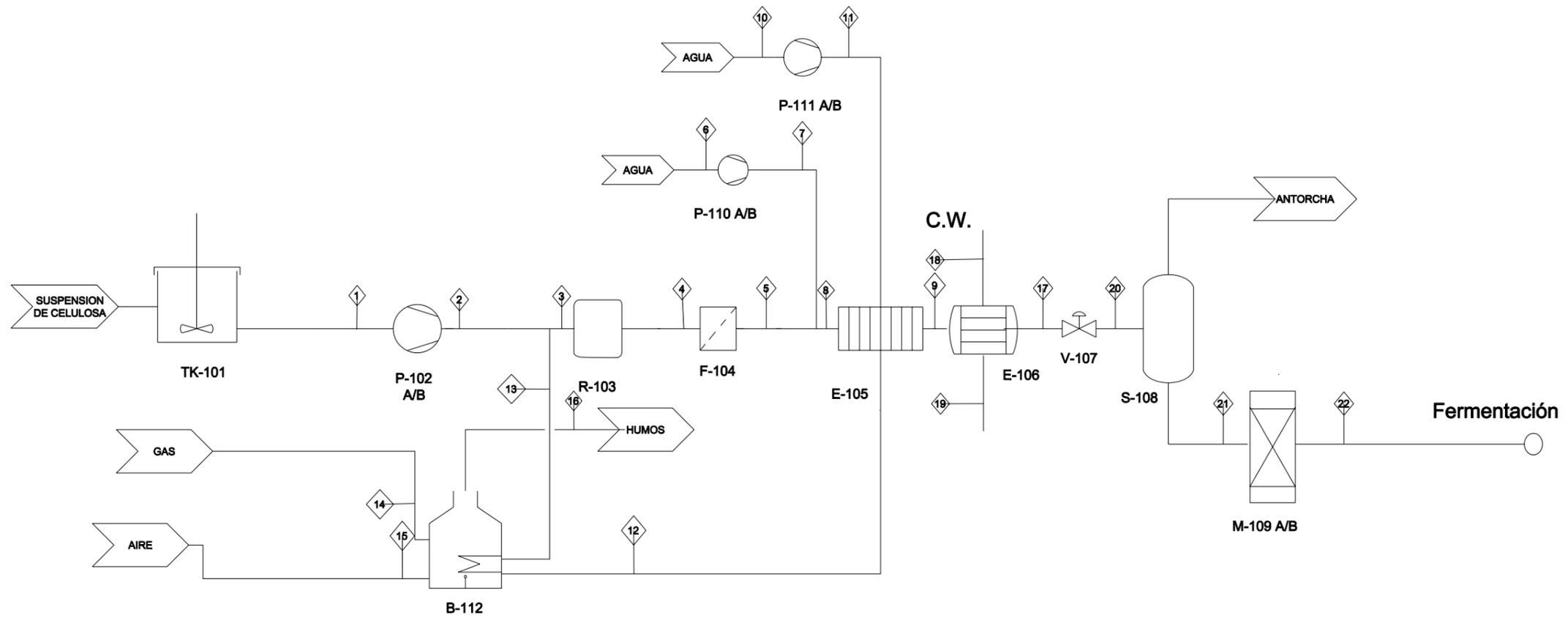
[68] <http://www.goodfellow.com/S/AceroInoxidable-AISI316.html>

[69] [http://www.juntas-industriales.com.ar/industria\\_automotor.htm](http://www.juntas-industriales.com.ar/industria_automotor.htm)

[70] Coulson, J.M., Richardson, J.F., Backhurst, J.R., Harker, J.H., [Chapter12], Fluid flow, heat transfer and mass transfer, 6 th Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford Auckland Boston Johannesburg Melbourne New Delhi,1999.

[67] [www.solostocks.com](http://www.solostocks.com) [24-08-2009]

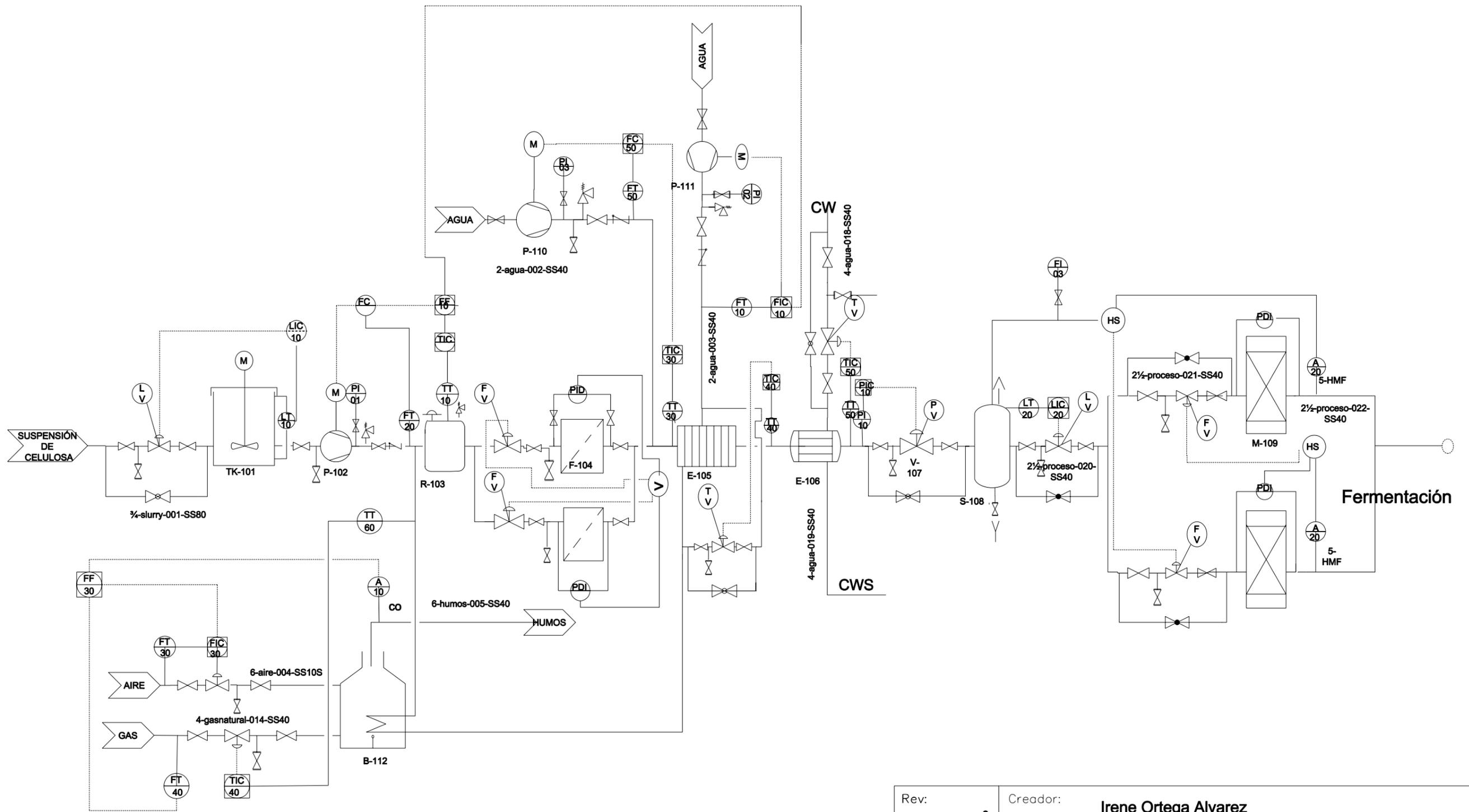
## **6. PLANOS**



CODIGO	DESCRIPCION
TK-101	TANQUE DE ALMACENAMIENTO
P-102 A/B	BOMBA DE PISTON DIAFRAGMA MANGUERA
R-103	REACTOR TUBULAR
F-104 A/B	FILTRO
E-105	CAMBIADOR DE PLACAS EN ESPIRAL
B-112	CALDERA
P-110 A/B	BOMBA DE PISTON
P-111A/B	BOMBA DE PISTON
E-106	CAMBIADOR DE CARCASA Y TUBOS
S-108	FLASH
M-109 A/B	RESINA DE INT. IONICO
C.W.	AGUA DE REFRIGERACION

VALOR		Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Temperatura	°C		25	25	400	400	400	25	25	300	196	25	25	290	455	25	25	310	30	15	90	30	30	30
Presión	bar		1	250	250	250	250	1	250	250	250	1	250	250	250	1.5	1.5	1	250	1	1	1	1	1
Flujo	kg/h		1400	1400	10000	10000	10000	10400	10400	20400	20400	8600	8600	8600	8600	275.6	905.6	1309.1	20400.0	45289.7	45289.7	20400.0	20400.0	20399.9
Flujo molar	kmol/h		-	-	-	517.1	517.1	577.8	577.8	1098.6	1098.6	477.8	477.8	477.8	477.8	16.4	31.4	49.1	1098.6	2516.1	2516.1	1098.6	1098.6	1098.5
Caudal	m3/h		1.4	1.4	60.0	60.0	60.0	10.4	10.4	27.5	23.0	8.6	8.5	11.3	80.8	459.3	798.6	-	20.3	45.3	46.9	20.5	20.5	20.5
(w/w) celulosa			0.5	0.5	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
COMPONENTES																								
H2O	kmol/h		38.9	38.9	516.7	512.9	512.9	577.8	577.8	1094.0	1094.0	477.8	477.8	477.8	477.8	-	-	32.7	1094.7	2516.1	2516.1	1094.7	1094.7	1098.5
Glucosa	kmol/h		-	-	-	3.93	3.93	-	-	3.62	3.62	-	-	-	-	-	-	-	3.62	-	-	3.6	3.6	3.6
Fructosa	kmol/h		-	-	-	0.12	0.12	-	-	0.12	0.12	-	-	-	-	-	-	-	0.12	-	-	0.12	0.12	0.12
5-HMF	kmol/h		-	-	-	0.16	0.16	-	-	0.16	0.16	-	-	-	-	-	-	-	0.16	-	-	0.16	0.16	-
O2	kmol/h		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.59	-	-	-	-	-	-	-
N2	kmol/h		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24.81	-	-	-	-	-	-	-
CH4	kmol/h		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.55	-	-	-	-	-	-	-	-
C2H6	kmol/h		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.65	-	-	-	-	-	-	-	-
CO2	kmol/h		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16	-	16.36	-	-	-	-	-	-
DENSIDAD	kg/m3		997.0	1008.0	166.5	166.5	166.5	997.0	1008.0	743.0	885.6	997.0	1008.0	760.6	106.4	0.6	1.134	1.39	1006.5	999.1	965.3	995.7	995.7	995.7
VISCOSIDAD	kg/ms		0.00089	0.00089	0.00003	0.00003	0.00003	0.00089	0.00089	0.00009	0.00014	0.00089	0.00089	0.00010	0.00003	0.00089	0.00089	0.00002	0.00080	0.00114	0.00114	0.00080	0.00080	0.00080

Rev:	0	Creador:	Irene Ortega Alvarez
Fecha:	02-09-09	Proyecto:	HIDROLISIS DE CELULOSA
Plano N°:	1	Nombre:	DIAGRAMA DE FLUJO
Formato:	A3		



Rev:	0	Creador:	Irene Ortega Alvarez
Fecha:	02-09-09	Proyecto:	HIDROLISIS DE CELULOSA
Plano N°:	2	Nombre:	<b>CONTROL E INSTRUMENTACION DE LA PLANTA</b>
Formato:	A3		

