



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

Grado en Ingeniería Química

**EVALUACIÓN TÉCNICA DE ALTERNATIVAS DE PRETRATAMIENTO Y
SACARIFICACIÓN DE BAGAZO DE CERVEZA**

Autor:

Fraile Ramos, Héctor Jesús

Tutores:

**Coca Sanz, Mónica
Lucas Yagüe, Susana**

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

Valladolid, Julio 2017



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



Resumen

El siguiente TFG facilita los datos obtenidos de la simulación del proceso de obtención de biobutanol a partir de bagazo de cerveza mediante el software comercial Aspen Plus®. El proceso consta de una etapa de pretratamiento ácido, seguida de una hidrólisis enzimática del sólido pretratado, una detoxificación con CaO del líquido de pretratamiento y fermentación de tipo ABE mediante el microorganismo *C.beijerinckii*. La capacidad de tratamiento de la planta es de 2000 kg bagazo seco /día.

Los productos finales son: Butanol (57,5kg/ t bagazo seco), y acetona (21,15kg/ t bagazo seco).

El coste capital de la planta estimado es de 7,2 M€ y el coste de operación anual es de 1,8 M€.

Palabras clave: Biobutanol, bagazo de cerveza, Aspen Plus®, pretratamiento ácido, fermentación ABE.

Abstract

The following TFG provides the data obtained from the simulation of the biobutanol production process from brewers' spent grain using commercial Aspen Plus® software.

The process consists of an acid pretreatment step, followed by enzymatic hydrolysis of the pretreated solid, a CaO detoxification of the pretreatment liquid and ABE-type fermentation by the *C.beijerinckii* microorganism. The treatment capacity of the plant is 2000 kg dry bagasse / day.

The final products are: Butanol (57,5 kg / t dry bagasse) and acetone (21,15 kg / t dry bagasse).

The capital cost of the plant is estimated at 7,2M€ and the annual operating cost is 1,8M€.

Keywords: Biobutanol, brewers' spent grain, Aspen Plus®, acid pretreatment, ABE fermentation.



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



ÍNDICE

Resumen.....	2
Abstract.....	2
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	14
1.1 BIORREFINERÍAS	16
1.2 BIOCOMBUSTIBLES	19
1.2.1 Normativa del sector de los biocarburantes	19
1.2.2 Biocombustibles de primera generación.....	20
1.2.3 Biocombustibles de segunda generación	21
1.2.4 Biocombustibles de tercera generación.....	21
1.2.5 Biocombustibles de cuarta generación.....	21
1.2.6 Biocombustibles sólidos.....	22
1.2.7 Biocombustibles gaseosos.....	22
1.2.8 Biocombustibles líquidos.....	23
1.3 BIOMASA LIGNOCELULÓSICA	29
1.3.1 Clasificación de la biomasa lignocelulósica	29
1.3.2 Composición y estructura de la biomasa lignocelulósica	29
1.4 PRETRATAMIENTOS DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA	31
1.4.1 Clasificación de los pretratamientos	32
1.4.2 Pretratamiento ácido	39
1.5 BAGAZO DE CERVEZA.....	41
1.5.1 Datos de producción de cerveza.....	42
1.5.2 Composición del bagazo de cerveza.....	43
1.5.3 Uso tradicional del bagazo de cerveza	45
1.5.4 Usos alternativos (o potenciales) del bagazo de cerveza	45
1.5.5 Biocombustibles a partir de bagazo de cerveza	46
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	49
CAPÍTULO 3: BASES DE DISEÑO: ESTUDIO EXPERIMENTAL DE OBTENCIÓN DE BUTANOL A PARTIR DE BAGAZO DE CERVEZA	53
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS	55
3.1.1 Pretratamientos térmicos.....	56



3.1.2 Hidrólisis enzimática.....	56
3.1.3 Métodos de análisis.....	57
3.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	58
3.2.1 Caracterización de la materia prima.....	58
3.2.2 Influencia de las condiciones de pretratamiento en la hidrólisis enzimática	59
3.2.3 Condiciones óptimas de pretratamiento.....	70
CAPÍTULO 4: SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS®.....	77
4.1 SIMULACIÓN DE PROCESOS.....	79
4.2 SOFTWARE DE SIMULACIÓN ASPEN PLUS®	80
4.3 IMPLEMENTACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS®	80
4.3.1 Definición de componentes.....	81
4.3.2 Construcción de la simulación	85
4.3.3 Definición de corriente de entrada de BSG.....	88
4.3.4 Construcción de diagrama y breve descripción del proceso	90
CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	95
5.1 RESULTADOS SIMULACIÓN ASPEN PLUS®	97
5.1.1 Pretratamiento térmico con catalizador ácido.....	97
5.1.2 Hidrólisis enzimática.....	99
5.1.3 Detoxificación (Overliming).....	102
5.1.4 Etapa de fermentación	104
5.1.5 Combustión sólido agotado.....	106
5.1.6 Rendimientos globales del proceso.....	107
5.1.7 Balance energético del proceso.....	109
5.2 ANÁLISIS TECNO-ECONÓMICO DEL PROCESO	112
5.2.1 Diseño de equipos	113
5.2.2 Análisis económico del proyecto.....	116
5.2.3 Análisis medio ambiental	120
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES.....	125
ANEXO I.....	137



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Etapas principales de la biorrefinería (Agencia Provincial de la Energía, 2013)	17
Figura 1.2 Diferentes rutas de conversión de biomasa (Agencia Provincial de la Energía, 2013)	18
Figura 1.3 Procesos de conversión de la biomasa (Demirbas, 2009).....	18
Figura 1.4 Ciclo de vida de la biomasa (Hong et al., 2016).....	19
Figura 1.5 Coste de producción de metanol (Broeren, 2013).....	24
Figura 1.6 Etapas de la obtención de Bioetanol y Biobutanol de segunda generación (European Biofuels Technology Platform)	25
Figura 1.7 Síntesis de Butanol a partir de propeno (Tejedor).....	27
Figura 1.8 Transesterificación de acilgliceroles (Moser, 2013).....	28
Figura 1.9 Diferentes fuentes de biomasa lignocelulósica (Zadeb et al., 2016).....	29
Figura 1.10 Estructura de la biomasa lignocelulósica (Zadeb et al., 2016) ...	31
Figura 1.11 Inhibidores derivados de la lignocelulosa (Dibyajyoti & Dwaipayan, 2016)	40
Figura 1.12 Etapas elaboración cerveza (Cerveceros de España).....	41
Figura 1.13 Evolución del consumo de cerveza en España (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015)	42
Figura 1.14 Producción de cerveza en la UE (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015)	43
Figura 1.15 Producción de cerveza en el mundo (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015)	43
Figura 1.16 Composición bagazo de cerveza (Xiros et al., 2009).....	44
Figura 3.1 Diagrama de bloques de las etapas usadas en los ensayos.....	55



Figura 3.2 Influencia del pH y % MS de pretratamiento en la concentración de A) glucosa y B) azúcares totales (G+X+Ar) liberados. Pretratamiento a 121°C y 30min..... 61

Figura 3.3 Influencia del pH y % MS de pretratamiento en la recuperación de A) glucosa y B) azúcares totales (G+X+Ar). Pretratamiento a 121°C y 30min 62

Figura 3.4 Influencia del pH y % MS de pretratamiento en la recuperación de A) glucosa y B) azúcares. Pretratamiento a 134°C y 30min 64

Figura 3.5 Influencia de la temperatura de pretratamiento en la recuperación de A) glucosa y B) azúcares totales (G+X+Ar). Pretratamiento realizado con una carga de sólidos del 5% y 30 min..... 66

Figura 3.6 Influencia de uso de disolución tamponada en la recuperación de A) glucosa y B) azúcares. Pretratamientos realizados a 121°C y 30 min..... 68

Figura 3.7 Influencia del tiempo y molienda en la recuperación de A) glucosa y B) azúcares. Pretratamientos realizados a pH4 121°C y 30 min..... 70

Figura 4.1 Lista de componentes de Aspen..... 84

Figura 4.2 Elección del set de unidades de Aspen..... 85

Figura 4.3 Selección de método de obtención de propiedades y ecuaciones de estado 86

Figura 4.4 Reacciones del proceso implementadas en Aspen..... 87

Figura 4.5 Configuración del entorno de simulación de Aspen..... 88

Figura 4.6 Datos parte sólida de la corriente inicial de BSG 89

Figura 4.7 Distribución de partículas para el BSG 89

Figura 4.8 Diagrama de proceso a implementar en Aspen 92

Figura 4.9 Diagrama de proceso implementado en Aspen 93

Figura 5.1 Etapa de pretratamiento térmico simulada en Aspen 97

Figura 5.2 Etapa de hidrólisis enzimática simulada en Aspen..... 100

Figura 5.3 Proceso de detoxificación implementado en Aspen 103

Figura 5.4 Etapa de fermentación implementada en Aspen..... 104

Figura 5.5 Reacciones de combustión en la caldera y su poder calorífico inferior..... 107

Figura 5.6 Consumo de utilities totales y por zonas del proceso 112

Figura 5.7 Relación de costes del proyecto 119



Figura 5.8 Relación beneficio-coste de la planta en función del aumento de precio de venta productos, con un rendimiento del 200%.....120



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Comparativa combustibles (Hong et al., 2016).....	24
Tabla 1.2 Comparación propiedades de etanol con gasolina (European Biofuels Technology Platform).....	26
Tabla 1.3 Composición media de diferentes tipos biomasa (Zadeb et al., 2016).....	30
Tabla 1.4 Pretratamientos físicos (Zadeb et al., 2016).....	32
Tabla 1.5 Pretratamientos químicos (Zadeb et al., 2016).....	34
Tabla 1.6 Pretratamientos químicos (Zadeb et al., 2016).....	35
Tabla 1.7 Pretratamientos físico-químicos (Zadeb et al., 2016).....	37
Tabla 1.8 Pretratamientos físico-químicos (Zadeb et al., 2016).....	38
Tabla 1.9 Pretratamientos biológicos (Zadeb et al., 2016).....	39
Tabla 1.10 Producción de etanol a partir de bagazo de cerveza (Mussatto ,2014).....	47
Tabla 3.1 Composición media de bagazo de cerveza	59
Tabla 3.2 Composición media del sólido pretratado a pH 1, 121°C y 30 min para cargas de sólido del 5% y del 15%.....	71
Tabla 3.3 Composición del líquido de pretratamiento expresado en g/L y recuperación de glucosa y azúcares totales (G+X+Ar) expresado en mg/g MS para pH1 121°C 30 min	72
Tabla 3.4 Resumen de recuperación de azúcares fermentables a pH1 121°C y 30min en el pretratamiento	73
Tabla 3.5 Formación de inhibidores en el líquido de pretratamiento a pH1 5% y 15% MS 121°C y 30min.....	74
Tabla 3.6 Formación de inhibidores en el hidrolizado enzimático a pH1 5% y 15% MS 121°C y 30min.	75
Tabla 4.1 Propiedades requeridas para definir nuevos compuestos en ASPEN PLUS®	81



Tabla 4.2 Tipos de propiedades implementadas para cada componente en Aspen 86

Tabla 4.3 Concentración de nutrientes para llevar a cabo la fermentación. 91

Tabla 5.1 Composición de corrientes a la entrada y a la salida de la hidrólisis térmica 98

Tabla 5.2 Composición de las corrientes de salida de la centrífuga (SEPARA-1) 99

Tabla 5.3 Composiciones de las corrientes de entrada y salida de la etapa de hidrólisis enzimática. 101

Tabla 5.4 Composiciones de las corrientes de salida de la centrífuga (SEPARA-2)..... 102

Tabla 5.5 Composiciones de salida etapa detoxificación 103

Tabla 5.6 Composición del caldo de fermentación 105

Tabla 5.7 Composición de salida de los fermentadores y producto final..... 106

Tabla 5.8 Aire de combustión consumido y gases de combustión producidos en la caldera de biomasa. 107

Tabla 5.9 Composición corriente de salida del proceso general..... 108

Tabla 5.10 Balance de energía y consumo servicios auxiliares para los intercambiadores de calor del proceso 109

Tabla 5.11 Consumo de energía y servicios auxiliares para los reactores del proceso 110

Tabla 5.12 Consumo total de servicios auxiliares por el proceso 111

Tabla 5.13 Parámetros de diseño de los equipos de la planta 115

Tabla 5.14 Coste de los elementos utilizados por el proceso (8000 h/año) 116

Tabla 5.15 Tabla de precios de los productos obtenido en la planta de tratamiento (8000h/año) 117

Tabla 5.16 Coste utilities utilizados por el proceso (8000h/año)..... 117

Tabla 5.17 Coste unitario y de instalación de los equipos utilizados en el proceso. 118

Tabla 5.18 Resumen de costes de la instalación..... 118

Tabla 5.19 Corriente de salida de vapor de la etapa de flash..... 121

Tabla 5.20 Composición corriente de salida de la planta 122



Tabla 5.21 Huella de carbono de las diferentes utilities o servicios auxiliares
.....123





CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



1.1 BIORREFINERÍAS

La biomasa fue la principal fuente de energía hasta el siglo XIX, sin embargo, a partir de la Revolución Industrial, el uso de este combustible fue disminuyendo progresivamente, comenzando la era de los combustibles fósiles. Hoy en día, el aumento de su precio, los problemas medioambientales ocasionados por su uso y sus reservas limitadas, ha propiciado el inicio de una nueva actividad industrial más sostenible emergiendo así una economía basada en la biomasa (Agencia Provincial de la Energía, 2013).

Los combustibles fósiles proporcionan una fuente de energía útil, siendo uno de los pilares de la sociedad e industria moderna. Hoy en día siguen dominando el mercado energético, acaparando cerca del 86% del consumo global de energía primaria, siendo el doble que en 1973 y se prevé un aumento del 100% en 2040. (International Energy Agency (IEA))

El agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y el impacto que éstas provocan hace que su uso no sea sostenible. El término sostenibilidad se ha hecho más familiar hoy en día, no solo en el ámbito energético, sino en cada área de desarrollo hasta convertirse en una de las preocupaciones más importantes de la sociedad en general.

En busca de una sostenibilidad global, se están investigando fuentes de energía limpias que sean rentables y sostenibles, para lograr un futuro energético seguro.

El objetivo es que la contribución de las energías renovables pase del 3% actual al 8% en 2035 según la Directiva 2009/28/CE.

Entre todas las fuentes de energía disponibles, la bioenergía derivada de la biomasa es la mayor y más común fuente de energía conocida por la humanidad. La biomasa se define como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura, de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales. (Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía (IDAE), 2011)

El uso de la bioenergía es viable para suplir una demanda de energía en constante crecimiento y reducir a su vez las emisiones de gases de efecto invernadero.

Siguiendo el esquema de la industria petroquímica, la biorrefinería no solo busca la fabricación de combustibles, sino la fabricación de bioquímicos, materiales y polímeros. El objetivo es producir “bloques de construcción químicos”, es decir, moléculas simples con una alta funcionalidad, para su uso en aplicaciones industriales diversas.

Si comparamos esta fuente con el crudo, la producción basada en biomasa es capaz de dar origen a una mayor variedad de moléculas debido a la presencia

de oxígeno y a una mayor cantidad de grupos funcionales y tipos de enlaces en las materias primas (Demirbas, 2009).

Sin embargo, el uso de la biomasa como fuente de energía y productos químicos todavía está en fase de desarrollo.

Se busca obtener una rentabilidad y una sostenibilidad en todas las fases de producción, empezando por la cosecha o recogida de la biomasa, siguiendo por los pretratamientos que se pueden aplicar para una posterior conversión en los diferentes productos deseados.

Las diferentes etapas básicas de las que consta la biorrefinería se resumen en la figura 1.1.

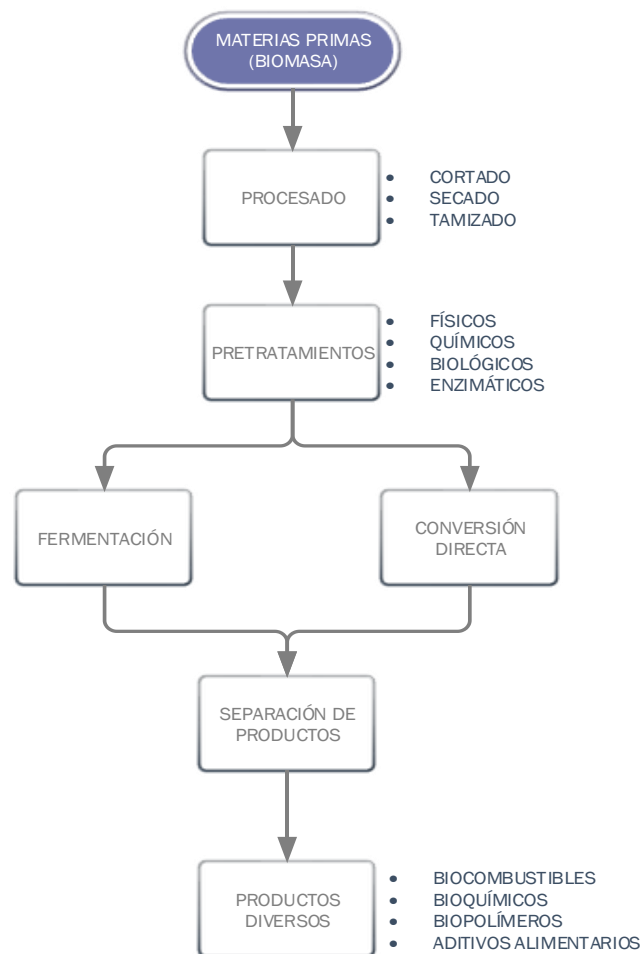


Figura 1.1 Etapas principales de la biorrefinería (Agencia Provincial de la Energía, 2013)

Dependiendo del producto final deseado, serán necesarios un tipo u otro de etapas, como se puede observar en las figuras 1.2 y 1.3. Esto es debido a la heterogeneidad de la biomasa y a sus numerosas posibilidades de conversión, multiplicando los posibles esquemas a seguir. Como se ha indicado, el concepto de biorrefinería se aplica a la idea de un aprovechamiento global de todos los componentes de la biomasa, para generar un amplio espectro de productos.

La incertidumbre acerca del entorno de la biomasa, ya sea el suministro, transporte, la producción, el precio y la demanda obstruye la comercialización de cadenas de suministro de biomasa.

Actualmente se puede tener una oportunidad de negocio invirtiendo en bioproductos y/o biocombustibles debido a que éstos se encuentran en la etapa de crecimiento del ciclo de vida de un producto, como se puede observar en la figura 1.4 (Hong et al., 2016).

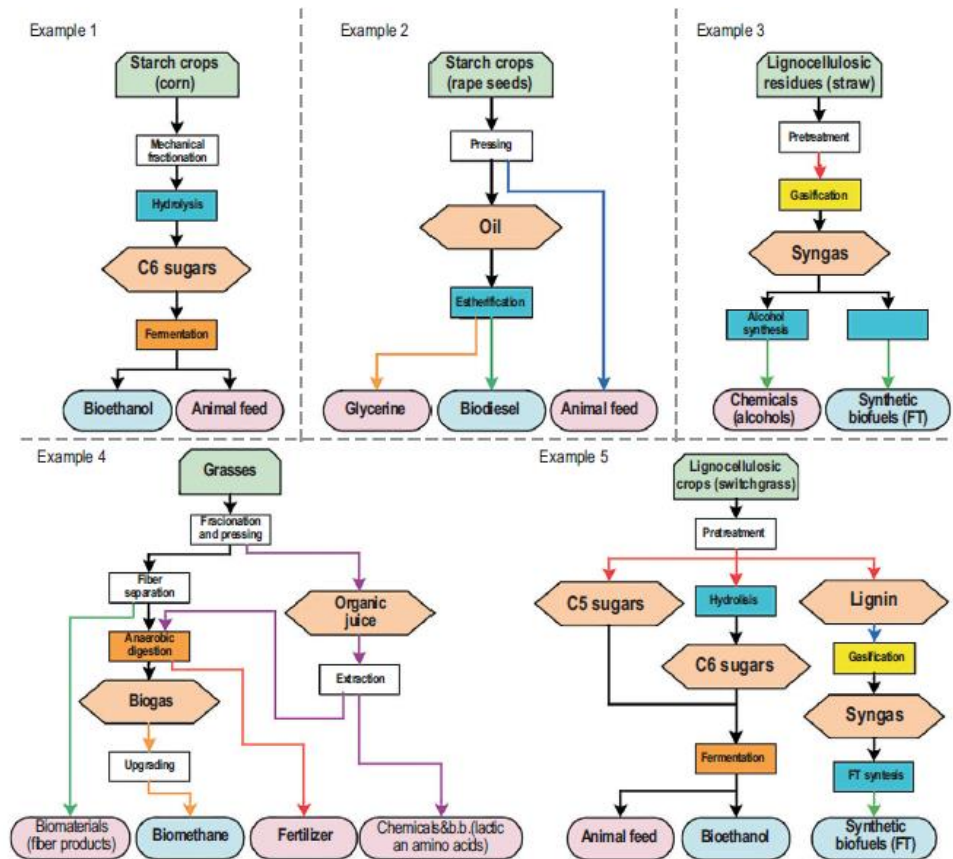


Figura 1.2 Diferentes rutas de conversión de biomasa (Agencia Provincial de la Energía, 2013)

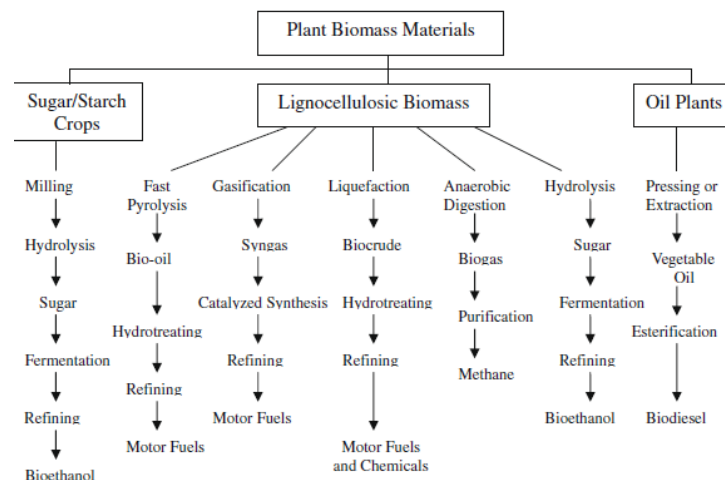


Figura 1.3 Procesos de conversión de la biomasa (Demirbas, 2009)

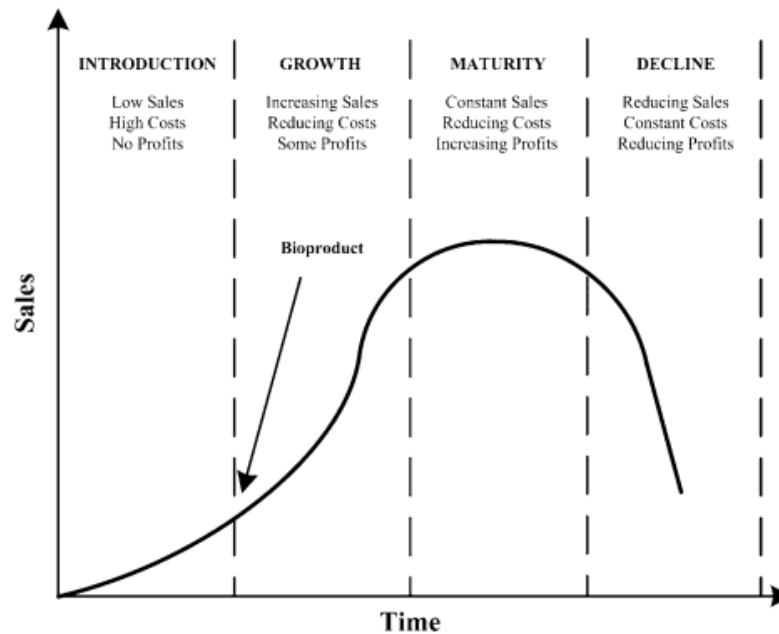


Figura 1.4 Ciclo de vida de la biomasa (Hong et al., 2016).

1.2 BIOCOMBUSTIBLES

Los biocombustibles se pueden clasificar, según la materia prima que se emplee, en primera, segunda, tercera y cuarta generación. Por otro lado, según el estado físico en el que se encuentren pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos.

Los biocombustibles presentan una serie de ventajas en cuanto a emisión de contaminantes respecto a los combustibles fósiles:

- Menor contenido en azufre, por lo tanto, la producción de óxidos de azufre es más baja.
- Reducen la emisión de CO y NO_x, benceno, butadieno, partículas finas e hidrocarburos volátiles (Damien, 2010).

1.2.1 Normativa del sector de los biocarburantes

Conforme a la definición recogida en el artículo 2 del BOE N° 248 del 14 de Octubre de 2008, por la que se establece el mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte, se considera biocarburante a los combustibles líquidos o gaseosos producidos a partir de biomasa.

La Ley 2/2011, de 4 de marzo, de Economía Sostenible, incorpora buena parte de las propuestas de tipo normativo enumeradas en el Plan de Acción



2008-2012, aprobado por el Gobierno español en julio de 2007, dentro de la Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética 2004-2012.

La Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea es parte del llamado Paquete Europeo de Energía y Cambio Climático, que establece para 2020 el triple objetivo de 20% de mejora de la eficiencia energética, 20% de energías renovables y 20% de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Existe la posibilidad de que este último objetivo se eleve hasta el 30%, lo que llevaría asociada la necesidad de modificar los objetivos nacionales de reducción de estos gases y las políticas para conseguirlos; esto podría suponer la revisión de los objetivos del Plan de Energías Renovables 2011-2020 (PER 2011-2020). Este documento recoge una serie de propuestas, las cuales, convenientemente combinadas, ejecutadas, coordinadas y supervisadas, pretenden cumplir con los requerimientos europeos, alcanzando los objetivos nacionales en 2020 fijados en el plan y que representaran, según la metodología de la Directiva 2009/28/CE, un consumo final bruto de energías renovables del 20,8% sobre el consumo de energía final, así como un consumo final de las mismas del 11,3% sobre el consumo final bruto de energía en el transporte.

Como se ha citado anteriormente, según su procedencia, los biocombustibles se clasifican en 1ª, 2ª, 3ª y 4ª generación, tal y como se describe a continuación:

1.2.2 Biocombustibles de primera generación

Los biocombustibles de primera generación son los derivados de cultivos como el maíz, por ejemplo, que podrían ser destinados a la elaboración de alimentos para el ser humano.

El proceso de obtención por lo general es simple y económico, usando como materias primas aceites vegetales, azúcar de maíz, arroz o cereales. Los productos obtenidos suelen ser biodiesel o bioetanol, siendo seguro a nivel económico.

Presenta unos inconvenientes como una cantidad de materias primas limitada por el uso alimentario de estas y la necesidad de mezclar estos combustibles parcialmente con combustibles convencionales (Naik et al., 2010).

Debido al problema de la desnutrición que existe en el mundo, aparece el mayor inconveniente sobre la producción de este tipo de biocombustible (Hong et al., 2016).

Europa ha limitado recientemente el uso de los biocombustibles de primera generación debido al impacto en la deforestación y los daños que producen en el uso del suelo; además, no producen una reducción neta de acumulación de CO₂ en la atmósfera (Planelles).

1.2.3 Biocombustibles de segunda generación

Las materias primas para la fabricación de estos biocombustibles son residuos lignocelulósicos como desperdicios de cultivos, cortezas y cáscaras de frutos, hierbas y algunos residuos urbanos, siendo estas materias primas muy abundantes y baratas.

Además contienen una gran cantidad de carbohidratos que los hacen idóneos para la fabricación de biocombustibles.

Sin embargo, tienen ciertos inconvenientes como el coste del uso de enzimas para la degradación de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina; bajos rendimientos y el alto coste de las hidrólisis, que dificultan su producción a gran escala (Sirajunnisa & Surendhiran, 2016).

1.2.4 Biocombustibles de tercera generación

Las algas son consideradas una alternativa para la producción de biocombustibles debido a la gran cantidad de lípidos y carbohidratos que pueden llegar a acumular. Además, las paredes celulares de las microalgas contienen celulosa, xilanos, mananos y glicanos, polisacáridos que se pueden descomponer químicamente o enzimáticamente.

Las microalgas son organismos, que convierten eficientemente la energía solar en biomasa por procesos fotosintéticos usando luz solar, CO₂ y nutrientes en fase líquida; además tienen una elevada tasa de crecimiento.

Las mayores ventajas del uso de algas son: la producción de oxígeno y captura de CO₂ durante el cultivo de la microalga, el crecimiento en diversos entornos como aguas residuales y la no interferencia con la alimentación humana. (Sirajunnisa & Surendhiran, 2016).

1.2.5 Biocombustibles de cuarta generación

La ingeniería genética y metabólica de las algas y otros microorganismos para la fabricación de biocombustibles constituye la cuarta generación de

biocombustibles. El ADN recombinado y las técnicas de bioingeniería pueden ser usados para la modificación directa del metabolismo celular para mejorar la fabricación de biocombustible. (Sirajunnisa & Surendhiran, 2016).

Como se ha citado, los biocombustibles se pueden clasificar según su estado físico en sólidos, líquidos o gaseosos.

1.2.6 Biocombustibles sólidos

Los biocombustibles sólidos provienen principalmente de residuos forestales, subproductos agrícolas o subproducto de las fábricas de madera, en forma de serrín o virutas. Se puede usar para la fabricación de paneles de aglomerado, quemado directamente en calderas o compactado en forma de briquetas denominadas “pellets”, para su combustión y producción de energía y calor en calderas de uso doméstico.

Los pellets tienen un poder calorífico alrededor de 4200 kcal/kg, muy parecido al de la madera seca (4500 kcal/kg), unido a su tamaño reducido, lo hace idóneo para calderas de dosificación automática. (Basso et al., 2015)

1.2.7 Biocombustibles gaseosos

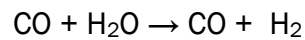
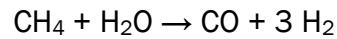
Existen varios biocombustibles gaseosos:

- Los derivados de la gasificación de la biomasa por procesos pirolíticos, llamado comúnmente gas de síntesis o *syngas*, formado principalmente por CO y H₂.
- Los derivados de la fermentación o acción celular como el biogás o el biohidrógeno. El biogás es obtenido por descomposición anaerobia de las moléculas orgánicas. Es una mezcla constituida por metano (50-70% volumen), CO₂ y pequeñas cantidades de H₂, N₂, H₂S y O₂. El biohidrógeno también es un derivado de un proceso anaerobio.

El biogás y el biohidrógeno se pueden obtener de dos formas: la vía química o mediante un proceso de fermentación anaerobia, como se ha indicado. El biogás se obtiene por vía química a través de una gasificación a alta temperatura (>1200°C) y una posterior reacción catalítica a 250-400°C y 2-10 bar con catalizador de Ni-Mg a partir de gas de síntesis. El inconveniente es la pérdida de alrededor de un 20% de la energía.

El biohidrógeno obtiene por vía química reformando el metano del biogás con vapor de agua a 700-1000°C con catalizador de Ni, Co, Fe o Pt.

Las reacciones son (Damien, 2010):



1.2.8 Biocombustibles líquidos

En cuanto a biocombustibles líquidos podemos encontrar diversos tipos:

- Los derivados de la fermentación:
 - Biometanol
 - Bioetanol
 - Biobutanol
- Los derivados de la transesterificación de aceites y grasas:
 - Biodiesel

Biometanol: Puede ser fabricado a partir de fuentes con alto contenido en carbono, como gas natural, carbón, CO_2 procedente de los gases de combustión, residuos como la glicerina, subproducto de la fabricación de biodiesel o el licor negro derivado de la industria papelera. En general, la configuración usada para la producción de biometanol es semejante a la producción de metanol a partir de carbón vía gasificación, relativamente bien conocida y aplicada durante mucho tiempo. El gas de síntesis se convierte en metanol mediante procesos con catalizadores basados en óxidos de cobre, zinc y cromo. Los inconvenientes de la producción de biometanol es la menor eficiencia energética del proceso, entre un 10-20%, y el alto coste de producción en comparación con la producción basada en materias primas no renovables como carbón o gas natural, como se ve en la figura 1.5 (Broeren, 2013).

Por otro lado, el inconveniente que presenta el metanol como combustible es el menor calor de combustión en comparación con el etanol y el butanol, como se recoge en la tabla 1.1; sumado a su bajo punto de ebullición (64°C) hace que difícilmente pueda competir con ambos. (Hong et al., 2016).

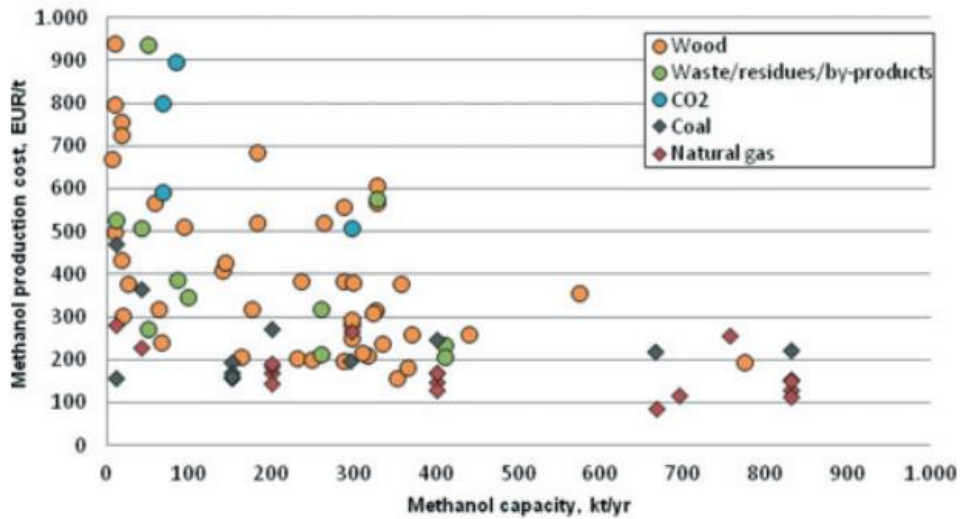


Figura 1.5 Coste de producción de metanol (Broeren, 2013)

Property	Diesel	Methanol	Ethanol	n-butanol
Molecular formula	C ₁₂ -C ₂₅	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH
Density (kg/m ³) ^a	810-890	790-796	785-794	808-810
Viscosity (mm ² /s) ^b	1.90-4.10	0.58-0.59	1.08-1.20	2.63-3.70
Auto-ignition temp (°C)	210-250	463-470	423-434	385-397
Flash point (°C)	65-88	12	8-13	35
Freezing point (°C)	-30 to -40	-97	-114	-89.3
Boiling point (°C)	180-340	64	78	112
RON	20-30	109-136	108-129	96-98
MON	20-30	89-104	90-102	78-85
CN	40-55	3-5	5-8	17-25
HHV (MJ/kg)	42.7-45.54	19.70-22.7	26.80-29.70	33.07-36.6
LHV (MJ/kg)	35-43	15.8-21.3	21.4-26.9	26.9-36.0
Heat of vaporization (MJ/kg)	0.23-0.60	1.2	0.90-0.92	0.43-0.58
Solubility in water ^c (wt%)	Negligible	Miscible	Miscible	7.4

^a At 20 °C.

^b At 40 °C.

^c 25 °C.

Tabla 1.1 Comparativa combustibles (Hong et al., 2016)

Etanol: Es un alcohol ligero, volátil e inflamable, con un olor característico. Se puede obtener de dos formas, por vía química, a través de la hidratación de etileno a 60°C y 20bar usando Ag₂SO₄ como catalizador, para producir el llamado alcohol sintético. La vía biológica consiste en la fermentación de azúcares resultantes de procesos biotecnológicos o termoquímicos aplicados a la biomasa. (European Biofuels Technology Platform).

En la producción global de etanol a partir de biomasa predomina el de primera generación, cuya producción encabeza EEUU y Brasil con un 70% de la producción mundial. En Europa, la producción se centra en España, Suecia, Alemania y Francia. Proviene principalmente de caña de azúcar, trigo, cebada y maíz (Damien, 2010). Como alternativa al uso de estas fuentes, se está

desarrollando procesos avanzados que utilizan materiales lignocelulósicos como materia prima, figura 1.6.

La primera fase en la producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos consiste en un pretratamiento para la alteración de la estructura cristalina de la celulosa y favorecer el acceso a las enzimas; le sigue una posterior hidrólisis enzimática, para liberar azúcares de 5 y 6 átomos de carbonos, los denominados fermentables. Posteriormente estos azúcares se fermentan con cepas de *S. cerevisiae*, siendo éste el microorganismo más usado. Como última etapa, tenemos la destilación del etanol por un lado, y por el otro la conversión térmica de los residuos sólidos y la celulosa no hidrolizada. (European Biofuels Technology Platform)

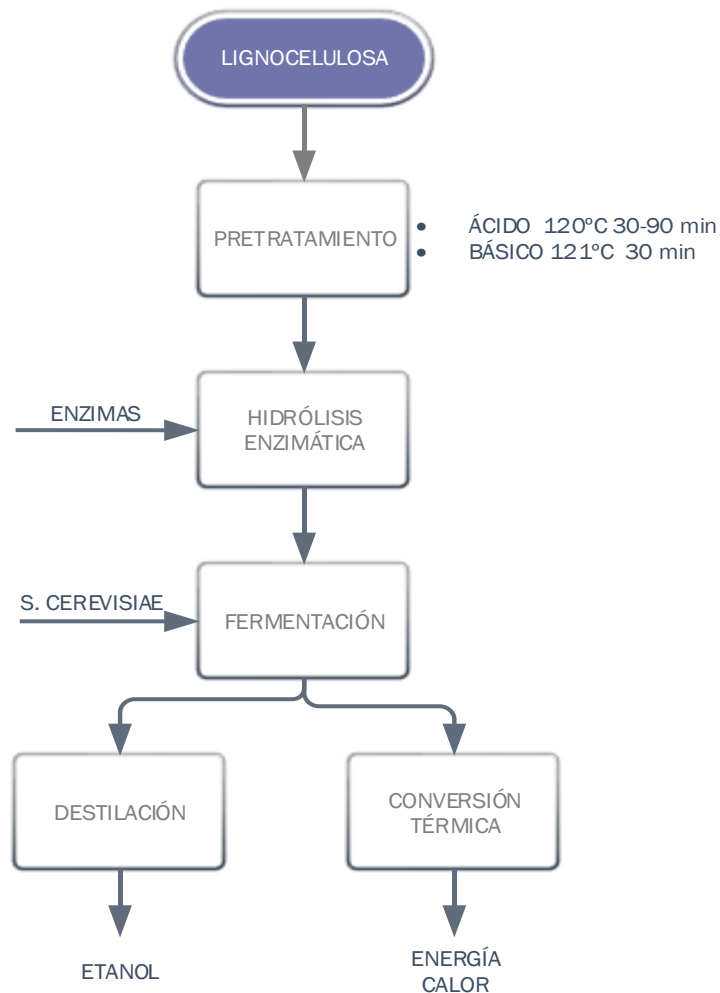


Figura 1.6 Etapas de la obtención de Bioetanol y Biobutanol de segunda generación (European Biofuels Technology Platform)

De las características como combustible del etanol destaca el alto número de octanaje, como se muestra en la tabla 1.2, siendo mayor que 100. El inconveniente es la menor densidad energética que posee, sumado al menor

calor de combustión, lo que hace que sea equivalente a la gasolina en un 65%.

Las aplicaciones como combustible, derivan en la mezcla con gasolina, según la norma EN-228 y EN-15736. Los actuales combustibles pueden llevar hasta un 10% de etanol. Los actuales E5 y E10, con un 5% y 10% de etanol respectivamente, permiten el uso como combustible convencional sin conllevar ningún tipo de cambio en el motor. (European Biofuels Technology Platform).

La nueva motorización *Flex fuel* permite el uso de gasolina con un alto contenido en etanol, hasta un 85%, denominada súper-etanol o E85. (Damien, 2010)

Origen	Etanol	Gasolina
Densidad a 20°C [kg/l]	0,79	0,74
Poder calorífico inferior [MJ/kg]	26,7	43,9
Octanaje	>100	92
Equivalencia en gasolina	0,65	1
Gases de efecto invernadero [gCO ₂ eq/ MJ]	11-33	

Tabla 1.2 Comparación propiedades de etanol con gasolina (European Biofuels Technology Platform)

Butanol: El butanol es un alcohol ligero, menos volátil y con mayor calor de combustión que el etanol, solo un 10% menor que la gasolina, como se recoge en la tabla 1.1. Además, tiene un número de octanaje elevado. Se mezcla más fácilmente con gasolina que el etanol, es menos higroscópico y tiene un PCI cercano al de la gasolina, haciéndolo idóneo para el uso con ésta. Además se puede transportar y manipular con la infraestructura existente.

El biobutanol es viable en su uso en motores diesel, debido a su alto poder calorífico, buena solubilidad con el diesel, y ausencia de corrosión en motores. El único inconveniente es un número de cetanos bajo (CN), como se puede ver en la tabla 1.1, que produce retardo en la ignición y acumulación de vapores de la mezcla en la cámara de combustión. (No, 2016).

El primer informe sobre producción microbiana de butanol lo realizó Pasteur en 1862, siendo una fermentación con *C.acetobacillum* para dar acetona, butanol y etanol, sin embargo la producción a gran escala no se produjo

microorganismos más eficientes, soportando mayores concentraciones de butanol. (Dürre, 2007).

Actualmente en Europa, diversas entidades y empresas colaboran con el proyecto ButaNexT, de entre ellas, algunas españolas, como Técnicas Reunidas o Fundación CENER, para el desarrollo de un proceso de producción eficiente de biobutanol a partir de materiales lignocelulósicos, prometiendo una reducción de costes de producción y de emisión de carbono. (Davies & Hewitt).

Biodiesel: Se define como un combustible formado por monoalquil-ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales, grasas animales o residuos grasos derivados de la actividad industrial. La reacción de conversión de estas grasas en biodiesel es la transesterificación de los triacilglicéridos, cuya reacción se recoge en la figura 1.8, siendo la materia prima principal la soja, seguido de la palma.

La producción global de biodiesel, encabezada por EE.UU. y Alemania se ha incrementado en los últimos años, de 7,12 MMT en 2006, hasta 19,16 MMT en 2010. En Europa, la calidad está regulada por el estándar EN 14110, EN 14103 y EN 14105, para mezclas de biodiesel con un 6-20% en contenido de este, denominado B6-B20 respectivamente. Sin embargo, su uso está disminuyendo actualmente por las emisiones derivadas de su uso (Planelles).

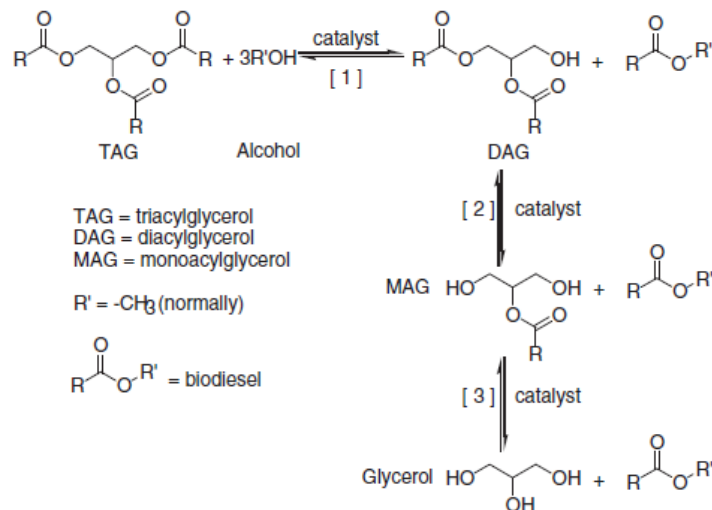


Figura 1.8 Transesterificación de acilgliceroles (Moser, 2013)

1.3 BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

La biomasa lignocelulósica es una de las materias primas más prometedoras para la producción de bioenergía y bioproductos, debido a su alta disponibilidad y a su bajo precio.

1.3.1 Clasificación de la biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica normalmente proviene (a excepción de los cultivos energéticos como hierbas o plantas acuáticas) de residuos, ya sean forestales, agrícolas, industriales o municipales. Como se recoge en la figura 1.9, la biomasa puede provenir de residuos agrícolas, como cáscaras de semillas, raíces o paja. También puede provenir de madera o directamente de residuos forestales como serrín, cortezas, ramas o árboles muertos. Cómo residuos municipales e industriales, se puede usar pulpas derivadas de la fabricación o consumo de alimentos o directamente papel usado (Zadeb et al., 2016).

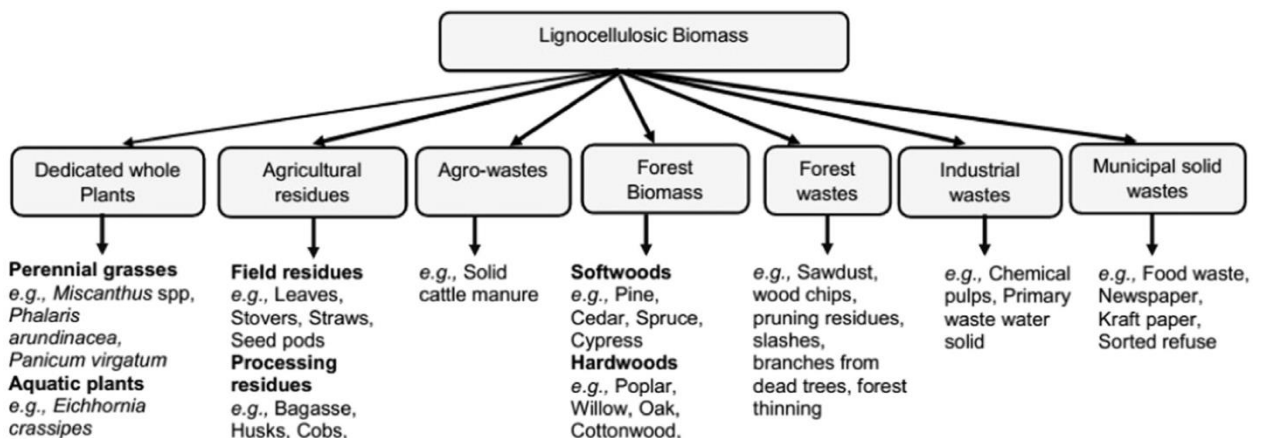


Figura 1.9 Diferentes fuentes de biomasa lignocelulósica (Zadeb et al., 2016)

1.3.2 Composición y estructura de la biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica se compone principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, a este conjunto se le denomina holocelulosa (Zadeb et al., 2016) con composiciones variables dependiendo del tipo de biomasa que sea, como se recoge en la tabla 1.3. La holocelulosa constituye las dos

terceras partes del peso total de la biomasa y son los sustratos usados para la fabricación de alcoholes.

A estos componentes hay que sumarle otros presentes en menor cantidad, como pectina, proteínas, lípidos y minerales.

La celulosa es una cadena lineal larga de homopolisacáridos de β -D-glucopiranososa con enlaces β -(1-4)- glicosídicos. Tiene dos formas estructurales, la cristalina y la amorfa. La estructura cristalina tiene una alta densidad, resultante de los puentes de hidrogeno. La complejidad de esta forma crea una resistencia a la degradación biológica y reduce significativamente el acceso a las enzimas.

La hemicelulosa es otra forma de heteropolisacáridos presente en las paredes celulares vegetales. Los monómeros de este compuesto incluyen hexosas, pentosas y desoxihexosas. Un menor grado de polimerización y una estructura amorfa hacen que la hemicelulosa sea más vulnerable a degradaciones químicas, térmicas y biológicas que la celulosa.

La lignina es un componente no polisacárido que llena el espacio entre la celulosa y la hemicelulosa y actúa como aglutinante, El monómero de la lignina es un compuesto basado en fenilpropano que se compone de alcoholes aromáticos. La lignina proporciona rigidez a las paredes celulares y es más resistente a la degradación biológica que la celulosa y la hemicelulosa (Sreekumar et al., 2015).

Biomass	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)	References
Corn stover	39.7	29.9	8.9	Teater et al. (2011)
Wheat straw	37.9	21.8	22.1	Cui et al. (2011)
Switch grass	37.1	29.9	17.6	Teater et al. (2011)
Rice straw	35.0	26.7	13.3	Ye et al. (2013)
Napier grass	45.7	33.7	20.6	Reddy et al. (2012)
Barley straw	37.5	25.3	26.1	Monlau et al. (2012)
Miscanthus	38.0	18.5	20.9	Vasco-Correa et al. (2016)
Coffee pulp	35.0	46.3	18.8	Karthikeyan and Visvanathan (2012)
Paper waste	11.9	1.0	33.0	Elliston et al. (2013)

Tabla 1.3 Composición media de diferentes tipos biomasa (Zadeb et al., 2016)

Las fibras de celulosa y hemicelulosa están unidas por lignina, como se puede observar en la figura 1.10, unidos mediante enlaces covalentes y puentes de hidrógeno a través de toda la cadena, haciendo que la estructura sea muy robusta y desfavorable a una despolimerización. Para poder descomponer la celulosa y la hemicelulosa, primero se debe actuar sobre esta estructura, para posteriormente realizar un ataque enzimático.

La relación entre los factores estructurales y composiciones refleja la complejidad de los materiales lignocelulósicos y la variabilidad en los

resultados de la digestibilidad de los diferentes tipos de biomasa (Zadeb et al., 2016).

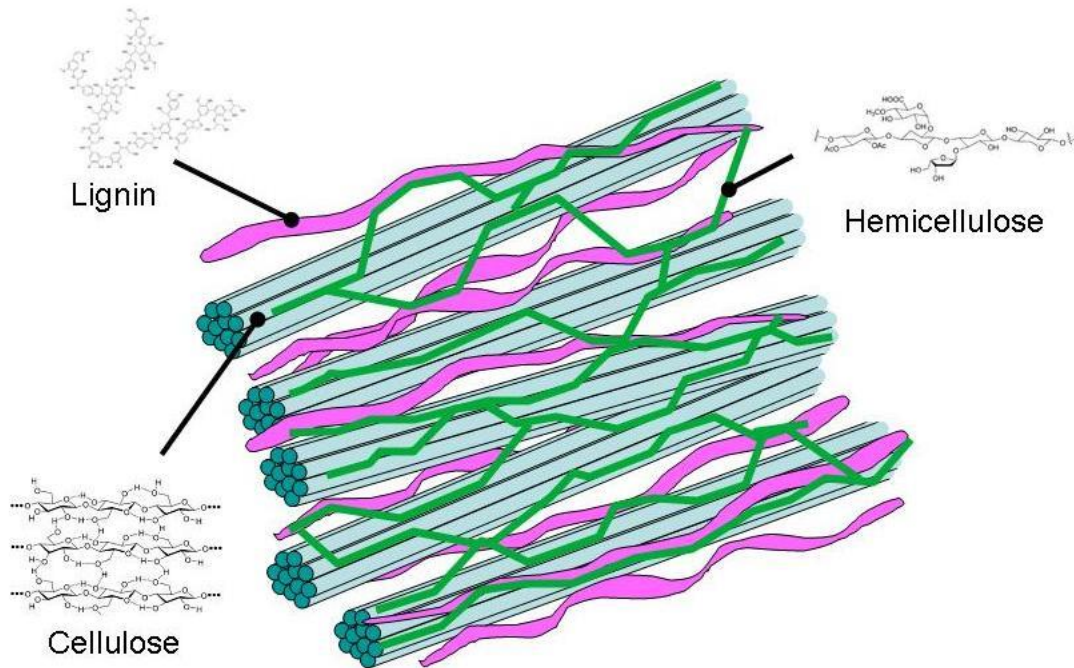


Figura 1.10 Estructura de la biomasa lignocelulósica (Zadeb et al., 2016)

1.4 PRETRATAMIENTOS DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Como se recoge en las figuras 1.1 y 1.2, una de las fases de producción de biocombustibles a partir de la biomasa lignocelulósica consiste en la aplicación de uno o varios pretratamientos para modificar la estructura de la biomasa. Se han investigado una amplia variedad de pretratamientos, que van desde procesos relativamente simples hasta procesos altamente sofisticados.

Cada pretratamiento presenta ventajas y desventajas. Para la elección de un buen método se debe seguir los siguientes criterios (Zadeb et al., 2016):

- Mejorar la digestibilidad de la celulosa y la hemicelulosa en la posterior etapa de hidrólisis enzimática
- Tener un alto rendimiento de liberación de azúcares
- Evitar la degradación o pérdida de carbohidratos
- Evitar la formación de subproductos inhibidores para los procesos posteriores de hidrólisis enzimática y fermentación
- Ser viable técnica y económicamente
- Ser sostenible: reactivos no contaminantes, bajos requerimientos energéticos y generar pocos residuos
- Tener una alta recuperación de lignina para producir subproductos de alto valor añadido a partir de ésta fracción.

1.4.1 Clasificación de los pretratamientos

Los pretratamientos se dividen en cuatro grupos principales, como físicos, químicos, físico-químicos y biológicos.

Los pretratamientos físicos, se recogen en la tabla 1.4, e incluyen el procesado mecánico o la irradiación de alta intensidad. Estos pretratamientos reducen la cristalinidad de la celulosa y el grado de polimerización. El mayor inconveniente es la cantidad de energía requerida (Zadeb et al., 2016).

Método del pretratamiento	Descripción rápida	Ventajas	Desventajas
<i>Físicos</i>			
Procesado mecánico	<ul style="list-style-type: none"> • Combinación de molienda y astillado, para un tamaño final de partícula de 10 - 30mm o 0,2-2mm 	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción de la cristalinidad de la celulosa • Reducción del grado de polimerización • Incremento del área de contacto 	<ul style="list-style-type: none"> • Gran cantidad de energía usada • No se elimina la lignina
Irradiación	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento de la biomasa con radiación de alta intensidad, como rayos gamma, ultrasonidos. Haz de electrones, pulsos eléctricos, calentamiento con UV y microondas 	<ul style="list-style-type: none"> • Incremento del área de contacto • Reducción del grado de polimerización • Reducción de la cristalinidad de la celulosa • Degradación parcial de la lignina 	<ul style="list-style-type: none"> • Muy caro • Uso de energía elevado • No ecológico

Tabla 1.4 Pretratamientos físicos (Zadeb et al., 2016)



Por otra parte, los pretratamiento químicos se resumen en las tablas 1.5 y 1.6. Consisten en la aplicación de ácidos, bases, ozono, líquidos iónicos u organosolventes. Las mayores ventajas de estos son: la alta alteración de la estructura de la lignina, o su completa eliminación, la disminución del grado de cristalinidad de la celulosa y un menor coste que los procesos físicos. Las desventajas son: formación de inhibidores y en algunos casos, el uso de un sistema complejo con poca madurez comercial (Zadeb, et al., 2016).

Método del pretratamiento	Descripción rápida	Ventajas	Desventajas
Químicos			
Ácido diluido	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de ácidos <4% • Alta temperatura (180°C) durante un corto período de tiempo o baja temperatura (120°C) durante un corto período de tiempo 30-90 min. • Ácidos orgánicos (fumárico o maleico) o inorgánicos (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, HNO₃) 	<ul style="list-style-type: none"> • Incremento del área de contacto • Alto grado de reacción • Eliminación de la hemicelulosa • Alteración en la estructura de la lignina • Mejora de la digestibilidad • Método más estudiado 	<ul style="list-style-type: none"> • Poca eliminación de lignina • Formación de inhibidores • Requiere neutralización • Eliminación de sales de neutralización
Ácido concentrado	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de ácido de 70-77% y temperaturas de 40-100°C • Ácidos inorgánicos (H₂SO₄, H₃PO₄,) 	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminación completa de la estructura cristalina de la celulosa • Alto grado de reacción • Incremento del área de contacto 	<ul style="list-style-type: none"> • Formación de inhibidores • Corrosión de equipos • Recuperación de ácidos • Alto coste de operación y mantenimiento
Alcalino	<ul style="list-style-type: none"> • Usa bases como NaOH, KOH, NH₄OH y Ca(OH)₂ • Temperatura ambiente • Rangos de tiempos de segundos a días 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja temperatura y presión • Incremento del área de contacto • Eliminación de hemicelulosa • Eliminación de lignina • Alteración en la estructura de la lignina • Menor degradación de azúcares que en pretratamientos ácidos 	<ul style="list-style-type: none"> • Conversión de bases a sales irre recuperables o la incorporación de sales a la biomasa • Necesidad de ajuste de pH para siguientes procesos.

Tabla 1.5 Pretratamientos químicos (Zadeb et al., 2016)

Método del pretratamiento	Descripción rápida	Ventajas	Desventajas
Ozonólisis	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento con gas ozono a temperatura y presión ambiental • El tiempo de reacción es de varias horas 	<ul style="list-style-type: none"> • Degradación selectiva con efectos mínimos en la celulosa o la hemicelulosa • Baja formación de inhibidores, sin generación en furfural o hidroximetilfurfural • Presión y temperatura ambiente • Generación in situ de ozono 	<ul style="list-style-type: none"> • Demanda alta de energía para la generación • Necesidad de sistemas de refrigeración
Líquidos iónicos	<ul style="list-style-type: none"> • Sales compuestas de largos cationes orgánicos y pequeños aniones inorgánicos. • Existen como líquidos a temperatura ambiente y tienen una tendencia a permanecer líquidos en un gran rango de temperaturas (<100°C) 	<ul style="list-style-type: none"> • Sin formación de gases tóxicos o explosivos • Los carbohidratos y la lignina se disuelven simultáneamente • Degradación mínima de azúcares • Baja temperatura • Gran carga de biomasa • Gran solubilidad de lignina • Mejora la deslignificación enzimática 	<ul style="list-style-type: none"> • Caro • Requiere de lavado posterior • Falta de madurez en métodos comerciales • La temperatura o la carga afectan notablemente a la tasa de hidrólisis
Ognanosolventes	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento con mezcla de solventes orgánicos o acuosos como metanol, etanol, acetona y etilenglicol • Se puede combinar con catalizadores ácidos como HCl, H₂SO₄, oxálico o salicílico para romper los enlaces de la hemicelulosa 	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperación de lignina pura como subproducto • Pérdida mínima de celulosa • Alta penetración en el material • Baja degradación de azúcares 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere eliminar los solventes con sistemas químicos caros • Formación de inhibidores

Tabla 1.6 Pretratamientos químicos (Zadeb et al., 2016)



Los pretratamientos físico-químicos se recogen en las tablas 1.7 y 1.8. Consisten en someter a la biomasa a descompresiones súbitas, con vapor, amoníaco, o CO₂, y a tratamientos térmicos con agua líquida o amoníaco líquido.

Entre las ventajas que presentan cabe destacar la alteración de la estructura de la lignina, baja formación de inhibidores, pero requieren un consumo elevado de agua, vapor, energía o alto coste de equipamiento (Zadeb et al., 2016).

Método del pretratamiento	Descripción rápida	Ventajas	Desventajas
<i>Físico-químicos</i>			
Explosión de vapor sin catalizar	<ul style="list-style-type: none"> Tratamiento con vapor a alta presión 0.69-4.83MPa y alta temperatura 160-260°C Los tiempos de reacción van de varios segundos a pocos minutos Sin químicos añadidos 	<ul style="list-style-type: none"> Eliminación de hemicelulosa Mejora el acceso enzimático, reducción del tamaño de partícula Incrementa el volumen de poro 	<ul style="list-style-type: none"> Baja eliminación de lignina Descomposición de azúcares Gran demanda de energía
Explosión de vapor con catalizador ácido	<ul style="list-style-type: none"> Catalizada por la adición de H₂SO₄ o SO₂ El rango de temperaturas es 160-220°C 	<ul style="list-style-type: none"> Eliminación de hemicelulosa Incrementa el área de contacto Incrementa el acceso enzimático Bajo impacto medioambiental Proceso menos peligroso 	<ul style="list-style-type: none"> Formación de inhibidores Hidrolisis parcial de hemicelulosa
Agua caliente líquida	<ul style="list-style-type: none"> Tratamiento hidrotérmico de la biomasa con una rápida descompresión La presión es aplicada para mantener el agua en estado líquido a elevadas temperaturas (160-240°C) pH sobre 4-7 y tiempo de reacción 15 min 	<ul style="list-style-type: none"> Alteración estructural y química en la lignina No requiere químicos ni catalizadores Incremento del área accesible Eliminación de la hemicelulosa Poca o ninguna formación de inhibidores Reactor de bajo coste 	<ul style="list-style-type: none"> Gran demanda de agua Grandes requerimientos energéticos Degradación de la hemicelulosa
Explosión de la fibra con amoníaco (AFEX)	<ul style="list-style-type: none"> Tratamiento con amoníaco anhidro a 60-120°C y sobre 3MPa durante 30-60min y descompresión súbita 	<ul style="list-style-type: none"> Incrementa el área superficial Reduce la cristalinidad de la celulosa Eliminación de la hemicelulosa Eliminación de la lignina Alteración de la estructura de la lignina Sin formación de inhibidores 	<ul style="list-style-type: none"> Baja eficiencia para biomasa basada en madera blanda Preocupaciones medioambientales

Tabla 1.7 Pretratamientos físico-químicos (Zadeb et al., 2016)

Método del pretratamiento	Descripción rápida	Ventajas	Desventajas
Filtración de amoníaco reciclado (ARP)	<ul style="list-style-type: none"> El amoníaco acuoso en concentración de 5-15% pasa a través de un reactor empaquetado con la biomasa a 140-210°C, durante 90mins con radio de filtración de 50ml/min 	<ul style="list-style-type: none"> Eliminación de lignina Reducción de la cristalinidad de la celulosa Alteración en la estructura de la lignina Baja formación de inhibidores 	<ul style="list-style-type: none"> Altos requerimientos energéticos Preocupaciones medioambientales
Remojo con amoníaco acuoso (SAA)	<ul style="list-style-type: none"> Alternativa al ARP con menor temperatura (30-75°C) 	<ul style="list-style-type: none"> Baja formación de inhibidores Bajas necesidades energéticas 	<ul style="list-style-type: none"> Preocupaciones medioambientales
Oxidación húmeda	<ul style="list-style-type: none"> Pretratamiento oxidativo usando oxígeno o aire como catalizador La oxidación está realizada en 10-15min a 170-200°C y 10-12 bar 	<ul style="list-style-type: none"> Solubilización de la hemicelulosa y la lignina Incrementa la digestibilidad de la celulosa 	<ul style="list-style-type: none"> Alto coste para el oxígeno Requiere de altas presiones y temperaturas
CO ₂ explosión	<ul style="list-style-type: none"> El CO₂ se usa como fluido supercrítico para el tratamiento 	<ul style="list-style-type: none"> Eliminación efectiva de la lignina Incrementa la digestibilidad Incrementa el área superficial Baja degradación de azúcares Baja temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> El alto coste del equipamiento

Tabla 1.8 Pretratamientos físico-químicos (Zadeb et al., 2016)

Por último se recogen en la tabla 1.9 los pretratamientos biológicos, con microorganismos, que no requieren de reactivos químicos y tienen bajo coste, pero por otra parte implican tiempos de residencia largos y pérdidas de carbohidratos, consumidos por los propios microorganismos (Zabed et al., 2016).

Método del pretratamiento	Descripción rápida	Ventajas	Desventajas
<i>Biológicos</i>			
Pretratamiento con microorganismos	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamientos con microbios (bacterias, hongos, actinomicetes) 	<ul style="list-style-type: none"> • Degradación de la lignina • Reducción del grado de polimerización de la celulosa y la hemicelulosa • Sin requerimientos químicos • Condiciones ambientales suaves • Bajo coste de capital • Bajo coste energético • Baja formación de inhibidores 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja tasa de degradación y deslignificación • Pérdida de carbohidratos consumidos por los microbios • Tiempos de residencia altos (10-14 días) • La tasa de deslignificación depende de la cepa microbiana

Tabla 1.9 Pretratamientos biológicos (Zadeb et al., 2016)

1.4.2 Pretratamiento ácido

La hidrólisis ácida puede realizarse por una doble vía: tratamiento con ácidos diluidos a alta temperatura y presión o tratamientos con ácidos concentrados a baja temperatura. El mayor problema de la hidrólisis ácida es la necesidad de recuperar o neutralizar los ácidos antes de llevar a cabo la fermentación (Zadeb et al., 2016).

El pretratamiento con ácidos diluidos, es el más recomendable para una aplicación a escala comercial. Este pretratamiento químico puede ser muy útil debido a que las sustancias químicas empleadas son fáciles de obtener, baratas y no están afectadas por el desarrollo tecnológico al contrario que las enzimas, siendo las enzimas más sofisticadas más caras que las enzimas tradicionales.

Las sustancias químicas degradan las paredes de lignocelulosa y las cadenas complejas de carbohidratos a través de una reacción que solo requiere de energía (en forma de calor) (Zadeb et al., 2016).

Las condiciones de operación típicas se recogen en la tabla 1.5:

- Concentraciones de ácido <4% para el tratamiento con ácido diluido. Con ácido concentrado se opera con un 70-77% w/w de ácido.
- Alta temperatura (180°C) para el ácido diluido. Con ácidos concentrados, el pretratamiento se puede realizar a temperatura más baja (40-100°C).
- Tiempos cortos de operación 30-90min para ácidos diluidos, siendo menor para ácidos concentrados.

El mayor inconveniente de estos pretratamientos, particularmente a pH bajos, es la formación de diferentes tipos de inhibidores como ácidos carboxílicos, furanos como furfural e hidroximetilfurfural (HMF) y compuestos fenólicos, como se recoge en la figura 1.11. Estos compuestos pueden no afectar a los hidrolizados enzimáticos, pero suelen inhibir el crecimiento microbiano en la fermentación (Tahezadeh & Karimi, 2008).

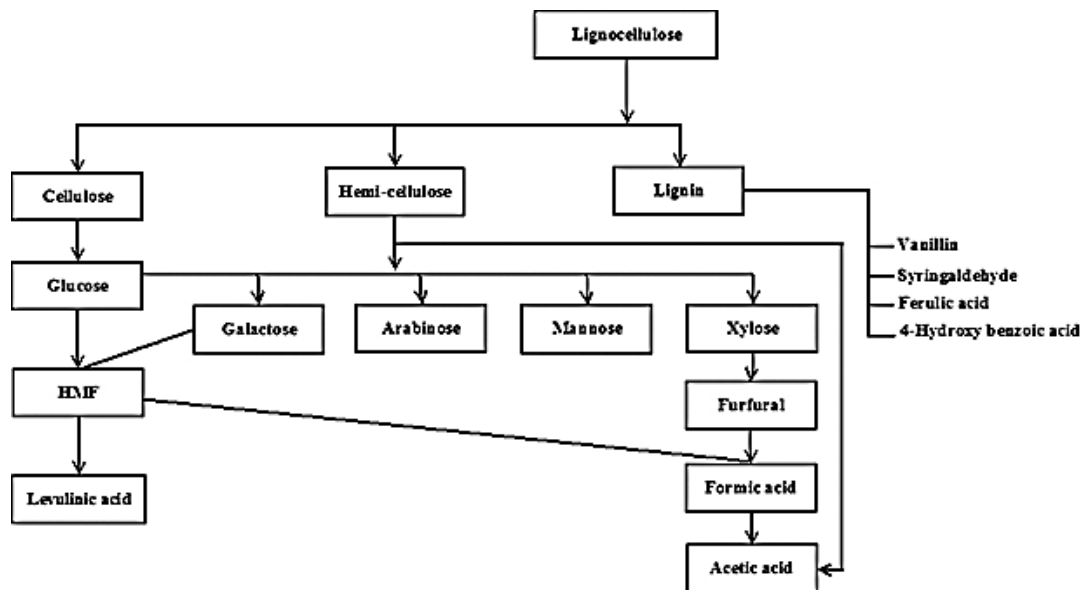


Figura 1.11 Inhibidores derivados de la lignocelulosa (Dibyajyoti & Dwaipayan, 2016)

Los productos de degradación de la lignina son básicamente compuestos de bajo peso molecular que forman parte de lo que se conoce como lignina soluble en ácido.

Los inhibidores fenólicos aparecen como producto de degradación de la lignina.

Aparecen furfural, hidroximetilfurfural y ácido fórmico como productos de degradación de los monosacáridos como hexosas y pentosas. (Dibyajyoti & Dwaipayan, 2016) La aparición de ácido acético deriva de la degradación de la hemicelulosa.

El grado de inhibición de la fermentación que se puede alcanzar depende de la materia prima, condiciones de reacción y la tolerancia de los microorganismos (Lee et al., 2001).

1.5 BAGAZO DE CERVEZA

El bagazo es el mayor subproducto de la industria de la elaboración de cerveza, representando alrededor del 85% de los subproductos generados. Se produce aproximadamente 20 kg de bagazo (80% humedad en peso) por cada 100 litros de cerveza fabricados (Mussatto et al., 2006).

La elaboración de cerveza se compone de las siguientes fases, recogidas en la figura 1.12 (Cerveceros de España): Macerado, cocción, filtrado y un posterior envasado.

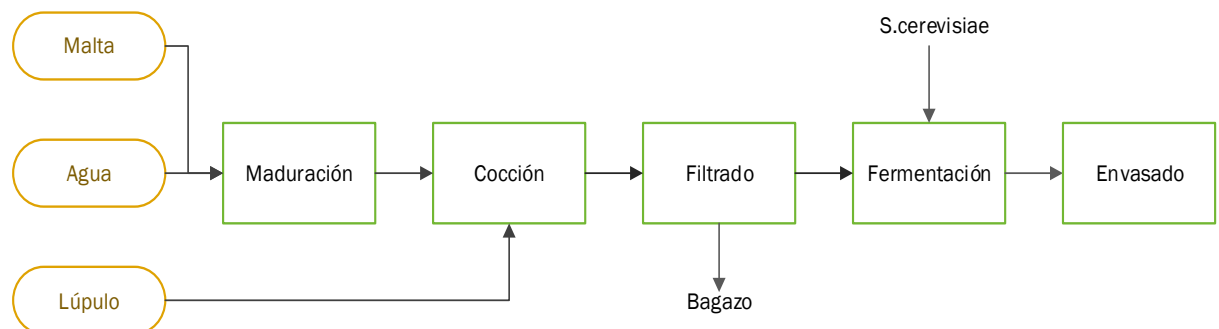


Figura 1.12 Etapas elaboración cerveza (Cerveceros de España)

El bagazo de cerveza es la fracción sólida resultante de la filtración del mosto para la elaboración de cerveza, en la fase de macerado, tras la cual, se separa el mosto dulce de la fracción insoluble.

Hoy en día hay una presión política y social para reducir la contaminación que genera la actividad industrial. En el caso de la industria cervecera, se

generaban grandes cantidades de subproductos y residuos que tradicionalmente se utilizan para producir abono o comida para el ganado. El problema que presenta este uso es que el bagazo de cerveza es un residuo de alto contenido en humedad, lo que hace que se degrade muy rápidamente y se dificulte su almacenamiento (Mussatto, et al., 2006).

1.5.1 Datos de producción de cerveza

En España, el consumo de cerveza ha aumentado durante los últimos 10 años, (figura 1.13) llegando a 37 millones de hectolitros. España tiene una especial relevancia debido a que es el 4º productor de la UE, (figura 1.14) y 11º en el mundo, (figura 1.15), produciendo 33,6 millones de hectolitros al año. Con estos datos de producción se estima que se generan al año alrededor de 672 mil toneladas de bagazo de cerveza sólo en España (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015).

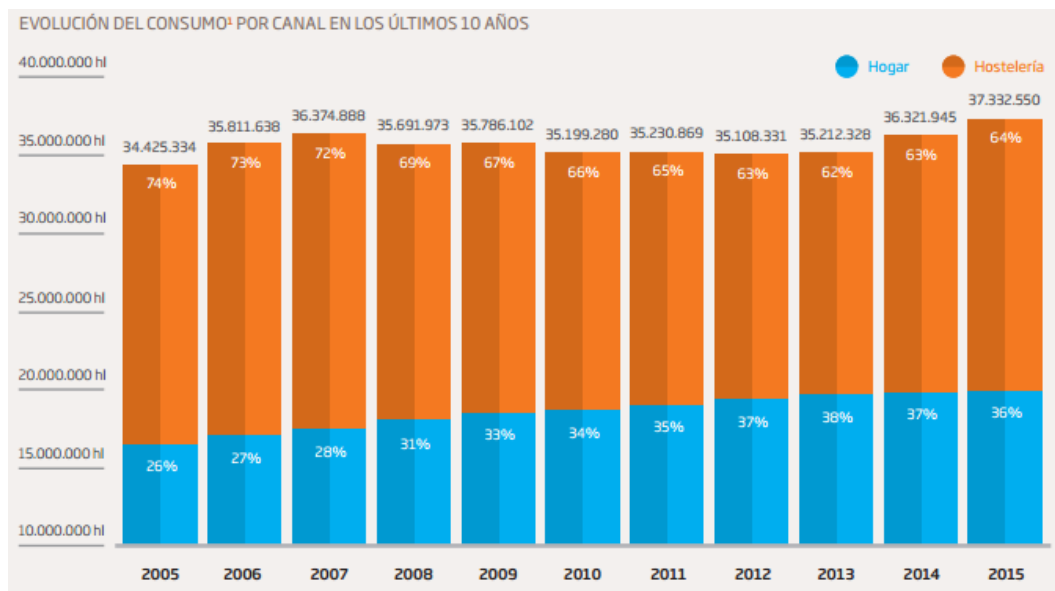


Figura 1.13 Evolución del consumo de cerveza en España (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015)

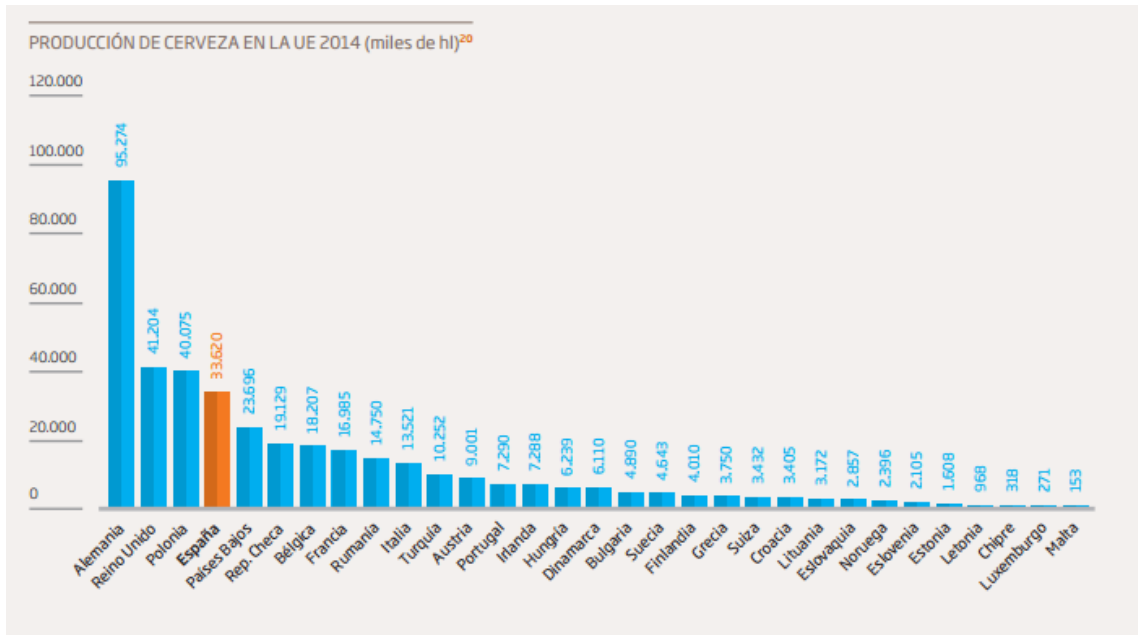


Figura 1.14 Producción de cerveza en la UE (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015)

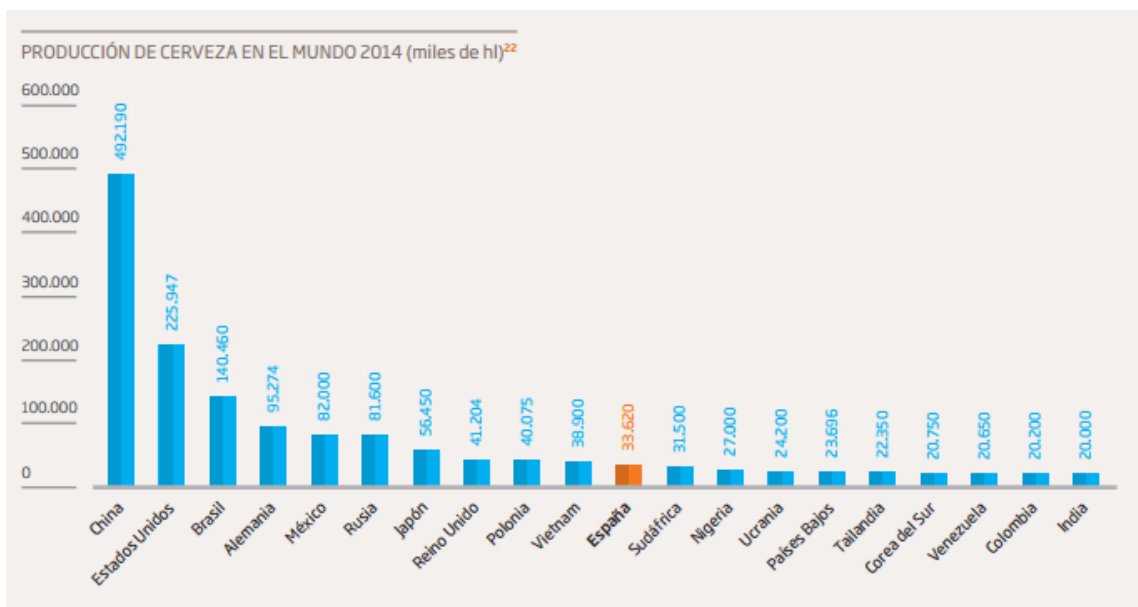


Figura 1.15 Producción de cerveza en el mundo (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015)

1.5.2 Composición del bagazo de cerveza

La cebada es el cereal más importante para la producción de cerveza, después se sitúa el trigo, el maíz y por último el arroz. La cebada es rica en almidón y proteínas y se compone de 3 partes principales:

- El germen.
- El endosperma.
- La cáscara del grano.

El bagazo de cerveza se compone principalmente por las cáscaras y habrá perdido prácticamente todo el almidón. La composición del bagazo varía mucho, de acuerdo con la variedad, el tiempo de maceración y/o malteado, la calidad... etc. El bagazo de cerveza se considera un material lignocelulósico, rico en proteínas, fibra y lípidos. Su composición mayoritaria es arabinoxilano, lignina y celulosa. El bagazo húmedo contiene alrededor del 77-81% de humedad (Mussatto et al., 2006).

La composición promedio del bagazo de cerveza, dependiendo del tipo, se puede apreciar en la figura 1.16:

- 12-25% Celulosa
- 20-25% Hemicelulosa
- 19-30% de proteína
- 12-28% lignina
- 10% lípidos
- 2-5% cenizas

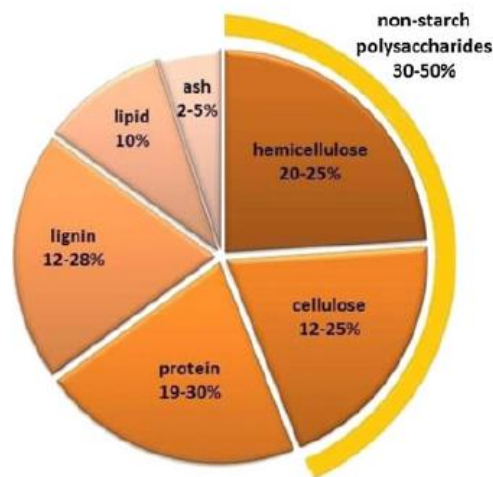


Figura 1.16 Composición bagazo de cerveza (Xiros et al., 2009)

1.5.3 Uso tradicional del bagazo de cerveza

Hasta ahora, la principal aplicación del bagazo había sido la alimentación de ganado, debido a su alto contenido en proteína y fibra, sobre todo para rumiantes. Combinado con la urea, puede incrementar la producción de leche de las vacas debido a que es una fuente de nitrógeno barata que proporciona todos los aminoácidos esenciales (Huige, 1994).

Debido al alto valor nutricional y el bajo precio, se consideró su uso para la alimentación humana, pero es muy granular y debería ser convertido antes en harina; esta tiene bastante color y sabor y sólo se podría añadir una cantidad limitada a las harinas convencionales. También es una fuente de fibra dietética soluble, especialmente de β -glucanos, beneficiosos para la salud (Brennan & Clearly, 2005). El bagazo de cerveza puede ser una fuente barata de proteína y fibra con múltiples beneficios si se incorpora a la dieta humana, especialmente en países con altos niveles de desnutrición.

Otro de los usos tradicionales ha sido la producción de energía mediante combustión, pero necesita drenar el agua hasta una humedad $<55\%$, y además surgen problemas de emisiones de NO_x y partículas. Los gases emitidos por la combustión del bagazo producen emisiones de NO_x y SO_2 aproximadamente de 1000-3000 y 480 mg/m^3 respectivamente (Meyer-Pittroff, 1988).

1.5.4 Usos alternativos (o potenciales) del bagazo de cerveza

Los usos alternativos que se puede dar al bagazo de cerveza son los siguientes: (Mussatto et al., 2006):

- Fermentación anaerobia para producir biogás
- Producción de briquetas de carbón, con capacidades caloríficas comparables a carbones producidos a partir de otras materias primas. Contiene un 81% de carbono y un 12% de cenizas.
- Materiales de construcción: Debido a la gran cantidad de materiales fibrosos que tiene, se puede usar para aumentar la porosidad de los ladrillos, pudiendo sustituir al serrín, que es usado comúnmente para este propósito.
- Producción de papel: Debido a la naturaleza fibrosa del bagazo, proporciona buena textura a los productos.

- Adsorbentes baratos: Como bagazo pirolizado para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles de gases, con capacidades de adsorción similares al carbón de corteza de coco.
- Sustrato para el cultivo de microorganismos o para la fabricación de enzimas, debido a su alto valor nutricional, y sobre todo a su precio bajo.
- Obtención de aminoácidos y vitaminas.
- Obtención de compuestos aromáticos derivados de la lignina.

El bagazo de cerveza puede ser una fuente de productos de alto valor añadido, como por ejemplo: Los ácidos hidroxicinámicos, con usos potenciales en la industria alimenticia, o ácidos ferúlicos, y la fabricación de biocombustibles como bioetanol y biobutanol (Mussatto, 2014).

1.5.5 Biocombustibles a partir de bagazo de cerveza

Producción de biogás: Para aumentar la producción de biogás se pueden realizar pretratamientos químicos, térmicos, físicos o enzimáticos. La fermentación anaerobia de bagazo ha resultado en una producción de biogás de 34,76 l por kg de bagazo, después de 15 días de digestión. El potencial teórico de producción de metano por tonelada de bagazo se estima en 34-35 Nm³. (Ezeonu & Osaka, 1996)

Producción de bioetanol: Para la producción de bioetanol se ha estudiado diferentes condiciones de pretratamientos y fermentación, como se recoge en la tabla 1.10. Por ejemplo: Pretratamiento ácido con una concentración de 0,16 M de HNO₃ a 121°C durante 15 min, seguido de una hidrólisis enzimática con celulasas y hemicelulasas a 50°C durante 18 h o pretratamiento con álcali con un 10% w/w de NaOH a 121°C durante 30 min. Después tiene lugar una fermentación con diferentes tipos de microorganismos, dependiendo del pretratamiento. Se ha indicado una eficiencia cercana al 60% del rendimiento teórico después de un pretratamiento ácido, seguido de hidrólisis enzimática y posterior fermentación con *P. stipitis*, con una producción de 0.32 g EtOH/g ms. (Mussatto, 2014).

Método de pretratamiento	Microorganismo	Condiciones de fermentación	Rendimiento de Etanol	Eficiencia de producción de etanol %
Pretratamiento ácido 0,16 M de HNO ₃ a 121°C durante 15 min, seguido de una hidólisis enzimática (Celulasa + hemicelulasa) a 50°C 150rpm durante 18h	<i>Pichiastipitis</i> NCYC 1540	Frasco Erlenmeyer con 50 ml de medio de fermentación, 30°C , 100rpm	0,32 g/g azúcares	63
	<i>Kluyveromyces marxianus</i> NCYC 1425		0,23 g/g azúcares	45
Pretratamiento alcalino usando 1g NaOH por 10g BSG a 121°C durante 30 min	<i>Neurospora crassa</i> DSM 1129	Biorreactor de 2 l, conteniendo 1l de medio de fermentación, 30°C 0,1 vvm, 180rpm	74g/kg BSG (equivale a 0,17g/ g azúcares)	36
Pretratamiento alcalino usando 1g NaOH por 10g BSG a 121°C durante 30 min	<i>Fusarium oxysporum</i> F3	Biorreactor de 2 l, conteniendo 1l de medio de fermentación, 30°C 0,1 vvm, 180rpm	109 g/ kg BSG	60
Pretratamiento alcalino usando 1g NaOH por 10g BSG a 121°C durante 30 min	<i>Fusarium oxysporum</i> F3	Fermentación en estado sólido a 30°C para la producción de enzimas, seguido por una fermentación sumergida en un biorreactor de 2l conteniendo 1l de medio de fermentación a 30°C, 0,1 vvm para producción de etanol	65g/ kg BSG	30

Tabla 1.10 Producción de etanol a partir de bagazo de cerveza (Mussatto ,2014)

Producción de biobutanol: No se han encontrado informes de producción de biobutanol a partir de bagazo de cerveza, debido a que esta línea de investigación es bastante reciente y todavía está en fase de desarrollo.





CAPÍTULO 2: OBJETIVOS





El objetivo del presente TFG es el diseño y simulación con el software comercial ASPEN PLUS® (Aspen Technology Inc., EEUU) del proceso de obtención de biobutanol y otros compuestos de interés industrial a partir de bagazo de cerveza. La capacidad de tratamiento de la planta industrial proyectada es de 2000 kg/día de bagazo de cerveza seco.

Para cumplir con éste objetivo global, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- 1) Obtención de los parámetros de diseño y operación del proceso a partir de resultados experimentales previos y referencias bibliográficas.
- 2) Construcción de un diagrama de bloques preliminar del proceso industrial.
- 3) Resolución de los balances de materia y energía del proceso con la ayuda del software de simulación ASPEN PLUS®.
- 4) Dimensionado de los equipos principales de la planta utilizando ASPEN PLUS®.
- 5) Realización de un estudio de viabilidad técnica, económica y medioambiental del proceso.

El presente Trabajo fin de grado se ha realizado en el GIR (Grupo de Investigación Reconocido) de Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos, que actualmente está trabajando en la valorización eficiente del residuo sólido de la industria de cerveza para la producción de biobutanol y bioproductos: BUTBEER (Ref CTQ2014-58777-R).





CAPÍTULO 3: BASES DE DISEÑO: ESTUDIO EXPERIMENTAL DE OBTENCIÓN DE BUTANOL A PARTIR DE BAGAZO DE CERVEZA



El objetivo de éste apartado es la obtención de los parámetros fundamentales del proceso de producción de biobutanol a partir de bagazo de cerveza, para un posterior dimensionado de una planta de producción de biobutanol en Aspen Plus®, así como la selección de las condiciones óptimas de proceso.

Se llevaron a cabo una serie de experimentos usando como materia prima el bagazo de cerveza (BSG) con el objetivo de liberar azúcares para una posterior fermentación ABE mediante *C. beijerinckii*.

Los experimentos fueron llevados a cabo de forma propia durante las prácticas en empresa con nº de referencias 15/442-021C y 15/442-022C.

Las etapas llevadas a cabo se recogen en la figura 3.1 y constan de:

- Pretratamiento térmico
- Hidrólisis enzimática
- Fermentación

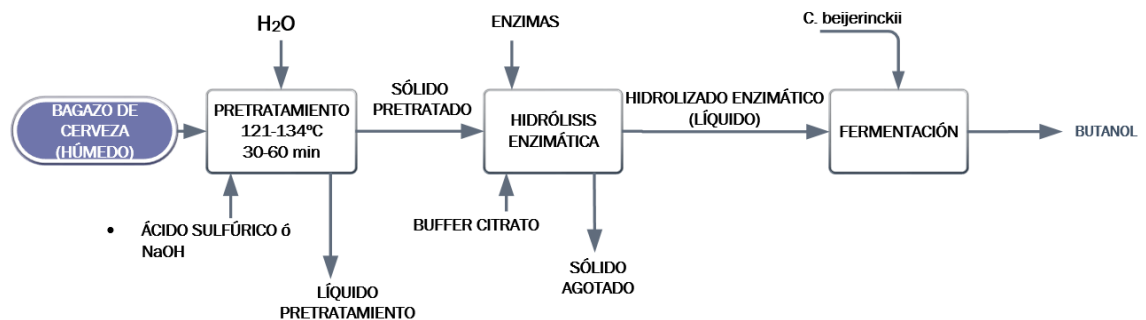


Figura 3.1 Diagrama de bloques de las etapas usadas en los ensayos

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación, se va a explicar de manera detallada los diferentes ensayos realizados, así como los procedimientos analíticos usados para la obtención de los parámetros del proceso y todos los materiales utilizados en los mismos. Dichos ensayos se resumen en pretratamientos térmicos e hidrólisis enzimática posterior.

3.1.1 Pretratamientos térmicos

Se evaluaron diferentes tipos de pretratamientos térmicos a diferentes valores de las variables modificables: pH, temperatura, tiempo y concentraciones de materia seca con el objetivo de facilitar la hidrólisis enzimática posterior y aumentar la concentración de azúcares para la posterior fermentación. Los pretratamientos usados fueron:

- Pretratamiento térmico a pH 5,5 (pH propio del bagazo)
- Pretratamiento térmico ácido a pH 1-2-4 mediante ajuste con H_2SO_4 1M
- Pretratamiento térmico básico a pH 8 mediante ajuste con NaOH 3M
- Pretratamiento térmico con disolución tamponada a pH 4 y pH 8
- Pretratamiento térmico ácido (pH 4) con bagazo molido (1-2 mm)

Todos los ensayos se realizaron con las siguientes condiciones:

- Matraz Erlenmeyer de 250ml en autoclave
- Diferente temperatura de pretratamiento: 121°C y 134°C
- Diferente tiempo de pretratamiento: 30min y 60 min
- Carga de sólidos: 5%, 10% y 15% w/w de materia seca (MS)
- Agua destilada
- Todos los ensayos se realizaron con material sin moler a excepción del pretratamiento con bagazo molido

Posterior al pretratamiento se llevó a cabo una filtración a vacío a través de un embudo Büchner y un matraz kitasato. El líquido de pretratamiento resultante se llevó a caracterización, como también una parte del sólido pretratado. El sólido restante se utilizó en la posterior hidrólisis enzimática.

3.1.2 Hidrólisis enzimática

La materia prima usada en la hidrólisis enzimática, como se ha indicado antes, es el sólido resultante del pretratamiento térmico anterior. Todas las hidrólisis enzimáticas se llevaron a cabo con la misma carga de sólidos del 5% MS. Se añadió una disolución buffer preparada a partir de ácido cítrico y citrato sódico en agua destilada con una concentración 50 mM, ajustando el pH a 4,8, pH óptimo para el proceso enzimático.

Se usaron en los ensayos dos tipos de enzimas: Celulasa Celluclast 1,5 L (0,27g/gMS) y β -glucosidasa Novozyme 188 (0,04g/gMS).

Todos los ensayos se realizaron en las mismas condiciones con el objetivo de observar la influencia de los pretratamientos en la liberación de azúcares,

siendo éstas: Incubador orbital a una temperatura de 50°C y 150rpm. La duración de cada ensayo es de 48h, midiendo el pH a las 24h, ajustando a pH 4,8 si fuese necesario. Pasadas 48h se midió también el pH a fin de observar la variación del mismo.

Finalizada la hidrólisis enzimática se llevó a cabo una filtración a vacío del mismo modo que para los pretratamientos anteriores. Una parte del líquido (hidrolizado enzimático) se llevó a analizar.

3.1.3 Métodos de análisis

Se llevaron a cabo una serie de análisis con el objetivo de caracterizar el material de partida (bagazo de cerveza), el sólido y el líquido resultante del pretratamiento térmico y el líquido resultante de la hidrólisis enzimática. Para el bagazo de cerveza, se utilizó los procedimientos analíticos del National Renewable Energy Laboratory (NREL), (Sluiter et al., 2012) para los sólidos totales, los extractivos, los carbohidratos estructurales la lignina y las cenizas presentes en la biomasa.

En los sólidos, se pretende determinar la cantidad de carbohidratos estructurales, lignina soluble e insoluble y la cantidad de proteínas a través del nitrógeno orgánico presente.

En los líquidos, se pretende determinar la cantidad liberada de azúcares fermentables e inhibidores de fermentación.

Carbohidratos estructurales

Para la determinación de carbohidratos estructurales como glucosa, xilosa y arabinosa, contenidos tanto en la materia prima, como en el sólido pretratado, primero se realizó una hidrólisis ácida del sólido con H₂SO₄ al (72%) incubando durante 30 min a 30°C, posteriormente se añadió agua Milli-Q hasta diluir la concentración de ácido al 4% y se introdujo en el autoclave a 121°C durante 1h. Posteriormente, la cantidad de azúcares liberados se determinó mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC), filtrando las muestras a 0,22µm, utilizando como fase móvil H₂SO₄ 0,01N 60°C y 0,6 ml/min de flujo.

Lignina

Para medir la lignina insoluble en ácido (LAI) presente en los sólidos, se filtra el líquido resultante de la hidrólisis ácida con H₂SO₄ al (72%), y una posterior hidrólisis ácida con H₂SO₄ al 4% en autoclave a 121°C y 1h. El residuo filtrado se pasa a crisoles para introducirlos en el horno mufla a 550°C durante 24h. La cantidad de lignina insoluble en ácido (LAI) se determina por gravimetría.



La lignina soluble en ácido (LAS) se determina midiendo la absorbancia del hidrolizado resultante a 320 nm en un espectrofotómetro UV-visible

Proteínas

La cantidad de proteínas se determinó a través del nitrógeno orgánico por el método Kjeldahl, basado en un factor de 5,85. Proteína = N x 5,85; siendo N el nitrógeno Kjeldahl.

Azúcares fermentables e inhibidores

La cantidad de inhibidores y azúcares fermentables presentes en el líquido de pretratamiento y el hidrolizado enzimático, como ácido acético, furfural, hidroximetil furfural se determinaron por cromatografía líquida de alta presión (HPLC), con unas condiciones de operación de filtrado de muestras a 0,22µm, utilizando como fase móvil H₂SO₄ 0,01N, 60°C y 0,6 ml/min de flujo.

Para la cantidad de inhibidores fenólicos se analizó con un espectrofotómetro (HitachiU-2000 Spectrophotometer) a una longitud de onda de 765 nm, empleando el método Folin-Ciocalteu.

3.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En éste apartado se mostrarán los diferentes resultados de los ensayos descritos en el apartado anterior, teniendo como objetivo la identificación de los parámetros fundamentales del proceso así como la influencia de dichos parámetros en la liberación de azúcares fermentables.

3.2.1 Caracterización de la materia prima

La composición del material de partida tendrá un efecto significativo en todo el proceso posterior, afectando directamente a la viabilidad del proceso y a todos los parámetros tanto de operación como de diseño. La materia prima empleada es bagazo de cerveza donado por fábrica de Cerveza Milana (Valladolid), material lignocelulósico que se obtiene como subproducto de la fabricación de cerveza.

La composición del bagazo de cerveza está influida en gran medida por diversos factores como la variedad y la procedencia del grano, método de cultivo del grano, método de maceración del mosto y el modo de almacenamiento.

Para la caracterización del material de partida se analizaron componentes como los azúcares fermentables (glucosa, xilosa y arabinosa), lignina soluble en ácido (LAS), lignina insoluble en ácido (LAI), cenizas, extractivos y proteínas.

Los resultados de la caracterización del bagazo de cerveza sin pretratar se recogen en la tabla 3.1:

Materia Prima	
Componente	(% materia seca)
Glucosa	27±5
Xilosa	15±3
Arabinosa	8±1
LAS	6±2
LAI	14 ±2
Cenizas	4±1
Extractivos	9±1
Proteína	23 ± 2

Tabla 3.1 Composición media de bagazo de cerveza

La humedad del bagazo de cerveza está en torno a 70-85% y tiene la siguiente distribución de tamaños de partícula:

- 85% \geq 2mm
- 12% 1-2 mm
- 3% $<$ 1 mm

3.2.2 Influencia de las condiciones de pretratamiento en la hidrólisis enzimática

La influencia de los diferentes pretratamientos se pueden analizar a través de la cantidad de glucosa y azúcares totales fermentables (glucosa + xilosa + arabinosa) presentes en el hidrolizado enzimático. A continuación, se va a evaluar la influencia de los parámetros de operación sobre la liberación de carbohidratos estructurales:

- pH
- Temperatura
- Porcentaje de materia seca o carga de sólidos

- Uso de una disolución tamponada
- Tiempo
- Tamaño de la materia prima

Influencia del pH y carga de sólidos en el pretratamiento

Como se indicó anteriormente, el pH de los ensayos se modificó entre pH 1-2-4-5,5-8 y la carga de sólidos se modificó entre el 5%, 10% y 15%. Las figuras 3.2 y 3.3 recogen las concentraciones de glucosa y azúcares en los hidrolizados enzimáticos y las recuperaciones expresadas como mg/g MS (MS de BSG sin pretratar) respectivamente, correspondientes a ensayos realizados a 121°C y 30 min a diferentes pH y carga de sólidos. Se puede observar cómo a pH 1, la concentración de glucosa es semejante para todas las cargas de sólidos, en torno a 9g/L. Para pH1, la recuperación de glucosa para el 5% de MS tiene un valor de 180mg/g MS, mientras que para el 10% y el 15% de MS tiene un valor de 140 y 121 mg/gMS, lo que supone un 28% y 48% más de recuperación de glucosa a pH1 para un 5% MS. Con respecto a los azúcares, a pH1, con una carga de sólidos del 5% la recuperación es de 250mg/g MS, mientras que con una carga de sólidos del 10% y 15% la recuperación tiene un valor de 230 mg/ gMS y 210 mg/ gMS, suponiendo un 8% y 19% más de recuperación de azúcares a pH1, para un 5% MS.

Por otro lado, con un 5% de materia seca, la recuperación de glucosa a pH1 es de 180 mg/g MS, mientras que a pH2 la recuperación es de 90 mg/g MS, a pH4 es de 103mg/gMS, a pH 5,5 es de 130 mg/ gMS y a pH 8 es de 98 mg/ gMS. A pH1 la recuperación de glucosa es un 38% mayor que a pH 5,5, que es el pH natural del bagazo.

Con respecto a los azúcares fermentables, con un 5% de materia seca, a pH1 la recuperación fue de 250 mg/g MS, a pH 2 fue de 133 mg/ gMS, a pH4 de 177 mg/g MS, a pH 5,5 de 215 mg/g MS y a pH8 de 98 mg/g MS. A pH1, la recuperación de azúcares fue un 16% superior que a pH 5,5.

Por lo tanto, a 121°C y 30 minutos de pretratamiento, las condiciones óptimas serían pH1 y carga de sólidos del 5%.

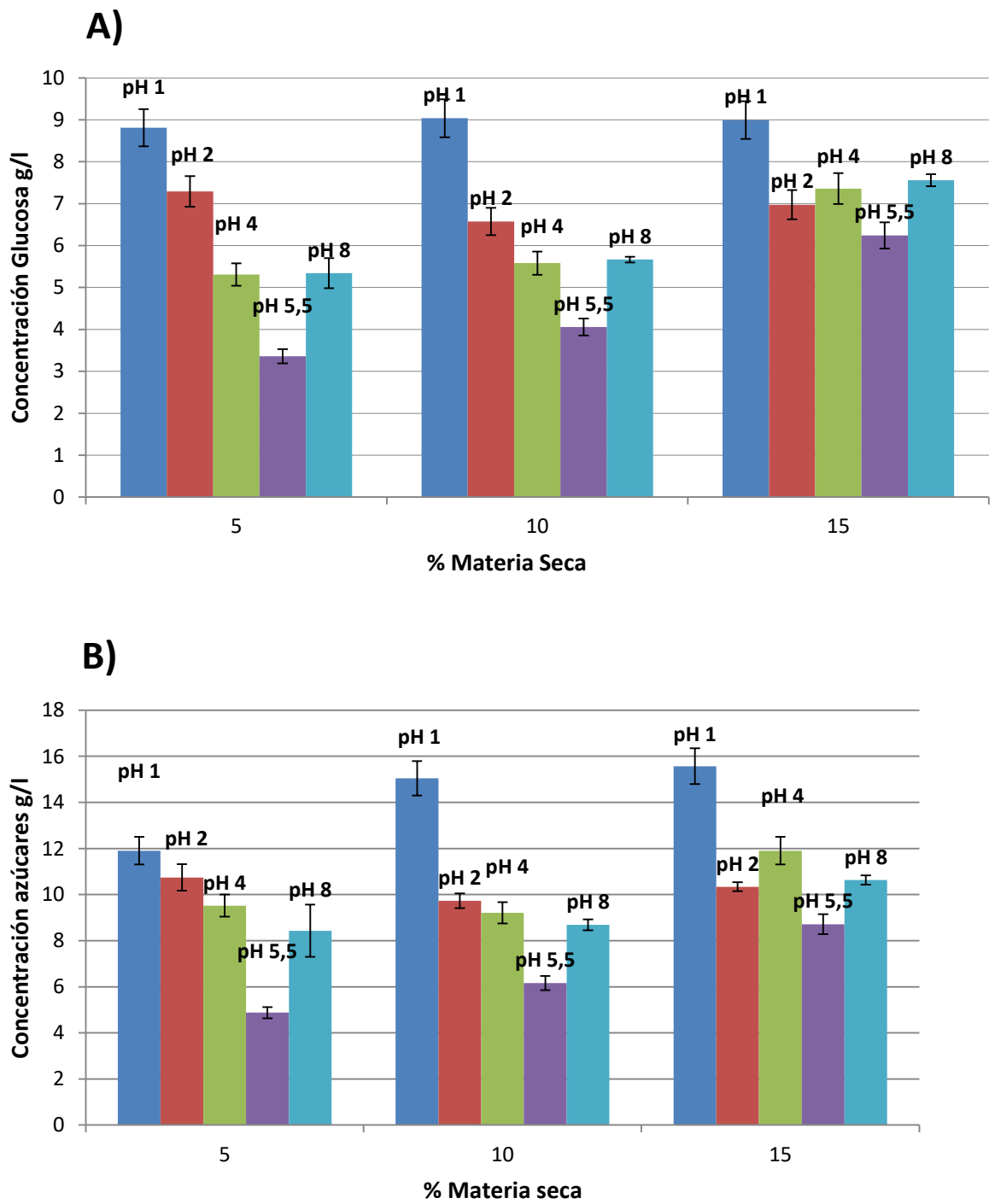


Figura 3.2 Influencia del pH y % MS de pretratamiento en la concentración de A) glucosa y B) azúcares totales (G+X+Ar) liberados. Pretratamiento a 121°C y 30min

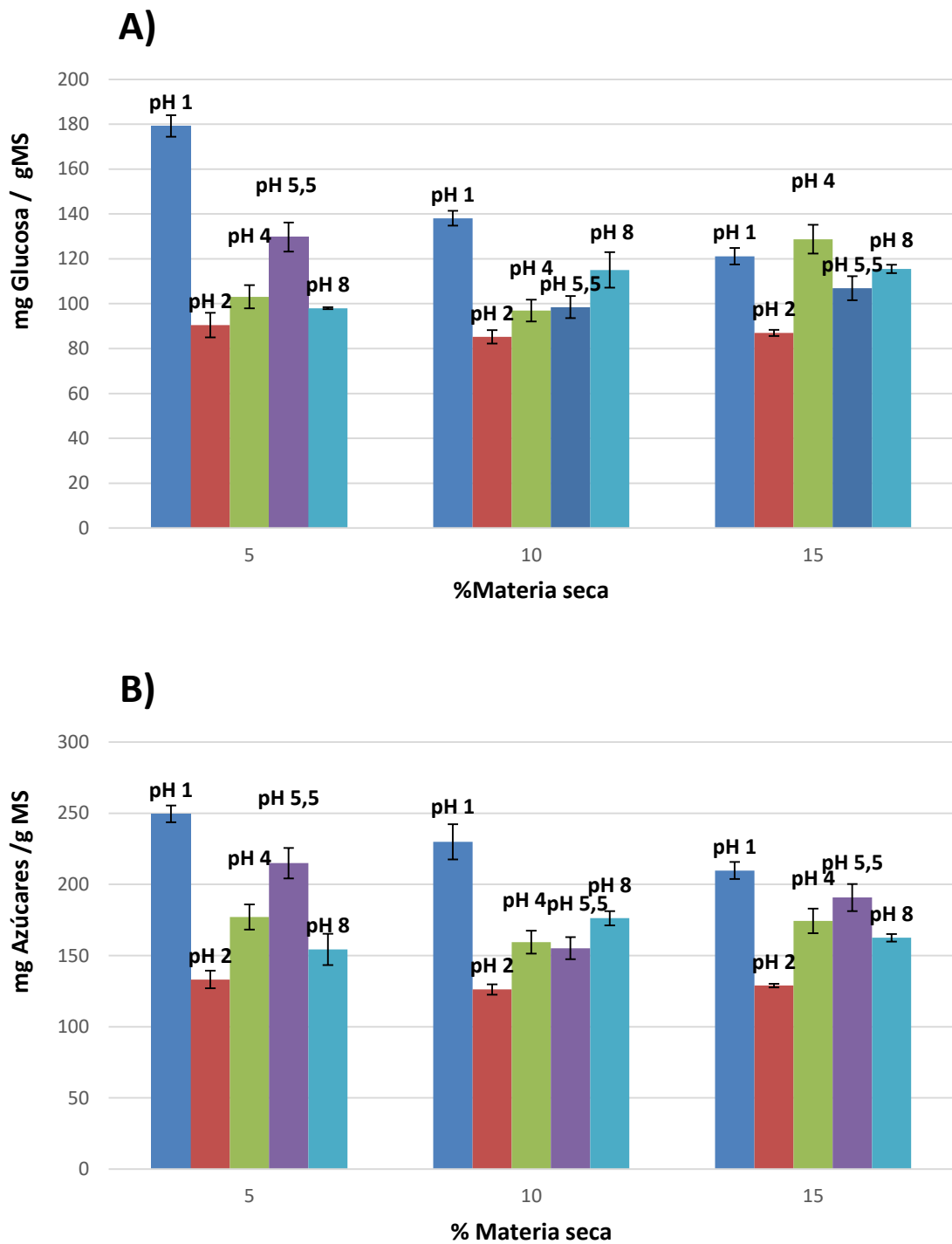


Figura 3.3 Influencia del pH y % MS de pretratamiento en la recuperación de A) glucosa y B) azúcares totales (G+X+Ar). Pretratamiento a 121°C y 30min



A continuación, se va a analizar el mismo efecto a temperatura de 134°C y 30 minutos de pretratamiento, como se muestra en la figura 3.4. A pH 1, con una carga de sólidos del 5% la recuperación de glucosa fue de 184 mg/g MS, con cargas de sólidos del 10% y 15% la recuperación fue de 153 mg/g MS y 134 mg/g MS. Para una carga de sólidos del 5%, la recuperación de glucosa fue un 20% superior con respecto a una carga de sólidos del 10% y un 37% superior respecto de una carga de sólidos del 15%. La recuperación de azúcares totales a pH1 y una carga de sólidos del 5% fue de 246 mg/g MS, mientras que con una carga de sólidos del 10% y 15% fue de 234 mg/g MS y 226 mg/g MS. La recuperación de azúcares a pH1 con una carga de sólidos del 5% fue un 5% superior a la recuperación con una carga de sólidos del 10% y un 8% superior a la recuperación con una carga de sólidos del 15%.

Se puede deducir el mismo efecto del pH y la carga de sólidos a 134°C de temperatura, que el observado a 121°C siendo las condiciones óptimas una carga de sólidos del 5% y pH1.

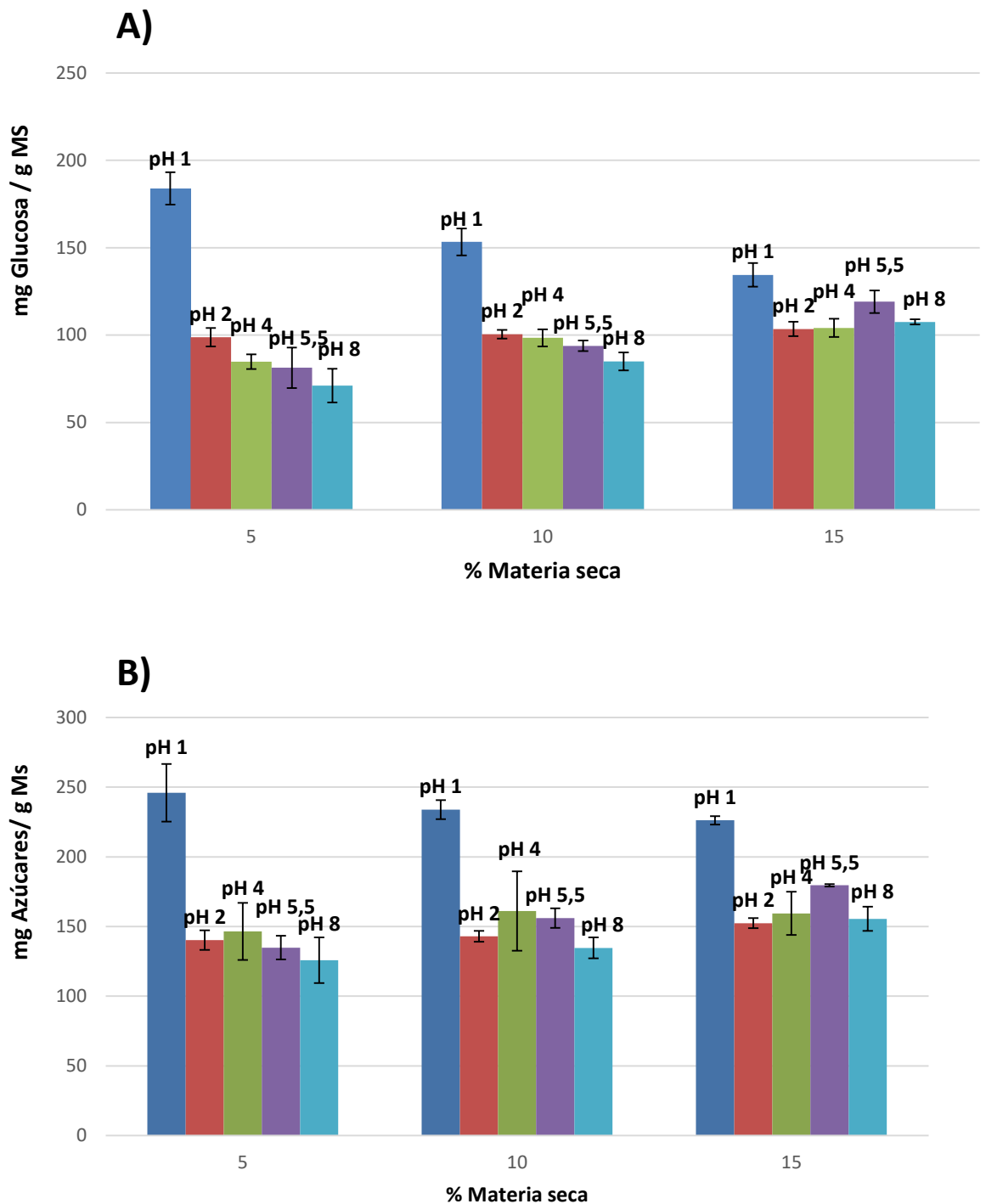


Figura 3.4 Influencia del pH y % MS de pretratamiento en la recuperación de A) glucosa y B) azúcares. Pretratamiento a 134°C y 30min

La variación del pH durante el pretratamiento puede ser un factor que afecte negativamente a la liberación de azúcares. Al final de cada pretratamiento se realizó una medición de pH para determinar su variación. Para el pretratamiento a pH 4, se podía ver como aumentaba el pH hasta un valor de

5 y para el pretratamiento básico a pH 8, al final del ensayo el pH había descendido a un valor de 6. Debido a esto se realizaron dos experiencias con una disolución tamponada, para mantener el pH constante, tal y como se recoge en un apartado posterior.

Si se compara éstos ensayos con un estudio realizado con anterioridad (Wilkinson et al., 2014), se puede ver que utiliza un pretratamiento alcalino con NaOH al 5% (en peso), con un pH aproximado de 14, a temperatura moderada (50°C), con una carga de sólidos del 30% en peso y tiempo de pretratamiento de 2 h, condiciones muy diferentes que no hace posible una comparación objetiva.

En otro estudio (Xiros et al., 2008) se utiliza un pretratamiento con NaOH 2,5 M, una carga de sólidos del 12,5%, 121°C y 30 minutos, que en este caso tiene un pH de 14.

La recuperación de azúcares para ese ensayo fue de 364mg /g MS, un valor muy alto debido a la severidad del proceso, por tener un pH tan alto.

Influencia de la temperatura de pretratamiento

Se ha estudiado la influencia de la temperatura del pretratamiento (121°C y 134°C) en la recuperación de azúcares, con la carga de sólidos más favorable, que, como se vio en el apartado anterior es del 5% MS. La comparación se recoge en la figura 3.5.

Se puede observar que la recuperación de glucosa a 134°C es ligeramente superior a todos los valores de pH, llegando a 184mg/ g MS a pH1, un 2% más que a 121°C y el mismo pH, la cual no es una diferencia significativa.

A pH superiores el incremento de temperatura favorece la liberación de glucosa, a pH 8 la liberación de glucosa a 134°C fue de 98mg/g MS, un 38% superior que a la temperatura de 121°C.

Respecto a la recuperación de azúcares totales, podemos deducir que la diferencia es poco significativa para un tiempo de pretratamiento de 30 min y una carga de sólidos del 5%. Por ese motivo, se considera adecuado seleccionar la temperatura de 121°C para el proceso, ya que un aumento de temperatura significaría un aumento del consumo energético aproximado del 15% en el proceso.

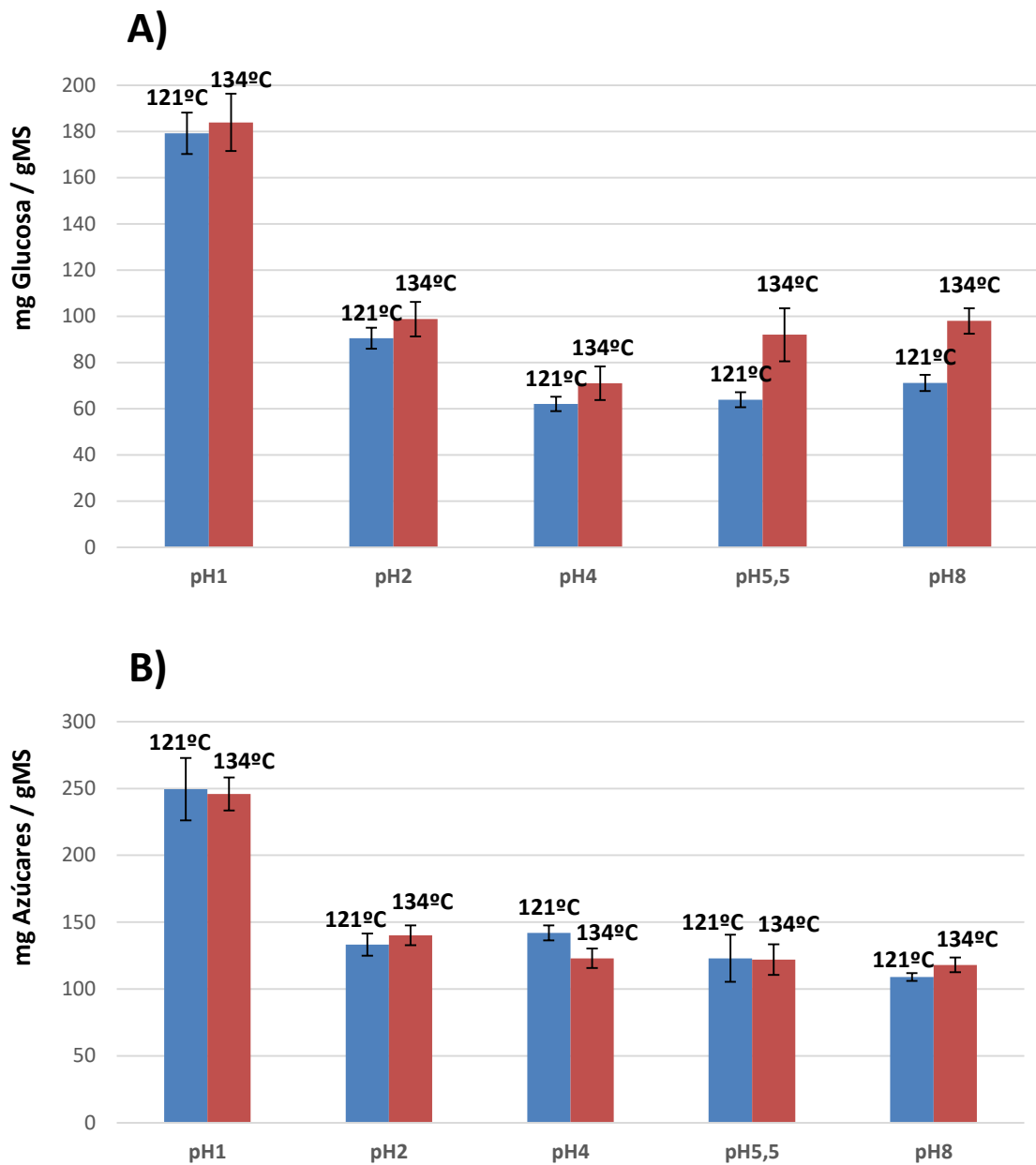


Figura 3.5 Influencia de la temperatura de pretratamiento en la recuperación de A) glucosa y B) azúcares totales (G+X+Ar). Pretratamiento realizado con una carga de sólidos del 5% y 30 min.



Influencia del uso de disolución tamponada en el pretratamiento

Tal y como se pudo observar en el apartado de la influencia del pH, éste varía durante el pretratamiento. Con el objetivo de mantener el pH en un valor fijo, se utilizaron disoluciones tampón a pH 4 a partir de ácido acético y acetato de sodio y una disolución tampón a pH 8 a partir de dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4) y hidrogenofosfato de disodio (Na_2HPO_4). En la figura 3.6 se comparan los resultados obtenidos de recuperación de glucosa y azúcares en medios tamponados (T) y sin tamponar, llevando a cabo el pretratamiento a 121°C y 30 min.

A partir de éstos resultados, se desprende que trabajar con disoluciones tamponadas para los pH ensayados y todas las cargas de sólido empleados, disminuye la recuperación de azúcares. Por ejemplo, a pH 4 y 5% de MS en pretratamiento, la recuperación de glucosa y azúcares sin tamponar fue 103 y 177 mg/ g MS respectivamente, mientras que con la disolución tamponada fueron 72 y 149 mg/ gMS. El uso de disoluciones tamponadas tiene un efecto negativo en la recuperación de azúcares. Esto puede deberse a la presencia de compuestos en la disolución tampón que inhiben la hidrólisis enzimática.

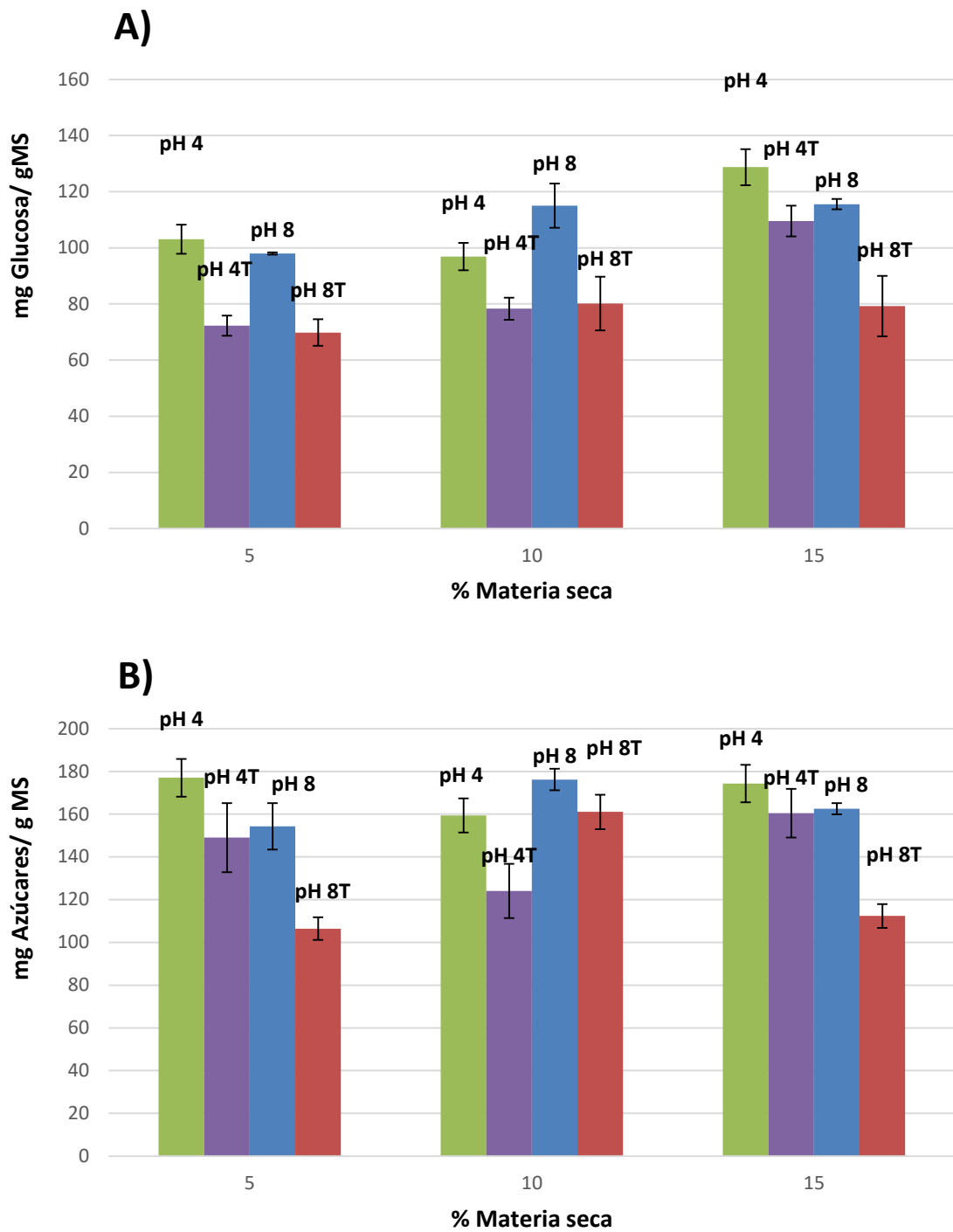


Figura 3.6 Influencia de uso de disolución tamponada en la recuperación de A) glucosa y B) azúcares. Pretratamientos realizados a 121°C y 30 min.



Influencia de tiempo de pretratamiento y molienda del BSG

Se ha analizado cómo influye el tiempo del pretratamiento (30-60 min) en la recuperación de azúcares. Asimismo, se estudió cómo influye la molienda del material. Tal y como se recoge en el capítulo 2.2.1 de caracterización de la materia prima, el 85% del bagazo tenía un tamaño mayor a 2mm, por ello se procedió a moler el bagazo a un tamaño de entre 1-2 mm. Los resultados en la recuperación de glucosa y azúcares se pueden observar en la figura 3.7, experiencias realizadas manteniendo constantes las demás variables de operación (pH 4, 5% de MS y 121°C), donde se realizaron ensayos con bagazo sin moler (SM) y con el bagazo molido (M). Para un tiempo de 30 min con bagazo sin moler la recuperación de glucosa fue de 103 mg/g MS, mientras que para 60 minutos y bagazo sin moler la recuperación de glucosa fue de 102 mg/g MS.

Respecto de los azúcares totales, para 30 minutos con el bagazo sin moler la recuperación fue de 177 mg/g MS y con una duración de 60 minutos y el bagazo sin moler, la recuperación fue de 191mg/g MS, un aumento del 8%.

Como puede observarse no hay diferencia significativa de liberación de glucosa al aumentar el tiempo de 30 a 60 min. Para la recuperación de azúcares, el ligero aumento de la recuperación no justifica aumentar el tiempo de pretratamiento hasta 60 min.

Para un pH 4, una carga de sólidos del 5% , 30 min de pretratamiento y bagazo sin moler, la recuperación de glucosa fue de 103mg/g MS, mientras que a las mismas condiciones y el bagazo molido la recuperación fue de 92 mg/g MS, lo que supone una disminución de la recuperación de glucosa. El mismo efecto ocurre para la recuperación de los azúcares totales.

Un mayor tiempo de reacción significa un incremento del volumen de los equipos y una molienda significa una mayor cantidad de energía consumida en el proceso, ya que los molinos consumen una gran cantidad de energía, por lo cual, no es adecuado moler el bagazo ni tener tratamientos mayores de 30 minutos de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos.

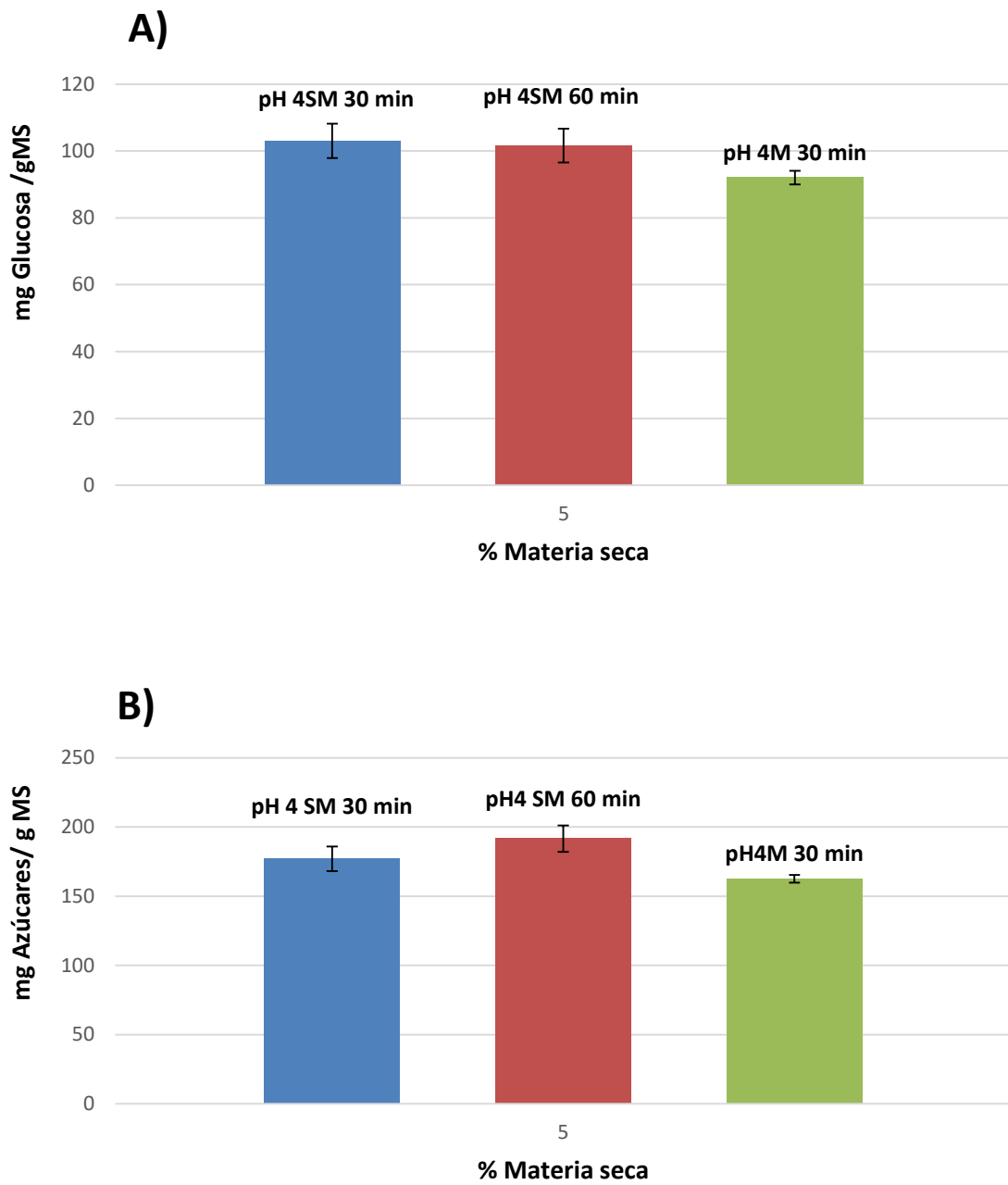


Figura 3.7 Influencia del tiempo y molienda en la recuperación de A) glucosa y B) azúcares. Pretratamientos realizados a pH4 121°C y 30 min.

3.2.3 Condiciones óptimas de pretratamiento

Tal y como se ha podido observar en los apartados anteriores, las condiciones óptimas para el pretratamiento del bagazo de cerveza en las condiciones de trabajo ensayadas son:

- pH: 1
- Carga de sólidos del 5%
- Temperatura: 121°C
- Tiempo: 30 min
- Bagazo sin moler

Respecto de la carga de sólidos, como se ha visto en el capítulo anterior, la más favorable es una carga del 5%, sin embargo puede suponer el uso de una gran cantidad de agua en el proceso, aumentando el consumo de energía del mismo. Por ello se ha considerado también una carga de sólidos del 15% para el escalado del proceso, como se va a ver a continuación.

Caracterización del sólido pretratado

Dependiendo de la severidad del pretratamiento usado, la composición del sólido pretratado puede variar, debido en gran parte a la liberación de azúcares durante el proceso. Por esa razón se procedió a caracterizar el sólido resultante del pretratamiento más severo, a pH 1 a 121°C y 30 min de duración, con dos cargas de sólidos diferentes, del 5% y del 15%. Los resultados se recogen en la tabla 3.2. Para la caracterización del material se analizaron los carbohidratos estructurales, la lignina soluble e insoluble en ácido y las proteínas.

Se puede observar, en comparación con la materia prima original, (Tabla 3.1), la liberación de arabinosa y xilosa en gran medida. Por otro lado, tanto la composición de glucosa como de proteína no se ven afectadas por el pretratamiento. La concentración de lignina insoluble en ácido (LAI) aumenta como consecuencia de la disminución de xilosa y arabinosa.

Componente	% w/w MS	
	5	15
glucosa	26,1 ± 0,3	28,5±0,7
xilosa	5,5 ± 0,4	6,7±0,4
arabinosa	2,4 ± 0,3	3,5±0
LAI	31,2 ± 0,4	28,8±1,1
LAS	4,7 ± 0,2	6,5±0,2
Proteína	23,9 ± 1,3	23,4±1,5
Cenizas	3,3 ± 0,1	3,8±0,2

Tabla 3.2 Composición media del sólido pretratado a pH 1, 121°C y 30 min para cargas de sólido del 5% y del 15%

Caracterización líquido de pretratamiento

De la misma forma que en el apartado anterior, dependiendo del pretratamiento utilizado, la composición de líquido de pretratamiento se ve afectada por la severidad del pretratamiento, por esa razón se caracterizó el líquido de pretratamiento resultante a pH 1, 121°C y 30 min. En la tabla 3.3 se recoge la concentración y la recuperación de glucosa y azúcares en el líquido de pretratamiento.

Para las condiciones de pH1, 121°C, 30 min y 5% MS, la recuperación de glucosa en el líquido de pretratamiento fue del 26% y de azúcares totales (G + X + Ar) del 52%, quedando en el sólido pretratado aún un 74% de la glucosa y un 48% de los azúcares. El líquido de pretratamiento es rico en pentosas (Xilosa y Arabinosa), mientras que la glucosa se queda principalmente en el sólido pretratado.

Para las mismas condiciones de pretratamiento y un 15% MS, la recuperación de glucosa en el líquido de pretratamiento fue del 8,5% y de azúcares del 30%, quedando en el sólido pretratado aún un 91,5% de la glucosa y un 70% de los azúcares totales (G + X + Ar).

Se puede sacar la conclusión, que, a menor porcentaje de materia seca, mayor es la recuperación tanto de glucosa como de azúcares en el líquido de pretratamiento.

Por otro lado, si se observa a tabla 3.3, se puede ver cómo a 15% MS el líquido de pretratamiento tiene una concentración de azúcares alta que se puede fermentar directamente.

Tratamiento	Unidades	% Materia seca		
		5%	10%	15%
Glucosa	g/L	3,6	4,2	3,2
	mg/g MS	70	37,8	23
Azúcares Totales	g/L	12,2	20,1	21,7
	mg/g MS	231,8	180,9	150

Tabla 3.3 Composición del líquido de pretratamiento expresado en g/L y recuperación de glucosa y azúcares totales (G+X+Ar) expresado en mg/g MS para pH1 121°C 30 min

Resumen recuperación de azúcares

La recuperación de glucosa y azúcares a pH1, 121°C y 30 min a diferentes cargas de sólidos se recoge en la tabla 3.4 teniendo en cuenta la recuperación de azúcares en el líquido de pretratamiento y la hidrólisis enzimática. La recuperación de glucosa y azúcares en la hidrólisis enzimática unido a la recuperación en el líquido de pretratamiento con un 5% MS alcanza 254 mg/ gMS y 477 mg/gMS, respectivamente. Con un 15% MS, la recuperación alcanza 144mg/g MS y 360 mg/gMS.

Atendiendo a la composición de carbohidratos estructurales en el bagazo de cerveza, se recuperaría, con una carga de sólidos del 5%, el 94% de la glucosa y el 95,4% de los azúcares totales del bagazo de cerveza. Con una carga de sólidos del 15%, se recuperaría el 53,4% de la glucosa y el 72% de los azúcares totales contenidos en la materia prima.

Condiciones		Hidrólisis enzimática		Líquido de pretratamiento		Total	
		Glucosa (mg/g MS)	Azúcares (mg/g MS)	Glucosa (mg/g MS)	Azúcares (mg/g MS)	Glucosa (mg/g MS)	Azúcares (mg/g MS)
5% MS	121°C	184	246	70	231	254	477
Condiciones		Glucosa (%)	Azúcares (%)	Glucosa (%)	Azúcares (%)	Glucosa (%)	Azúcares (%)
5% MS	121°C	68.1	49.2	26	46.2	94	95.4
Condiciones		Glucosa (mg/g MS)	Azúcares (mg/g MS)	Glucosa (mg/g MS)	Azúcares (mg/g MS)	Glucosa (mg/g MS)	Azúcares (mg/g MS)
15% MS	121°C	121.2	210	23	150	144.2	360
Condiciones		Glucosa (%)	Azúcares (%)	Glucosa (%)	Azúcares (%)	Glucosa (%)	Azúcares (%)
15% MS	121°C	44.9	42	8.5	30	53.4	72

Tabla 3.4 Resumen de recuperación de azúcares fermentables a pH1 121°C y 30min en el pretratamiento

Formación de inhibidores

A estas condiciones de pH1, carga de sólidos del 5% y 15%, 121°C y 30 min de pretratamiento, la formación de inhibidores se recogen en las tablas 3.5 y 3.6 correspondientes a la presencia de inhibidores en el líquido de pretratamiento y el hidrolizado enzimático. La formación de ácido acético para

una carga de sólidos del 5% alcanza una concentración de 270mg/L y 300 mg/L para el líquido de pretratamiento y el hidrolizado enzimático respectivamente. Con una carga de sólidos del 15% alcanza una concentración de 1000mg/L y 720mg/L para el líquido de pretratamiento y la hidrólisis enzimática, respectivamente. La formación de furfural e hidroximetil furfural (HMF) alcanza para una carga de sólidos del 5% unos valores de 30mg/L y 15 mg/L para el líquido de pretratamiento, mientras que para el hidrolizado enzimático alcanza 5 mg/L y 3 mg/L, respectivamente. Con una carga de sólidos del 15%, la concentración de furfural e hidroximetil furfural en el líquido de pretratamiento es de 76 mg/L y 30mg/L, mientras que en el hidrolizado enzimático alcanza unos valores de 14mg/L y 6 mg/L.

Los inhibidores fenólicos para una carga de sólidos del 5% alcanzan una concentración de 410mg/l para el líquido de pretratamiento y 110mg/l para el hidrolizado enzimático. Para una carga de sólidos del 15% los inhibidores fenólicos alcanzan una concentración en el líquido de pretratamiento de 710 mg/L y en el hidrolizado enzimático de 220mg/L.

Se puede llegar a la conclusión de que a mayor carga de sólidos, la formación de inhibidores de fermentación es mayor, llegando a valores que pueden afectar a la fermentación.

La presencia de inhibidores de fermentación puede provocar una variación en la tasa de crecimiento celular o una variación en la producción de productos de fermentación, provocando una disminución de rendimiento de la fermentación o una composición final de los productos de fermentación diferente a la esperada, reduciendo la eficiencia del proceso. Por ello se ha optado por el uso de una etapa de detoxificación (Overliming) para la eliminación de éstos inhibidores, como se puede ver en el siguiente capítulo.

% Materia seca	Ac. Acético (mg/L)	HMF (mg/L)	Furfural (mg/L)	Fenólicos (mg/L)
5	270 ±40	15±2	30±3	410 ±20
15	1000±50	30±2	76±3	710±20

Tabla 3.5 Formación de inhibidores en el líquido de pretratamiento a pH1 5% y 15% MS 121°C y 30min.



% Materia seca	Ac. Acético (mg/L)	HMF (mg/L)	Furfural (mg/L)	Fenólicos (mg/L)
5	300 ±50	3±0.5	5±0.5	110 ±10
15	720±20	6±0.5	14±0.5	220±10

Tabla 3.6 Formación de inhibidores en el hidrolizado enzimático a pH1 5% y 15% MS 121°C y 30min.





CAPÍTULO 4: SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS®



El objetivo de éste capítulo es la descripción de la simulación del proceso de obtención de butanol a partir de bagazo de cerveza. Para ello se ha usado el software de simulación comercial ASPEN PLUS® (Aspen Technology Inc., EEUU). A continuación se explican los pasos seguidos para la realización de dicha simulación y los resultados obtenidos de la misma.

4.1 SIMULACIÓN DE PROCESOS

La simulación de procesos en Ingeniería Química, es la resolución de las ecuaciones de balance de materia y energía para procesos químicos en estado estacionario o dinámico, así como el dimensionamiento y la obtención de los costes de equipos y operación involucrados en el proceso.

El software de simulación tiene numerosas ventajas cuando se comparan diferentes escenarios o configuraciones de proceso en términos de eficiencia global, mínima demanda de energía o un menor coste de producción.

Además sirven como herramienta cuando se ejecutan análisis de sensibilidad, debido a que permite cambiar parámetros de proceso fácilmente.

Todas las unidades del proceso del diagrama de flujo están basadas en un enfoque modular donde cada módulo es un modelo matemático de una operación unitaria. La simulación actual está realizada por la unión de diferentes módulos de operación en un diagrama de flujo que representa el proceso.

La construcción del modelo del proceso en éste tipo de software consta de tres pasos (Galbe et al., 2007):

- **Construcción del diagrama de bloques:** El diagrama de bloques define la configuración del proceso; debe contener todas las corrientes del proceso así como todas las operaciones que el programa de simulación debe determinar.
- **Definición de componentes químicos:** Se deben especificar todos los componentes químicos usados en el proceso, así como definir todas sus propiedades. Normalmente, el software contiene bases de datos que contienen una gran cantidad de componentes y propiedades. En el caso en que no se encuentren dichas propiedades, el usuario debe definir las.
- **Condiciones de operación:** Para cada operación unitaria, el usuario tiene que especificar las condiciones de operación como temperatura, presión, rendimiento, etc. Además todas las corrientes de entrada de proceso tienen que estar completamente definidas.



Para el caso de producción de butanol a partir de bagazo de cerveza no existe información acerca de la simulación del proceso, así que se han utilizado parámetros basados en la simulación de producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos, proceso del que hay más bibliografía.

4.2 SOFTWARE DE SIMULACIÓN ASPEN PLUS®

En 1970, investigadores del Laboratorio de Energía del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) diseñaron un programa prototipo para la simulación de procesos, al cual denominaron Sistema Avanzado para Ingeniería de Procesos (ASPEN, del inglés Advanced System for Process Engineering). Este software ha sido comercializado desde 1980 por la compañía AspenTech.

AspenTech ha desarrollado muchos programas dentro del marco de la simulación de procesos químicos, entre ellos se destaca el paquete Aspen Engineering Suite, el cual básicamente está desarrollado para aplicaciones del campo de la ingeniería, en general. Entre los diversos programas de este paquete se encuentran programas como Aspen Plus, Aspen Dynamics, Aspen Properties, Aspen OLI, Aspen Process Manual, entre otros.

Aspen Plus es un programa básicamente de simulación de procesos químicos, en el cual además de simulaciones de diagramas de flujo, se puede realizar:

- Estimación de propiedades de compuestos
- Análisis de sensibilidad de variables de proceso
- Obtener especificaciones de diseño de proceso
- Síntesis y análisis de procesos químicos, entre otras tareas del diseño de procesos y equipos (Pinedo, 2017).

4.3 IMPLEMENTACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS®

La implementación del proceso en el software de simulación ASPEN PLUS® consta de varias fases, además de seguir un riguroso orden que el mismo software indica:

- Definición de componentes
- Implementación de diagrama de bloques
- Definición de condiciones de operación
- Análisis económico y energético



4.3.1 Definición de componentes

El software de simulación ASPEN PLUS® contiene una gran cantidad de bases de datos con las propiedades de una gran parte de los compuestos químicos usados en la industria. Sin embargo, carece de una base de datos con las propiedades de los principales compuestos estructurales presentes en la biomasa lignocelulósica (Celulosa, hemicelulosa, lignina, etc).

Para la obtención de las propiedades de los compuestos involucrados en el proceso se ha recurrido a las bases de datos del National Renewable Energy Laboratory (NREL), perteneciente al Departamento de Energía de los E.E U.U. En dichas bases de datos se encuentran todos los parámetros necesarios así como su implementación en ASPEN Plus® pertenecientes a simulaciones de procesos de fermentación de biomasa lignocelulósica para la obtención de etanol (Humbird et al., 2011).

Para la implementación de componentes, se necesitan una serie de propiedades mínimas para poder definirlos, tal y como se muestra en la tabla 4.1 (Wooley & Putsche, 1996). Por un lado se encuentran los compuestos en estado líquido o gases denominados “Conventional” por Aspen y por otro lado se encuentran los sólidos denominados “Solid”.

Los primeros, debido a los equilibrios líquido-vapor, necesitan un número mayor de propiedades mínimas para ser definidos.

Los azúcares fermentables, así como los productos de degradación de la lignocelulosa y los productos de fermentación, participan en el equilibrio líquido-vapor, por lo tanto se le tratarán como “Conventional”.

Líquidos / Gases	Sólidos convencionales
Peso Molecular	Peso Molecular
Temperatura Crítica	Volumen molar del Sólido
Presión Crítica	Capacidad Calorífica
Calor de Formación	Calor de Formación
Volumen Crítico	
Presión de Vapor	
Factor Acéntrico	
Energía libre de Gibbs de gas ideal	
Capacidad Calorífica Líquido	
Capacidad Calorífica Gas	
Calor de Vaporización	
Volumen molar del líquido	

Tabla 4.1 Propiedades requeridas para definir nuevos compuestos en ASPEN PLUS®

En la figura 4.1 se recogen los componentes implementados en Aspen, usados en la simulación. Tal y como se puede ver en la figura, casi todos los compuestos sólidos presentes en la biomasa no existen en la base de datos de Aspen. Sin embargo, alguno de los compuestos líquidos sí se encuentran en dicha base de datos con el inconveniente de carecer de alguna de las propiedades mínimas que necesitan ser definidas.

Los sólidos, “solid” presentes en el proceso y que necesitan ser definidos por completo para la simulación fueron:

- Componentes de la biomasa inicial: Glucano, Xilano, Arabinano (polímeros de los cuales se obtiene la glucosa, xilosa y arabinosa), Lignina soluble e insoluble, Extractivos, Proteína y Cenizas.
- Enzimas: Celulasa y Glucosidasa
- Microorganismos: Zymo, en este caso se han recogido las propiedades del microorganismo *Z.mobilis* debido a la ausencia de propiedades del microorganismo empleado, (*C. beijerinckii*) en la fermentación ABE.
- Sulfato Cálcico resultante en la etapa de detoxificación.

Los compuestos líquidos, “conventional” que fue necesario definir, parcialmente o totalmente fueron:

- Azúcares fermentables: Glucosa, Xilosa y Arabinosa
- Lignina solubilizada (LIGNIN)
- Ceniza solubilizada (ASHSOL)
- Extractos solubilizados (EXTRASOL)
- Furfural y HMF

Los compuestos líquidos, “conventional” contenidos en la base de datos de Aspen y que no fue necesario definir son:

- H_2SO_4
- Agua
- NaOH
- Ácido acético
- Óxido de calcio
- Sulfato de magnesio
- Sulfato de manganeso
- Cloruro de sodio



- Cloruro de potasio
- Sulfato de hierro
- Fosfato dipotásico
- Dihidrogenofosfato monopotásico
- Ácido paraaminobenzoico
- Ácido butírico
- Butanol
- CO₂
- N₂
- Acetona
- Acetato de amonio
- Sulfato de calcio
- Dióxido de azufre

Compuestos “conventional”, iones presentes para simular las condiciones de pH:

- Na⁺
- OH⁻
- H⁺
- SO₄⁻²
- CH₃COO⁻

Component ID	Type	Component name	Alias
▶ GLUCAN	Solid		
▶ GLUCOSE	<i>Conventional</i>	DEXTROSE	C6H12O6
▶ XYLAN	Solid		
▶ XYLOSE	<i>Conventional</i>	XYLOSE	C5H10O5-D2
▶ ARABINAN	Solid		
▶ ARABINOS	<i>Conventional</i>	ARABINOSE	C5H10O5-D1
▶ AIL	Solid	VANILLIN	C8H8O3-D1
▶ ASL	Solid	VANILLIN	C8H8O3-D1
▶ LIGNIN	<i>Conventional</i>	VANILLIN	C8H8O3-D1
▶ PROTEIN	Solid		
▶ ASH	Solid	CALCIUM-OXIDE	CAO
▶ ASHSOL	<i>Conventional</i>	CALCIUM-OXIDE	CAO
▶ EXTRACTI	Solid	DEXTROSE	C6H12O6
▶ EXTRASOL	<i>Conventional</i>	DEXTROSE	C6H12O6
▶ H2SO4	<i>Conventional</i>	SULFURIC-ACID	H2SO4
▶ WATER	<i>Conventional</i>	WATER	H2O
▶ NAOH	<i>Conventional</i>	SODIUM-HYDROXIDE	NAOH
▶ GLUDASA	Solid		
▶ CELULASA	Solid		
▶ DENZ	Solid		
▶ ZYMO	Solid		
▶ BIOMASS	Solid		
▶ HMF	<i>Conventional</i>	5-HYDROXYMETHYLFURFURAL	C6H6O3-N5
▶ FURFURAL	<i>Conventional</i>	FURFURAL	C5H4O2
▶ ACETICO	<i>Conventional</i>	ACETIC-ACID	C2H4O2-1
▶ CAO	<i>Conventional</i>	CALCIUM-OXIDE	CAO
▶ MGSO4	<i>Conventional</i>	MAGNESIUM-SULFATE	MGSO4
▶ MNSO4	<i>Conventional</i>	MANGANESE-SULFATE	MNSO4
▶ NACL	<i>Conventional</i>	SODIUM-CHLORIDE	NACL
▶ KCL	<i>Conventional</i>	POTASSIUM-CHLORIDE	KCL
▶ FESO4	<i>Conventional</i>	FERROUS-SULFATE	FESO4
▶ K2HPO4	<i>Conventional</i>	DIPOTASSIUM-PHOSPHATE	K2HPO4
▶ KH2PO4	<i>Conventional</i>	POTASSIUM-DIHYDROGEN-PHOSPHATE	KH2PO4
▶ P-AMI-01	<i>Conventional</i>	P-AMINOBENZOIC-ACID	C7H7NO2-N4
▶ BUTIRIC	<i>Conventional</i>	N-BUTYRIC-ACID	C4H8O2-1
▶ BUTANOL	<i>Conventional</i>	N-BUTANOL	C4H10O-1
▶ CO2	<i>Conventional</i>	CARBON-DIOXIDE	CO2
▶ N2	<i>Conventional</i>	NITROGEN	N2
▶ O2	<i>Conventional</i>	OXYGEN	O2
▶ ACETONE	<i>Conventional</i>	ACETONE	C3H6O-1
▶ NA+	<i>Conventional</i>	NA+	NA+
▶ OH-	<i>Conventional</i>	OH-	OH-
▶ CA+	<i>Conventional</i>	CA++	CA+2
▶ H+	<i>Conventional</i>	H+	H+
▶ SO4-2	<i>Conventional</i>	SO4--	SO4-2
▶ AAMONIO	<i>Conventional</i>	SODIUM-ACETATE	C2H3NAO2
▶ IONACETA	<i>Conventional</i>	CH3COO-	CH3COO-
▶ SULFCALC	Solid	CALCIUM-SULFATE	CASO4
▶ SO2	<i>Conventional</i>	SULFUR-DIOXIDE	O2S
▶			

Figura 4.1 Lista de componentes de Aspen.

4.3.2 Construcción de la simulación

El primer paso en la construcción de la simulación es la configuración del entorno, en éste caso la definición de las unidades de medida que se van a mostrar. Como se puede observar en la figura 4.2, se ha elegido “METSOLID”, que corresponde con las unidades del sistema métrico para un proceso en el que se involucran sólidos. Las unidades son °C, bar, kg/h, kmol/h, Gcal y m³/h.

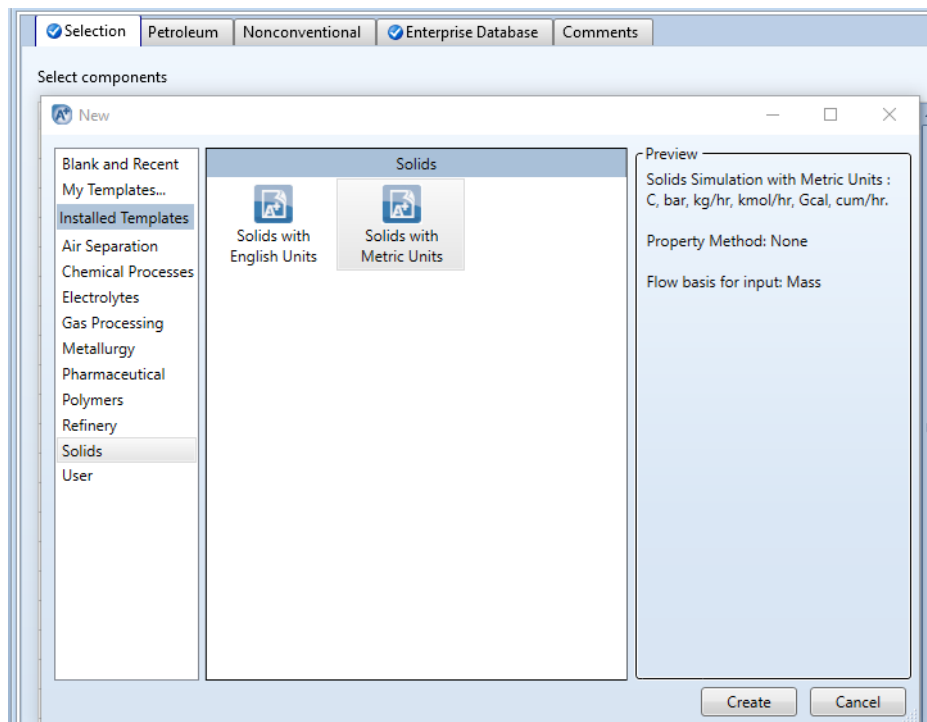


Figura 4.2 Elección del set de unidades de Aspen

El siguiente paso es la definición de los componentes, tal y como se ha explicado en el apartado anterior. Posteriormente, se elige el método de obtención de propiedades. Como se puede observar en la figura 4.3, se ha optado por el método “ELECNRTL”, que utiliza la ecuación de estado Redlich-Kwong y está indicada para soluciones acuosas de electrolitos, usando los parámetros binarios de interacción molecular para un modelo NRTL.

El siguiente paso es la definición de las propiedades de los compuestos que se requiere. En éste caso hay dos tipos de propiedades, “SCALAR”, la cual se proporciona directamente se valor, y “T-DEPENDENT”, el cual utiliza una correlación que depende de la temperatura. En la tabla 4.2, se puede ver qué propiedades son del tipo “Scalar” o “T-dependent”, con su nomenclatura. Todos los datos se han recogido directamente de la base de datos del NREL. Todas las propiedades de cada componente se recogen en el Anexo I.

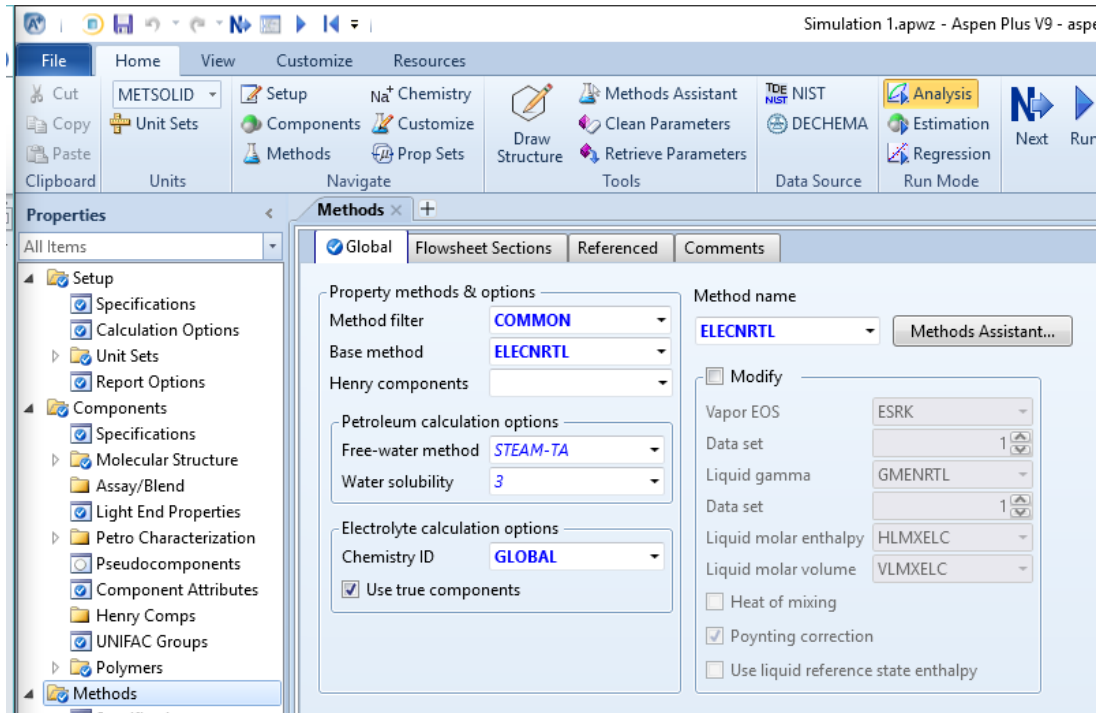


Figura 4.3 Selección de método de obtención de propiedades y ecuaciones de estado

	Propiedades	Nomenclatura	Tipo
Líquido	Peso Molecular	MW	Scalar
	Temperatura Crítica	TC	Scalar
	Presión Crítica	PC	Scalar
	Calor de Formación	DHFORM	Scalar
	Volumen Crítico	VC	Scalar
	Presión de Vapor	PLXANT	T-dependent
	Factor Acéntrico	OMEGA	Scalar
	Energía libre de Gibbs de gas ideal	DGFORM	Scalar
	Capacidad Calorífica Líquido	CPLDIP	T-dependent
	Capacidad Calorífica Gas Ideal	CPIG	T-dependent
	Calor de Vaporización	DHVLWT	T-dependent
Volumen molar del líquido	RKTZRA	Scalar	
Sólido	Peso Molecular	MW	Scalar
	Volumen molar del Sólido	VSPOLY	T-dependent
	Capacidad Calorífica	CPSP01	T-dependent
	Calor de Formación	DHSFRM	Scalar

Tabla 4.2 Tipos de propiedades implementadas para cada componente en Aspen

A continuación el siguiente paso de la simulación será la implementación de las reacciones químicas que pueden suceder en el proceso. Las reacciones implementadas se recogen en la figura 4.4. Para la simulación de condiciones

de pH, se ha tenido que implementar las ecuaciones de disociación de ácidos como el ácido sulfúrico y el acético, además de la disociación de las bases como la sosa o el óxido de calcio, así como el equilibrio iónico del agua y la precipitación del sulfato de calcio.

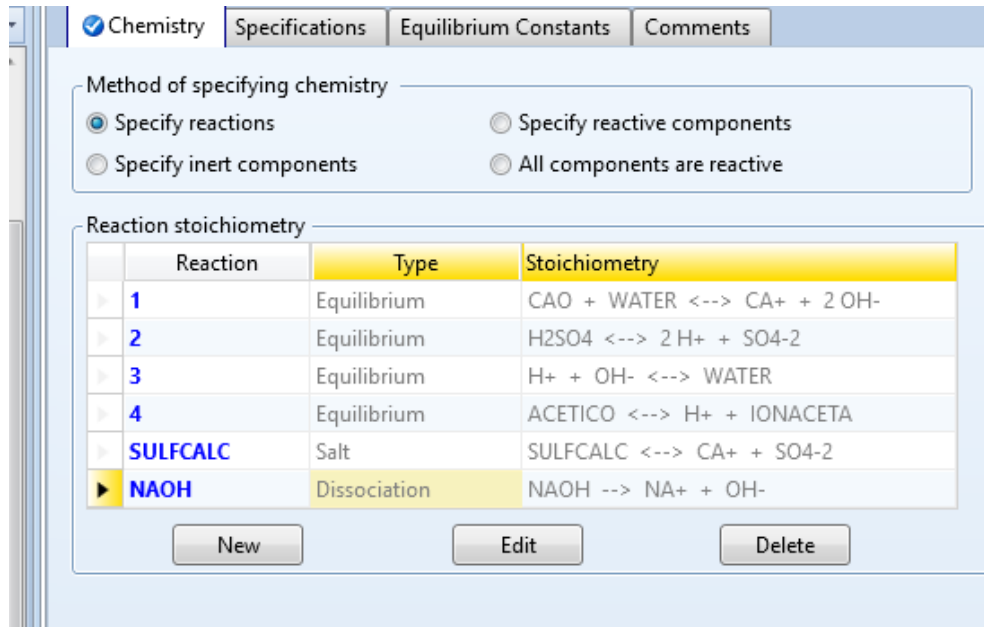


Figura 4.4 Reacciones del proceso implementadas en Aspen.

Una vez que se ha realizado el análisis de propiedades, se puede proceder con el entorno de simulación, realizando la primera configuración, como se puede ver en la figura 4.5. Las opciones de configuración del entorno de simulación serán:

- Estado estacionario “Steady-State”
- Clase de corriente “MIXCIPSD”, la cual está compuesta por una mezcla de líquido y sólido con una distribución de tamaño de partícula.
- Base de flujo “Mass”
- Presión ambiente 1 bar
- Tiempo de operación anual de 8000 h

Global Description Accounting Diagnostics Comments

Title **Simulación Pretratamiento BGS**

Global unit set **METSOLID**

Global settings

Input mode **Steady-State**

Stream class **MIXCIPSD**

Flow basis **Mass**

Ambient pressure **1 bar**

Ambient temp. **10 C**

Valid phases

Free water **No**

Operational year **8000 hr**

Figura 4.5 Configuración del entorno de simulación de Aspen

4.3.3 Definición de corriente de entrada de BSG

Para la simulación se ha considerado una cantidad de bagazo de 2000 kg MS/ día, como se pudo ver en las bases de diseño.

Como el bagazo de cerveza original contiene una humedad del 70% w/w, se tiene que implementar en la misma corriente, por un lado la parte líquida o “Mixed” y por otra la parte sólida o “CI Solid”.

La fracción sólida, como se puede ver en la figura 4.6 se definió por una parte, una temperatura de 20°C y una presión de 1bar, así como una cantidad de 83,33 kg/h, para dar como resultado 2000kg MS/día. La composición introducida fue:

- Glucano 23,1%
- Xilano 12,5%
- Arabinano 7.4%
- Lignina insoluble en ácido 14,1%
- Lignina soluble en ácido 4,9%
- Proteínas 15,1%
- Ceniza 3,5%
- Extractivos 15%

Es necesario definir la distribución de partículas sólidas “PSD”, recogida en la figura 4.7, donde, acorde con los resultados experimentales, el 85% de la masa está por encima de 2mm, el 12% está entre 1-2mm y el resultante está por debajo de 1mm.

Mixed CI Solid NC Solid Flash Options EO Options Costing Comments

Specifications

State variables

Substream name:

Temperature: C

Pressure: bar

Total flow basis:

Total flow rate: kg/hr

Composition

Mass-Frac

Component	Value
GLUCAN	23.1
XYLAN	15.5
ARABINAN	7.4
AIL	14.1
ASL	4.9
PROTEIN	15.1
ASH	3.5
EXTRACTI	15
GLUDASA	
CELULASA	
DENZ	
ZYMO	
BIOMASS	
SULFCALC	
Total	98.6

Figura 4.6 Datos parte sólida de la corriente inicial de BSG

Options EO Options Costing Comments

Component Attribute

Particle Size Distribution

PSD mesh ID: Units:

Populate PSD using

User-specified values

A distribution function

Distribution function

Type:

Interval	Lower limit	Upper limit	Weight fraction	Cumulative weight fraction
1	0.5	1	0.03	0.03
2	1	1.5	0.06	0.09
3	1.5	2	0.06	0.15
4	2	2.5	0.85	1

Figura 4.7 Distribución de partículas para el BSG

4.3.4 Construcción de diagrama y breve descripción del proceso

El software Aspen permite la construcción de un diagrama de bloques, en el cual, cada bloque corresponde con una operación unitaria del proceso. Éstos están unidos por líneas que representan las corrientes del proceso.

En la figura 4.8 se muestra el diagrama de flujo del proceso con todas las operaciones unitarias y las corrientes que se han implementado en Aspen. El diagrama implementado en Aspen se muestra en la figura 4.9.

En la primera fase del proceso, se mezcla el BSG con agua hasta alcanzar una concentración de sólidos del 15% w/w. A continuación se añade ácido sulfúrico concentrado hasta alcanzar pH1 y se precalienta en un intercambiador de calor hasta 70°C, temperatura a la que se introduce en el reactor de pretratamiento donde se lleva a cabo la hidrólisis térmica a 121°C durante 30 min.

Al finalizar la hidrólisis térmica, se reduce la presión de la corriente (alrededor de 2 bar) hasta 1 bar en un flash. La fase líquida y sólida se conduce a una centrífuga donde se separa el sólido del hidrolizado. Aquí el proceso se divide en dos rutas, por una parte se va a tratar el sólido resultante de la hidrólisis térmica, y por otro lado se va a acondicionar el hidrolizado resultante de la hidrólisis térmica para la fermentación.

Ruta sólido hidrólisis térmica

El sólido resultante de la hidrólisis térmica (pH 1,5) es neutralizado con sosa hasta alcanzar un pH 5,3 (pH óptimo para llevar a cabo la hidrólisis enzimática) y se le añade agua hasta alcanzar una concentración de sólidos de 10% w/w.

Después de enfriar la corriente hasta 50°C, se le añaden enzimas Celluclast 1.5L (0,27g/g MS) y Novozyme 188 (0,04g/g MS) y se introduce en el reactor de hidrólisis enzimática. La hidrólisis enzimática se lleva a cabo a 50°C durante 48h con agitación a 150rpm.

El resultado de la hidrólisis enzimática se centrifuga. El sólido resultante o sólido agotado se conduce a una caldera donde es quemado para un aprovechamiento energético.

Ruta hidrolizado térmico

El hidrolizado térmico (líquido) es detoxificado con cal (Overliming) para la eliminación de los inhibidores formados. Se aumenta el pH hasta 10 en un tanque con agitación durante 15min. Posteriormente se neutraliza con ácido sulfúrico hasta un pH 6 y se filtra para eliminar el sulfato de calcio sólido que se haya podido formar.



Los líquidos resultantes de la hidrólisis enzimática e hidrolizado de pretratamiento detoxificado se mezclan para proceder con una fermentación. A ésta corriente se le añade una serie de nutrientes (macro/micro) con el fin de acondicionar el medio de fermentación. Se pueden observar en la tabla 4.3 los compuestos añadidos.

Nutriente	Concentración g/L
Acetato de amonio	2,2
Sulfato de magnesio	0,4
Sulfato de manganeso	0,015
Cloruro sódico	0,01
Cloruro de potasio	0,06
sulfato de hierro	0,05
Fosfato ácido dipotásico	0,5
Fosfato ácido monopotásico	0,5
Acido para amino benzoico	0,00001

Tabla 4.3 Concentración de nutrientes para llevar a cabo la fermentación

Fermentación

Los hidrolizados de pretratamiento y enzimático, junto con el inóculo y los nutrientes se introducen en los reactores de fermentación, usando tres reactores en paralelo. La fermentación se lleva a cabo a 35°C durante 96h y con una agitación de 175rpm.

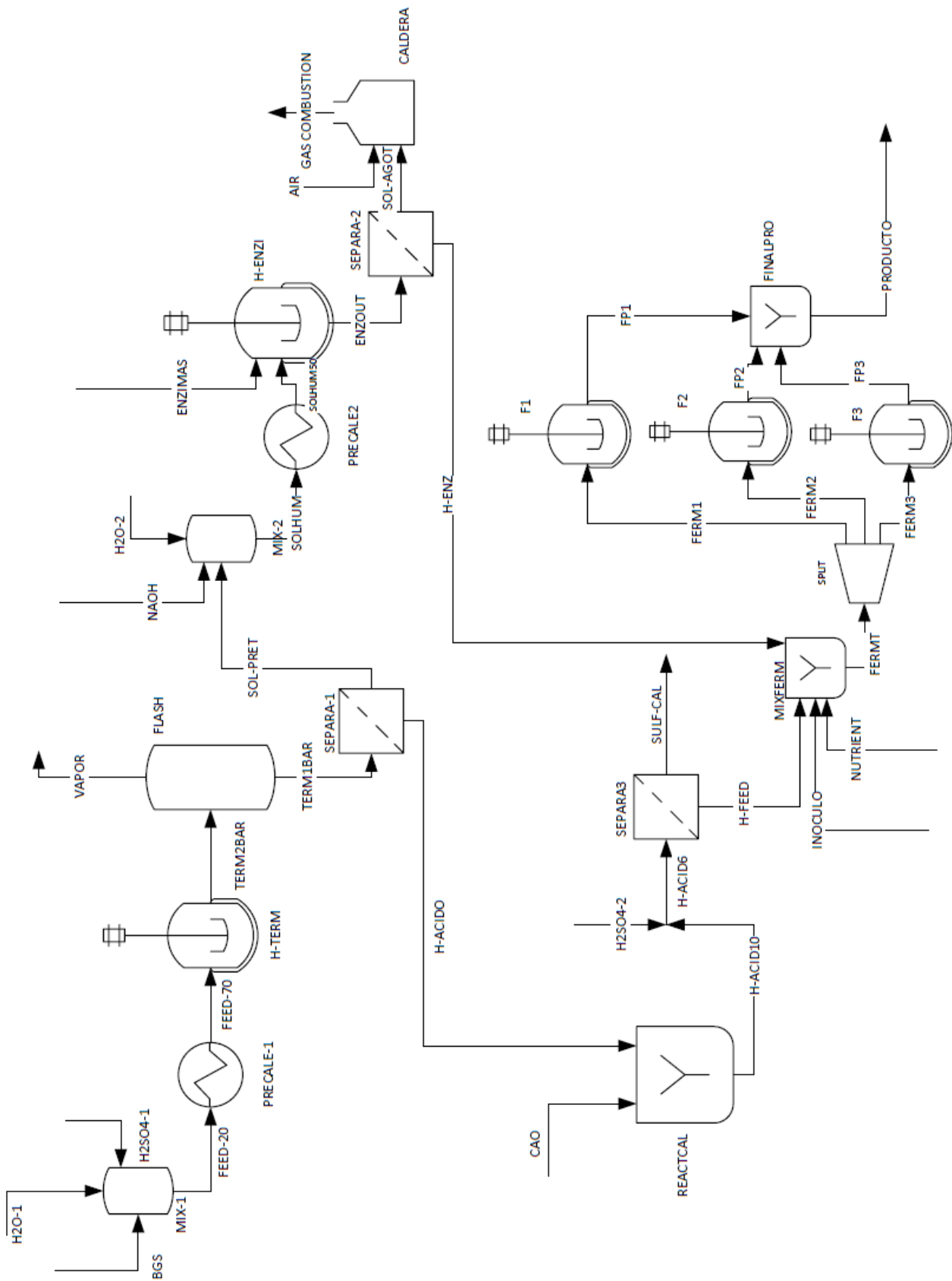


Figura 4.8 Diagrama de proceso a implementar en Aspen

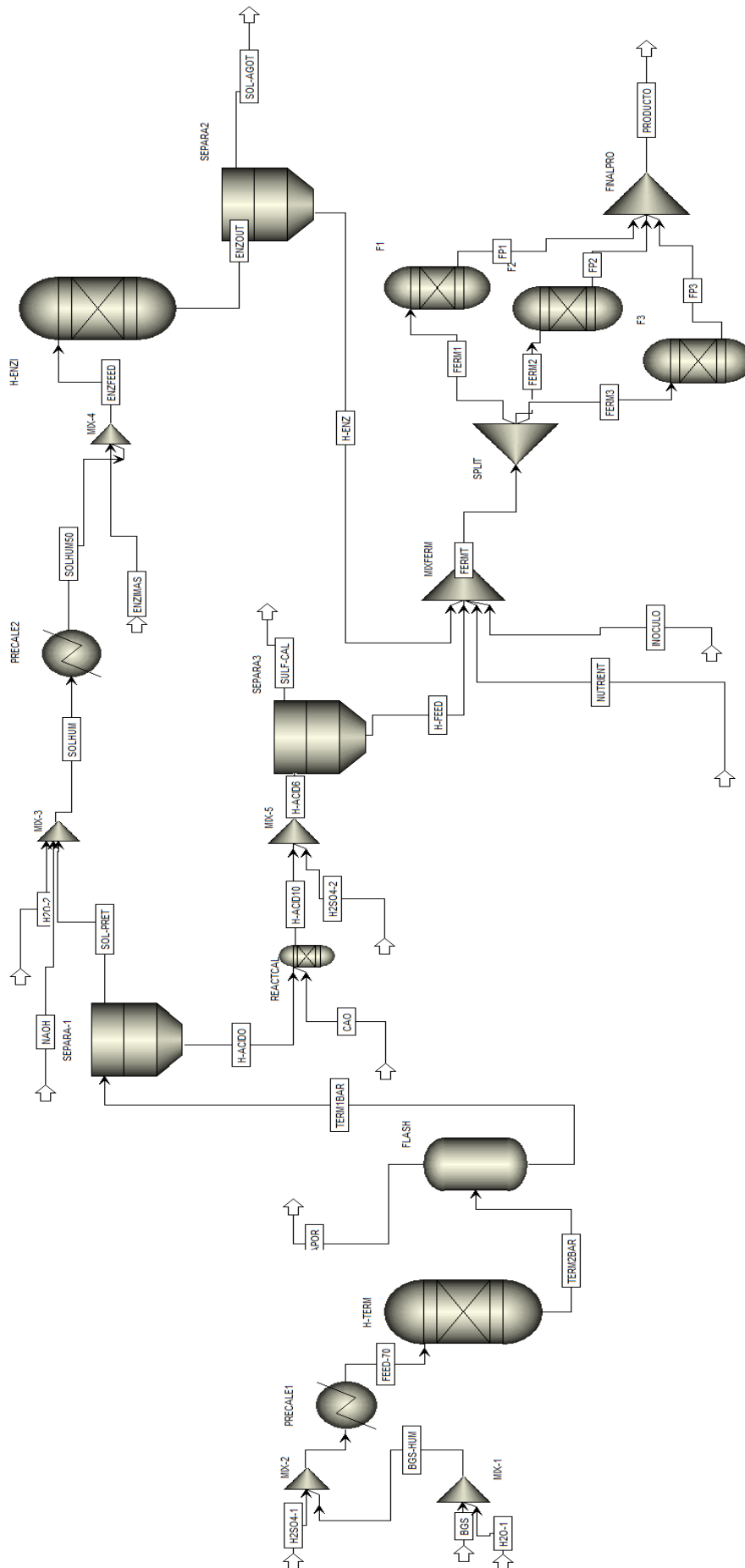


Figura 4.9 Diagrama de proceso implementado en Aspen





CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN



El objetivo de este capítulo es recoger los diferentes resultados obtenidos a través de la simulación del proceso.

5.1 RESULTADOS SIMULACIÓN ASPEN PLUS®

El proceso se puede dividir en varias etapas diferentes, que se van a tratar en los siguientes apartados:

- Pretratamiento térmico en condiciones de pH ácido (pH1)
- Hidrólisis enzimática
- Detoxificación de hidrolizado de pretratamiento mediante la adición de CaO (Overliming)
- Fermentación ABE con *C.beijerinckii*
- Combustión sólido agotado

5.1.1 Pretratamiento térmico con catalizador ácido

La etapa de pretratamiento térmico, como se puede ver en la figura 5.1, comprende desde la mezcla de los componentes iniciales (BSG y agua), el precalentamiento y el tratamiento en reactor de pretratamiento a 121°C, seguido del flash y la posterior centrifugación de la corriente de salida del reactor para dar dos corrientes de salida, el sólido pretratado húmedo y el hidrolizado de pretratamiento.

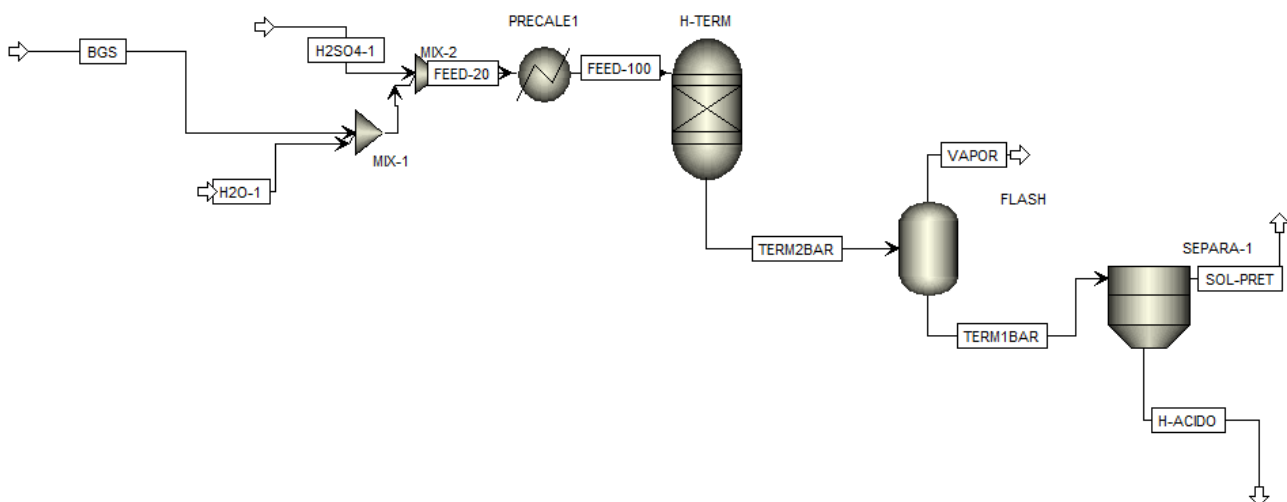


Figura 5.1 Etapa de pretratamiento térmico simulada en Aspen

Como se ha explicado en el apartado anterior, la cantidad de materia seca es de 2000kg/ día, (83,33 kg MS/h de bagazo) con una humedad del 70% w/w. Al BSG se le añade agua hasta un porcentaje de materia seca del 15% w/w y se le añade ácido sulfúrico hasta pH 1. En la tabla 5.1 se recoge la

composición de las corrientes de entrada y salida de la hidrólisis ácida. Tomado como referencia los rendimientos observados experimentalmente, la cantidad de glucosa, xilosa y arabinosa liberada en el pretratamiento es de 9,5, 10,8 y 5 kg/h respectivamente.

La cantidad de inhibidores formados es de 2 kg/h de acético, 0,05 kg/h de furfural y 0,06 kg/h de HMF. La recuperación de sólidos es del 46,9%.

Se libera parte de la lignina soluble, de la proteína, de las cenizas y todos los extractivos. El pH a la entrada es de 1 y a la salida se mantiene en torno a 1,5.

	Units	FEED-100	TERM2BAR
Temperature	°C	70	121
Pressure	bar	1,010	2,020
Mass Liquid Fraction		0,851	0,932
Mass Solid Fraction		0,149	0,068
Mass Flows	kg/hr	558,806	558,806
GLUCAN	kg/hr	19,523	10,044
GLUCOSE	kg/hr	0,000	9,479
XYLAN	kg/hr	13,100	2,306
XYLOSE	kg/hr	0,000	10,794
ARABINAN	kg/hr	6,254	1,212
ARABINOS	kg/hr	0,000	5,043
AIL	kg/hr	11,917	11,256
ASL	kg/hr	4,141	2,540
LIGNIN	kg/hr	0,000	2,037
PROTEIN	kg/hr	12,762	9,145
ASH	kg/hr	2,958	1,485
ASHSOL	kg/hr	0,000	1,473
EXTRACTI	kg/hr	12,677	0,000
EXTRASOL	kg/hr	0,000	12,677
WATER	kg/hr	472,222	475,122
HMF	kg/hr	0,000	0,063
FURFURAL	kg/hr	0,000	0,057
ACETICO	kg/hr	0,000	2,071

Tabla 5.1 Composición de corrientes a la entrada y a la salida de la hidrólisis térmica

A la salida del reactor de pretratamiento se sitúa un flash para disminuir la presión de 2 a 1 bar, en el cual se desprenden 19,7 kg/h de vapor que está compuesto principalmente por vapor de agua (99,74%) y una pequeña parte de acético (0,25%).

La etapa de centrifugación posterior separa el sólido pretratado del hidrolizado de pretratamiento. Como se puede ver en la tabla 5.2 se ha fijado una retención de humedad del sólido pretratado del 70% w/w, reteniendo a su vez una parte de los azúcares diluidos. Además de todo el glucano, xilano y arabinano, el sólido pretratado húmedo retiene el 17,7% de los azúcares fermentables, la lignina solubilizada, los extractivos, el acético, el furfural y el HMF.

	Units	SOL-PRET	H-ACIDO
Temperature	°C	100,03	100,03
Pressure	bar	1	1
Mass Liquid Fraction		0,7	1
Mass Solid Fraction		0,3	0
Mass Flows	kg/hr	126,629	412,524
GLUCAN	kg/hr	10,044	0,000
GLUCOSE	kg/hr	1,677	7,802
XYLAN	kg/hr	2,306	0,000
XYLOSE	kg/hr	1,909	8,885
ARABINAN	kg/hr	1,212	0,000
ARABINOS	kg/hr	0,892	4,151
AIL	kg/hr	11,256	0,000
ASL	kg/hr	2,540	0,000
LIGNIN	kg/hr	0,360	1,677
PROTEIN	kg/hr	9,145	0,000
ASH	kg/hr	1,485	0,000
ASHSOL	kg/hr	0,261	1,212
EXTRASOL	kg/hr	2,242	10,435
H2SO4	kg/hr	0,000	0,000
WATER	kg/hr	80,567	374,952
HMF	kg/hr	0,011	0,052
FURFURAL	kg/hr	0,010	0,047
ACETICO	kg/hr	0,358	1,664

Tabla 5.2 Composición de las corrientes de salida de la centrifuga (SEPARA-1)

5.1.2 Hidrólisis enzimática

El diagrama representado en Aspen correspondiente a la etapa de hidrólisis enzimática se puede observar en la figura 5.2. El sólido pretratado resultante de la etapa anterior se acondiciona, aumentando el pH hasta 5,3 con NaOH y añadiendo agua hasta una carga de sólidos de 10% w/w, después se enfría de 53°C hasta 50°C y se le agregan enzimas Celluclast 1.5L (0,27g/g MS) y Novozyme 188 (0,04 g/g MS). El tiempo de hidrólisis es de 48h.

Posteriormente se separa el sólido agotado y el hidrolizado enzimático por centrifugación, quedando el sólido con una humedad del 70%.

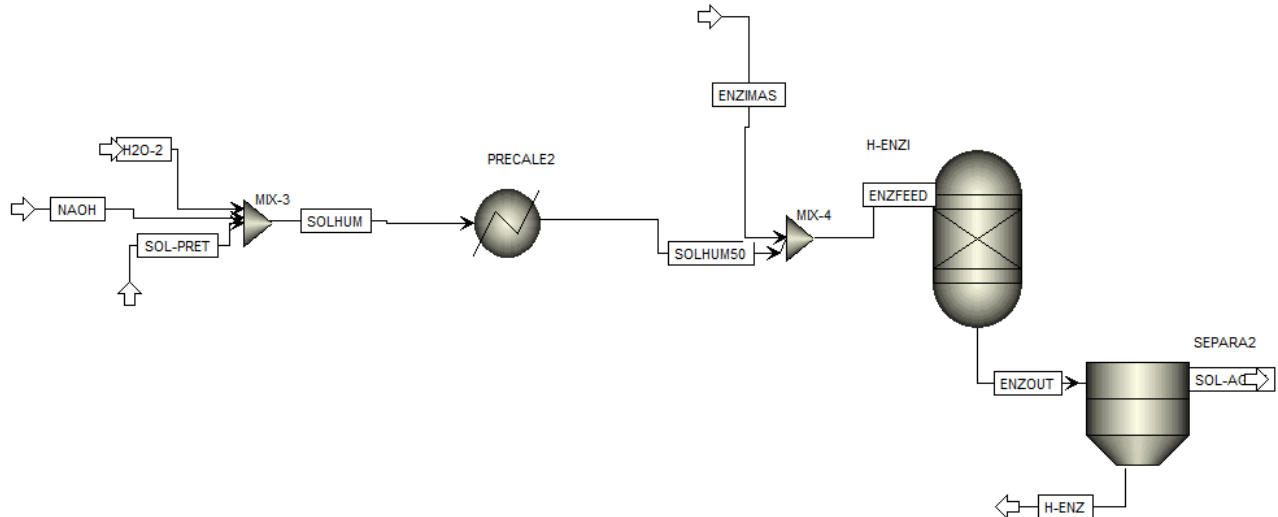


Figura 5.2 Etapa de hidrólisis enzimática simulada en Aspen.

Las composiciones de las corrientes de entrada y salida del reactor se muestran en la tabla 5.3. Tomando como referencia los rendimientos observados experimentalmente, la liberación de azúcares es de 10,8 kg/h de glucosa, 3,5kg/h de xilosa y 1,4 kg/h de arabinosa. La cantidad de inhibidores liberados es de 0,4kg/h de acético, 0,02 kg/h de furfural y 0,02 kg/h de HMF.

Las corrientes de salida de la centrifugación posterior se pueden observar en la tabla 5.4. Se ha fijado una retención de humedad del 70% w/w, por ello se retiene el 17,7% de los azúcares fermentables diluidos. El sólido resultante está compuesto en su mayor parte lignina >50%, que posteriormente se llevará a una caldera donde su combustión proporcionará energía útil.

La cantidad de azúcares fermentables en el hidrolizado centrifugado es de 8,027 kg de glucosa, 2,639 kg/h de xilosa y 1,032 kg/h de arabinosa.



	Units	ENZFEED	ENZOUT
Temperature	°C	49,637	50
Pressure	bar	1	1
Mass Liquid Fraction		0,872	0,901
Mass Solid Fraction		0,127	0,098
Mass Flows	kg/hr	394,173	394,173
GLUCAN	kg/hr	10,141	1,009
GLUCOSE	kg/hr	1,691	10,773
XYLAN	kg/hr	2,328	0,698
XYLOSE	kg/hr	1,926	3,542
ARABINAN	kg/hr	1,223	0,730
ARABINOS	kg/hr	0,899	1,385
AIL	kg/hr	11,365	11,310
ASL	kg/hr	2,565	2,552
LIGNIN	kg/hr	0,363	0,363
PROTEIN	kg/hr	9,234	9,189
ASH	kg/hr	1,499	1,492
ASHSOL	kg/hr	0,262	0,262
EXTRASOL	kg/hr	2,262	2,259
WATER	kg/hr	334,699	335,376
GLUDASA	kg/hr	1,519	1,519
CELULASA	kg/hr	10,256	10,256
HMF	kg/hr	0,011	0,0193
FURFURAL	kg/hr	0,010	0,020
ACETICO	kg/hr	1,00E-08	0,400

Tabla 5.3 Composiciones de las corrientes de entrada y salida de la etapa de hidrólisis enzimática.

	Units	SOL-AGOT	H-ENZ
Temperature	°C	50	50
Pressure	bar	1	1
Mass Liquid Fraction		0,699	1
Mass Solid Fraction		0,300	0
Mass Flows	kg/hr	129,391	264,782
GLUCAN	kg/hr	1,009	0
GLUCOSE	kg/hr	2,745	8,027
XYLAN	kg/hr	0,698	0
XYLOSE	kg/hr	0,903	2,639
ARABINAN	kg/hr	0,730	0
ARABINOS	kg/hr	0,353	1,032
AIL	kg/hr	11,310	0
ASL	kg/hr	2,552	0
LIGNIN	kg/hr	0,092	0,270
PROTEIN	kg/hr	9,189	0
ASH	kg/hr	1,492	0
ASHSOL	kg/hr	6,69E-02	0,195
EXTRASOL	kg/hr	0,575	1,683
H2SO4	kg/hr	9,66E-17	2,83E-16
WATER	kg/hr	85,481	249,895
HMF	kg/hr	0,005	0,014
FURFURAL	kg/hr	0,005	0,015
ACETICO	kg/hr	0,102	0,298

Tabla 5.4 Composiciones de las corrientes de salida de la centrifuga (SEPARA-2).

5.1.3 Detoxificación (Overliming)

El proceso de detoxificación implementado en Aspen se puede ver en la figura 5.3. A la corriente de hidrolizado de pretratamiento ácido se le adiciona CaO hasta un pH 10 en un reactor agitado durante 15 min. Posteriormente se adiciona ácido sulfúrico para neutralizar el pH hasta 6 y se centrifuga para eliminar el sulfato de calcio precipitado. El proceso necesita una temperatura alta, suficiente con la temperatura de entrada de la corriente de hidrolizado de pretratamiento (91°C). Las composiciones del sulfato de calcio centrifugado y del hidrolizado detoxificado se recogen en la tabla 5.5 donde se puede observar cómo el sólido, con una retención de humedad del 70% w/w, se lleva una pequeña cantidad de los azúcares fermentables. Los inhibidores de fermentación formados en el pretratamiento son eliminados en esta etapa.

La cantidad de azúcares fermentables en el hidrolizado detoxificado y centrifugado es de 7,584 kg/h de glucosa, 8,64 kg/h de xilosa y 4,04 kg/h de arabinosa.

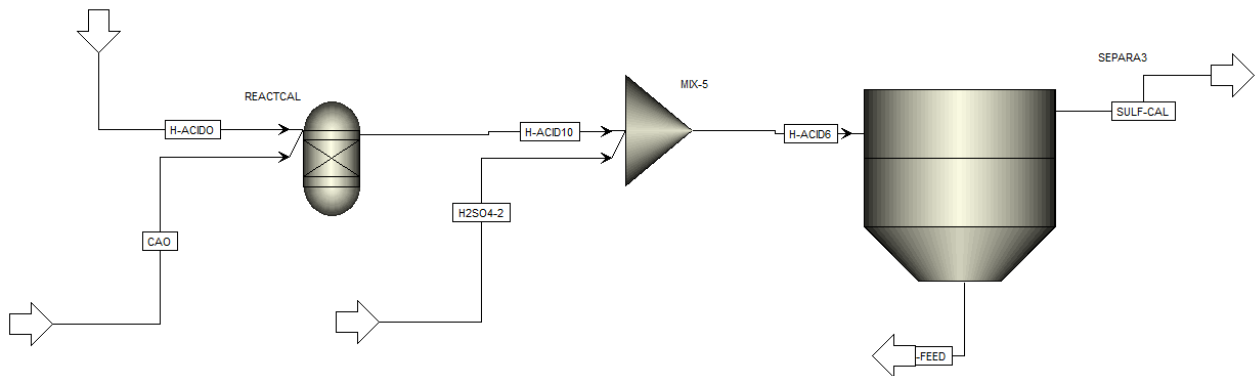


Figura 5.3 Proceso de detoxificación implementado en Aspen

	Units	H-FEED	SULF-CAL
Temperature	°C	91,969	91,969
Pressure	bar	1	1
Mass Liquid Fraction		1	0,7
Mass Solid Fraction		0	0,3
Mass Flows	kg/hr	409,530	22,698
GLUCOSE	kg/hr	7,584	0,294
XYLOSE	kg/hr	8,64	0,335
ARABINOS	kg/hr	4,04	1,57E-01
LIGNIN	kg/hr	1,629	0,063
ASHSOL	kg/hr	1,178	0,045
EXTRASOL	kg/hr	10.144	0,393
WATER	kg/hr	363,329	14,096
HMF	kg/hr	0,000	0,000
FURFURAL	kg/hr	0,000	0,000
SULFCALC	kg/hr	2,98E-05	6,809

Tabla 5.5 Composiciones de salida etapa detoxificación

5.1.4 Etapa de fermentación

La etapa de fermentación simulada en Aspen se puede observar en la figura 5.4, dónde se representan los tres fermentadores en paralelo.

Los hidrolizados resultantes de las etapas anteriores se mezclan para llevar una corriente única en el proceso de fermentación. A su vez se le añaden los nutrientes (macro/micro) necesarios para llevar a cabo la fermentación, con la concentración indicada en la tabla 4.3. La composición del caldo de fermentación se puede observar en la tabla 5.6.

La fermentación se realiza en tres unidades de fermentación en paralelo en vez de una única unidad con el objetivo del uso de reactores de menor tamaño. Dichos reactores necesitan de menor potencia de agitación que un reactor de mayor tamaño y son más fáciles de controlar. Por ello, la corriente de caldo de fermentación “FERMT” se divide en tres flujos iguales que alimentan a cada una de las unidades de fermentación.

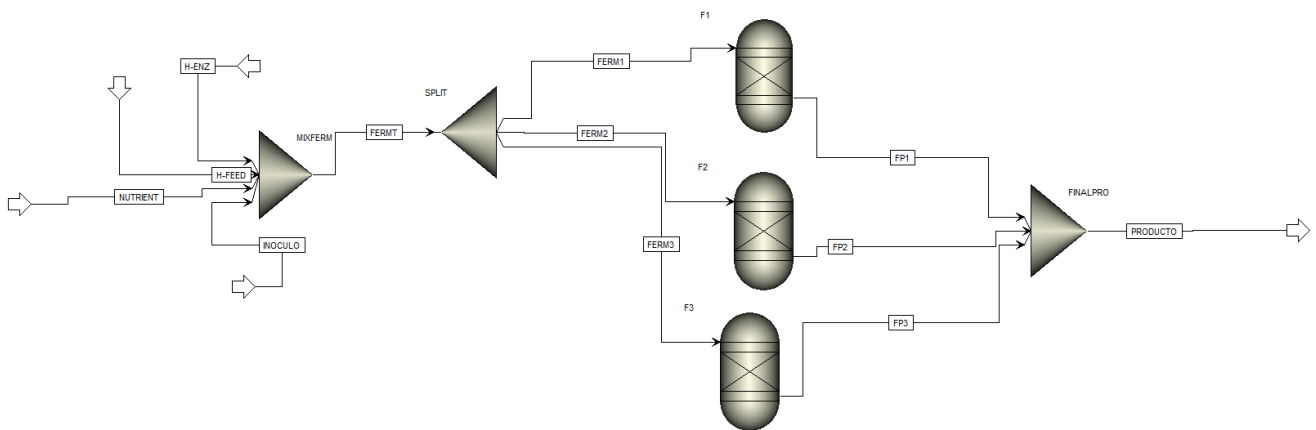


Figura 5.4 Etapa de fermentación implementada en Aspen

Cada una de las tres corrientes que alimentan a cada unidad de fermentación, denominadas “FERM1-2-3” tiene la misma composición, recogida en la tabla 5.6, dónde se puede observar cómo entran a cada fermentador 226,169 kg/h de caldo de fermentación, con una cantidad de azúcares fermentables de 10,671kg/h cada corriente. La composición de la corriente de salida de cada fermentador y la corriente final de productos se recogen en la tabla 5.7. Tomando la selectividades recogidas en las bases de diseño, la producción final es: 4,789 kg/h de butanol, 1,854 kg/h de acético, 1,760 kg/h de acetona y 1,4086 kg/h de butírico.



	Units	FERMT	FERM1-2-3
Temperature	C	36,95	36,95
Pressure	bar	1,00	1,00
Mass Liquid Fraction		1,00	1,00
Mass Solid Fraction		0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	678,507	226,169
GLUCOSE	kg/hr	15,632	5,211
XYLOSE	kg/hr	11,300	3,767
ARABINOS	kg/hr	5,078	1,693
LIGNIN	kg/hr	1,905	0,635
ASHSOL	kg/hr	1,377	0,459
EXTRASOL	kg/hr	11,854	3,951
WATER	kg/hr	614,260	204,753
ZYMO	kg/hr	0,070	0,023
HMF	kg/hr	0,065	0,022
FURFURAL	kg/hr	0,061	0,020
MGS04	kg/hr	0,281	0,094
MNS04	kg/hr	0,011	0,004
NACL	kg/hr	0,007	0,002
KCL	kg/hr	0,042	0,014
FES04	kg/hr	0,035	0,012
K2HPO4	kg/hr	0,351	0,117
KH2PO4	kg/hr	0,351	0,117

Tabla 5.6 Composición del caldo de fermentación

	Units	FP1	PRODUCTO
Temperature	C	35	35
Pressure	bar	1	1
Mass Liquid Fraction		1	1
Mass Flows	kg/hr	226,169	678,507
GLUCOSE	kg/hr	0,047	0,141
XYLOSE	kg/hr	0,376	1,127
ARABINOS	kg/hr	0,235	0,704
LIGNIN	kg/hr	0,635	1,905
ASHSOL	kg/hr	0,459	1,377
EXTRASOL	kg/hr	3,951	11,854
WATER	kg/hr	212,511	637,534
BIOMASS	kg/hr	0,235	0,704
HMF	kg/hr	0,022	0,065
FURFURAL	kg/hr	0,020	0,061
BUTIRIC	kg/hr	0,470	1,409
BUTANOL	kg/hr	1,596	4,789
ACETONE	kg/hr	0,587	1,761
ACETICO	kg/hr	1,285	1,854

Tabla 5.7 Composición de salida de los fermentadores y producto final

5.1.5 Combustión sólido agotado

Para la combustión del sólido agotado, no se ha podido simular con Aspen Plus un quemador o caldera debido a la gran cantidad de compuestos presentes y a la compleja estequiometría de algunas de las reacciones de combustión, recogidas en la figura 5.5. Por ello se ha procedido al cálculo manual de éste. Se han obtenido los valores de entalpía de combustión de los compuestos presentes de la bibliografía (Humbird et al., 2011). La corriente de sólido agotado se puede ver en la tabla 5.4. Además se ha tenido en cuenta la humedad del sólido para realizar los cálculos, además del consumo de O_2 y aire, y la producción de CO_2 y NO_x de las reacciones de combustión.

Los resultados de consumo de aire, producción de CO_2 y NO_x se muestran en la tabla 5.8. El exceso de aire es del 30% para evitar una mala combustión siguiendo la normativa (UNE-EN 15316-4-7:2010). Se puede ver cómo el consumo de aire en el quemador es de 417 kg/h, la producción de CO_2 es de 82kg/h, la producción de vapor de agua es de 23,4 kg/h y la producción de NO_x llega hasta 6,6 kg/h.

REACCIONES	LHV (cal/mol)
GLUCANO + 6O ₂ → 5 H ₂ O + 6 CO ₂	-619511
GLUCOSA + 6O ₂ → 6 H ₂ O + 6 CO ₂	-610039
XILANO + 5O ₂ → 4 H ₂ O + 5CO ₂	-518866
XILOSA + 5 O ₂ → 5 H ₂ O + 5 CO ₂	-509283
ARABINANO + 5O ₂ → 4 H ₂ O + 5CO ₂	-518866
ARABINOSA + 5 O ₂ → 5 H ₂ O + 5 CO ₂	-509283
LIGNINA + 8,5O ₂ → 4 H ₂ O + 8 CO ₂	-874683
PROTEÍNA + 1,2445 O ₂ → 0,785 H ₂ O + 1 CO ₂ + 0,145 N ₂	-122205
HMF + 6O ₂ → 3 H ₂ O + 6 CO ₂	-637521
FURFURAL + 5 O ₂ → 2 H ₂ O + 5 CO ₂	-537716
ACÉTICO + 2O ₂ → 2 H ₂ O + 2CO ₂	-194523

Figura 5.5 Reacciones de combustión en la caldera y su poder calorífico inferior

	Units	AIRE COMBUSTIÓN	GASES COMBUSTIÓN
Temperature	°C	20	825
Pressure	bar	1	1
Mass Flows	kg/hr	417,32	432,03
O ₂	kg/hr	87,64	13,63
N ₂	kg/hr	329,7	329,68
NO _x	kg/hr	0	6,60
CO ₂	kg/hr	0	82,123
H ₂ O	kg/hr	0	23,36

Tabla 5.8 Aire de combustión consumido y gases de combustión producidos en la caldera de biomasa.

5.1.6 Rendimientos globales del proceso

La producción de productos de interés comercial de la planta anual se recoge en la tabla 5.9, siendo:

- Butanol: 38312 kg/año
- Butírico: 11272 kg/año
- Acético: 14832 kg/año
- Acetona: 14088 kg/año

Por otro lado, en la tabla 5.9 también se muestra la producción por tonelada de bagazo de cerveza consumido, siendo:

- Butanol: 57 kg/t_{bsg}
- Butírico: 17 kg/t_{bsg}
- Acético: 22 kg/t_{bsg}
- Acetona: 21 kg/t_{bsg}

El consumo anual de bagazo es de 666,6 t_{bsg}, el consumo de agua es de 4,2 millones de litros, el consumo de enzimas es de 94,2t_{enzimas}, el de microorganismos es de 562 kg y el de nutrientes es de 20,96 kg.

Respecto del consumo por tonelada de BSG, se puede observar:

- Agua: 6370 kg/t_{bsg}
- Enzimas: 141 kg/t_{bsg}
- Microorganismos: 0,8 kg/t_{bsg}
- Nutrientes: 31,4 kg/t_{bsg}

Balance de materia global		
Consumo		
Bagazo de cerveza	kg/año	666666
Agua	kg/año	4247040
Enzimas	kg/año	94160
Microorganismos	kg/año	562
Nutrientes	kg/año	20960
Agua	kg/t _{bsg}	6370
Enzimas	kg/t _{bsg}	141,2
Microorganismos	kg/t _{bsg}	0,8
Nutrientes	kg/t _{bsg}	31,4
Producción		
Butanol	kg/año	38312
Butírico	kg/año	11272
Acético	kg/año	14832
Acetona	kg/año	14088
Butanol	kg/t _{bsg}	57,5
Butírico	kg/t _{bsg}	16,9
Acético	kg/t _{bsg}	22,2
Acetona	kg/t _{bsg}	21,1

Tabla 5.9 Composición corriente de salida del proceso general

5.1.7 Balance energético del proceso

Para comenzar el análisis energético, primero se tiene que diferenciar entre los diferentes equipos que intercambian calor o consumen electricidad en el proceso en:

- Intercambiadores de calor
- Reactores
- Centrífugas
- Caldera biomasa

Intercambiadores de calor:

El listado de intercambiadores de calor usados en el proceso con su correspondiente intercambio de energía y el tipo de servicio auxiliar requerido se recoge en la tabla 5.10. Se puede ver cómo para el precalentador de la etapa de pretratamiento ácido (PRECALE1), el consumo de energía es de 27 kW, utilizando para ello LPS (Low pressure steam a 125°C) para aumentar la temperatura de 20°C a 70°C. El enfriador de la etapa de la hidrólisis enzimática (PRECALE2) tiene un consumo de 1,3 kW, que corresponde a refrigeración, pasando de 53°C a 50°C.

Equipo			
	unidades	PRECALE 1	PRECALE 2
Balance energía	kW	27,28	-1,35
Tª entrada	°C	20	53,5
Tª salida	°C	70	50
Utility usada		LPS 125°C	CW 15-25°C
Consumo Utility	kg/h	44,80	116,49

Tabla 5.10 Balance de energía y consumo servicios auxiliares para los intercambiadores de calor del proceso

Reactores:

El consumo de energía y servicios auxiliares por parte de cada uno de los reactores del proceso se recoge en la tabla 5.11. Para los reactores de fermentación, el software no es capaz de simular los procesos biológicos, por ello el calor intercambiado se ha calculado como:

$$Q_{\text{INTERCAMBIADO}} = Q_{\text{METABÓLICO}} + Q_{\text{AGITACIÓN}}$$

- $Q_{\text{METABÓLICO}} = (n\Delta hc)_{\text{sustrato}} - (n\Delta hc)_{\text{biomasa}} - (n\Delta hc)_{\text{productos}}$

Las entalpías de combustión de los compuestos (Δhc) se han obtenido de la bibliografía (Humbird et al., 2011). La entalpía de la biomasa es -23.2 kJ/g microorganismo.

- $Q_{AGITACIÓN} = V_{reactor} * 0,4 \text{ kW}$

Del cálculo del calor intercambiado en los reactores se obtiene que los reactores de fermentación e hidrólisis enzimática requieren de refrigeración, con consumos de 2,9 kW para la hidrólisis enzimática y 24,9 kW para cada uno de los tres fermentadores. También se puede observar el consumo del agua de refrigeración (CW) de 254kg/h para la hidrólisis enzimática, y 2149kg/h para cada uno de los fermentadores.

Para la etapa de pretratamiento ácido, se requiere de un calentamiento de 70°C a 121°C con MPS (médium pressure steam, a 175°C), con un consumo de 28,7 kW y 50,9 kg/h de MPS.

El consumo eléctrico depende del volumen del reactor con una potencia específica consumida de 0,4kW/m³. Para la hidrólisis térmica el consumo eléctrico es de 0,34 kW, 9kW para la hidrólisis enzimática y 11kW para cada uno de los fermentadores, el reactor de detoxificación tiene una agitación que consume 0,32 kW pero no consume ningún otro servicio auxiliar.

Equipo							
	unidades	H-TERM	H-ENZI	REACTCAL	F1	F2	F3
Balance energía	kW	28,74	-2,951	-	-24,941	-24,941	-24,941
Tª entrada	°C	70	50	90	36,9	36,9	36,9
Tª salida	°C	121	50	90	35	35	35
Utility usada		MPS	CW	-	CW	CW	CW
Consumo Utility	kg/h	50,86	254,35	-	2149,55	2149,55	2149,55
Electricidad	kW	0,34	9,02	0,32	11,33	11,33	11,33

Tabla 5.11 Consumo de energía y servicios auxiliares para los reactores del proceso

Separadores de sólidos/centrifugadoras:

El consumo por parte de los separadores de sólidos es prácticamente similar en las tres centrifugas, fijándose en 15kW de electricidad, debido al empleo del mismo equipo en los tres casos.

Caldera biomasa:

Los parámetros de operación de la caldera son:

- Tª combustión : 825°C
- Energía generada: 122kW
- Consumo biomasa: 129kg/h (húmedo), 38,8 kg/h (MS)

Una parte del calor generado por la combustión de la biomasa se consume en la propia caldera debido a la eliminación de la humedad presente en la biomasa y al calentamiento del aire de combustión de 20 a 825°C.

En la tabla 5.12 se recoge un resumen de los kW totales consumidos en CW, LPS, MPS y electricidad. Así como en la figura 5.6 se representa una comparativa del consumo de servicios auxiliares total y por zonas.

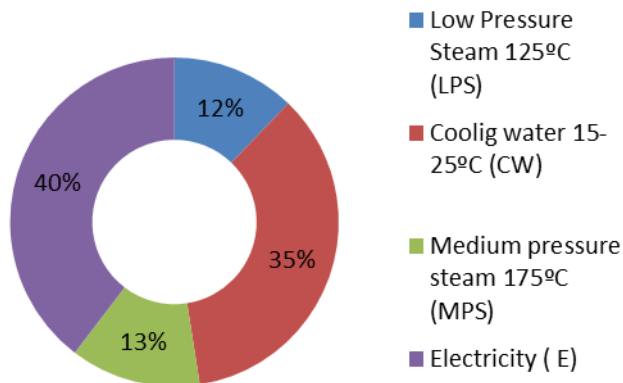
Calentamiento LPS	kW	27,3
Calentamiento MPS	kW	28,7
Enfriamiento CW	kW	79,1
Electricidad	kW	88,7
Caldera biomasa	kW	122,4

Tabla 5.12 Consumo total de servicios auxiliares por el proceso

Se puede observar cómo el 12% de la energía consumida por el proceso pertenece al calentamiento con LPS, el 13% al calentamiento con MPS, el 40% corresponde al consumo de electricidad y el 35% restante corresponde con el consumo de energía a través de agua de refrigeración.

Por otro parte, el 7% de la energía consumida corresponde con la etapa de detoxificación, mientras que el 13% corresponde con la hidrólisis enzimática, el 32% corresponde con la hidrólisis térmica y el 48% restante de la energía consumida corresponde con la sección de fermentación.

Consumo utilities totales



Consumo utilities por zonas

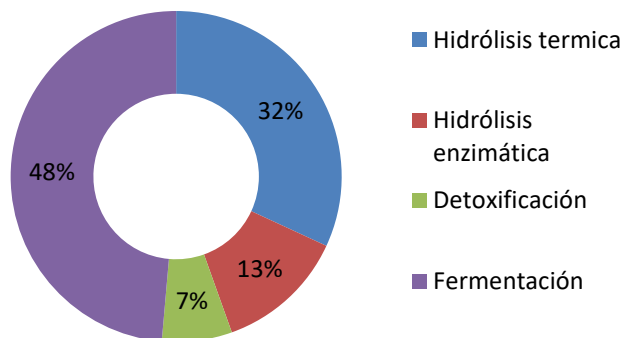


Figura 5.6 Consumo de utilities totales y por zonas del proceso

5.2 ANÁLISIS TECNO-ECONÓMICO DEL PROCESO

En éste apartado se va a realizar un análisis desde el punto de vista tecnológico y económico del proceso, para ello, se va a proceder al diseño de equipos, a una valoración económica del proyecto y a un análisis medioambiental.

5.2.1 Diseño de equipos

Para el diseño de equipos, se debe tener en cuenta los parámetros fundamentales de operación de cada uno de ellos. En la tabla 5.13 se recogen todos los equipos básicos del proceso junto con sus parámetros de operación y diseño.

Los equipos se encuentran separados por tipos:

- Intercambiadores de calor
- Reactores de tanque agitado encamisados con agitación
- Reactores de tanque agitado sin encamisar con agitación
- Flash
- Centrifugadoras
- Caldera/ Quemador

Equipo		
Parámetro de diseño	Unidades	Valor
Intercambiadores de calor		
PRECALE1		
Tipo		Double pipe
Material		CS
Área de contacto	m ²	1,172
Longitud de tubos	m	6,096
Presión de diseño	barg	9,612
Temperatura de diseño	°C	205
Calor intercambiado	kW	27,280
PRECALE2		
Tipo		Double pipe
Material		CS
Área de contacto	m ²	1,04
Longitud de tubos	m	3,05
Presión de diseño	barg	0,027
Temperatura de diseño	°C	125
Calor intercambiado	kW	1,352
FLASH		
Tipo		Vertical VESSEL
Material		CS
Volumen	m ³	3,4



Diámetro	m	1,3
Altura	m	2,6
Temperatura de diseño	°C	151
Presión de diseño	barg	2,437
Reactores		
H-THERM		
Tipo		Reactor agitado
Material		CS
Volumen	m3	0,845
Diámetro	m	0,81
Altura	m	1,6
Temperatura de diseño	°C	185
Presión de diseño	barg	2,437
Tipo de encamisado		Half-pipe
Potencia de agitación	kW	0,338
H-ENZI		
Tipo		Reactor agitado
Material		CS
Volumen	m3	23
Diámetro	m	2,5
Altura	m	4,9
Temperatura de diseño	°C	125
Presión de diseño	barg	1,03
Tipo de encamisado		Half-pipe
Potencia de agitación	kW	9,209
REACTCAL		
Tipo		Reactor agitado
Material		CS
Volumen	m3	0,425
Diámetro	m	0,6
Altura	m	1,3
Temperatura de diseño	°C	125
Presión de diseño	barg	1,03
Tipo de encamisado		-
Potencia de agitación	kW	0,170
F1 / F2 / F3		
Tipo		Reactor agitado
Material		CS
Volumen	m3	28,3
Diámetro	m	2,6
Altura	m	5,3
Temperatura de diseño	°C	125

Presión de diseño	barg	1,03
Tipo de encamisado		Half-pipe
Potencia de agitación	kW	11,334
Centrifugadoras		
SEAPARA 1-2-3		
Tipo		Scroll conveyer Centrifuge
Material		CS
Diámetro	m	0,45
Potencia de giro	kW	15
Horno/Quemador		
CALDERA		
Tipo		Box furnace
Duty	kW	122

Tabla 5.13 Parámetros de diseño de los equipos de la planta

Consideraciones de dimensionado de equipos:

- 1) **Intercambiadores:** Los intercambiadores de calor que se han escogido son del tipo “Double pipe”, o tubos concéntricos debido a que la corriente que circula a través de ellos contiene sólidos, en otro tipo de intercambiadores se puede tener problemas de sedimentación.
- 2) **Flash:** El flash es un simple recipiente vertical cerrado con una válvula para controlar la presión, la relación altura-diámetro H/D se ha fijado en 2.
- 3) **Reactores:** Los tipos de reactores que se han elegido son del tipo cerrado con encamisado de media tubería con agitación, a excepción del reactor de detoxificación, el cual no intercambia calor, por lo tanto no tiene encamisado. El volumen de los reactores va en función del tiempo de residencia o tiempo de tratamiento, para la hidrólisis térmica el tiempo es de 30 min y el volumen del reactor es de 0,845 m³, para la hidrólisis enzimática el tiempo de tratamiento es de 48h, por tanto, el volumen del reactor es de 23 m³.
Para los tres fermentadores, el tiempo de fermentación es de 96h, por lo tanto el volumen será de 28 m³.
Para todos los reactores, la relación altura-diámetro H/D se ha fijado en 2.
- 4) **Centrífugas:** El tipo de centrifugadoras son “Scroll conveyer centrifuge”, o centrifugadoras de tornillo de desplazamiento, donde la corriente circula a través de un tornillo-sinfín que gira a una velocidad elevada, donde el líquido se filtra por las paredes y el sólido se descarga al final del sinfín.
- 5) **Caldera/Quemador:** La caldera es del tipo caja, con una cantidad generada de energía de 122kW

Todos los materiales de fabricación de los equipos son de “CS” o acero al carbono estándar, debido a que no se requiere de ninguna medida especial en torno a la elección del material, los procesos biológicos operan en condiciones suaves.

5.2.2 Análisis económico del proyecto

Para realizar un análisis económico del proyecto, y determinar su rentabilidad, primero se debe cuantificar el valor de las corrientes de producto, agua consumida y todos los reactivos utilizados, así como una evaluación de todos los costes de operación e inmovilizado.

En la tabla 5.14 se recogen el coste de las materias primas y otros reactivos del proceso (enzimas, H₂SO₄, sosa, nutrientes, microorganismos y agua). El índice de precios es el recogido en la base de datos del NREL (Humbird et al., 2011). Se ha asumido que el bagazo de cerveza, tiene un coste de 25€ por tonelada.

Se puede ver cómo el coste anual de los componentes utilizados asciende a 82560 €. Un 25% del coste corresponde al coste de las enzimas, un 21,8% al coste de los nutrientes de fermentación, otro 20,6% al coste del óxido de calcio, un 20,2% al coste del BSG, un 11% al coste del ácido sulfúrico, el coste de la sosa y el agua es de un 0,3% y 0,9%, respectivamente.

Coste materiales usados				
Componentes	Coste unitario €/kg	Consumo kg/h	Coste €/h	Coste €/año
Ácido sulfúrico	0,095	12,001	1,14	9120
NaOH	0,027	1,434	0,038	304
Enzimas	0,219	11,777	2,579	20632
Agua	0,00019	530,884	0,101	808
Nutrientes	0,859	2,624	2,254	18032
CaO	0,177	12,009	2,125	17000
BSG	0,025	83,333	2,083	16664
Total			10,32	82560

Tabla 5.14 Coste de los elementos utilizados por el proceso (8000 h/año)

En la tabla 5.15 se recoge el precio de los productos generados en la planta así como la producción anual. Los compuestos con interés comercial son el butanol y la acetona, para la separación del acético y del butírico se requiere de proceso costoso que no hace rentable la separación y venta de éstos. El beneficio anual de la venta de los productos asciende a 93600€ anuales. Un 73% corresponde a la venta del butanol, y un 27% a la acetona.

Componentes	Coste unitario €/kg	Producción kg/h	Producción €/h	Producción €/año
Butanol	1,8	4,77	8,6	68800
Acetona	1,78	1,75	3,1	24800
Total			45,25	93600

Tabla 5.15 Tabla de precios de los productos obtenido en la planta de tratamiento (8000h/año)

A continuación, en la tabla 5.16 se recogen el coste de los servicios auxiliares o “Utilities”, se puede observar cómo el 80,6% del coste total de los servicios auxiliares pertenece al coste de la electricidad, debido a un precio más elevado. El coste total de servicios auxiliares asciende a 76734€ anuales.

Consumo utilities		
Low Pressure Steam 125°C (LPS)	kg/h	6,45
Medium Pressure Steam (MPS)	kg/h	50,86
Electricity (E)	kW	88,7
Coolig water 15-25°C (CW)	kg/h	7 785
Precio utility		
Low Pressure Steam 125°C (LPS)	€/ kg _{vapor}	0,028
Medium Pressure Steam (MPS)	€/ kg _{vapor}	0,031
Electricity (E)	€/kWh	0,087
Coolig water 15-25°C (CW)	€/kg _{cw}	1,21E-5
Precio utility		
Low Pressure Steam 125°C (LPS)	€/año	1492
Medium Pressure Steam (MPS)	€/año	12613
Electricity (E)	€/año	61875
Coolig water 15-25°C (CW)	€/año	754
Total	€/año	76734

5.16 Coste utilities utilizados por el proceso (8000h/año)

El coste de los equipos utilizados por el proceso se recoge en la tabla 5.17. Se puede observar dos tipos de coste, por un lado el coste unitario del equipo, y por otro, el coste de instalación, que variará dependiendo del peso del equipo o la complejidad de la instalación necesaria. Un 43,29% del coste de instalación pertenece al coste de la unidad de fermentación, el 18,74% del coste total de instalación pertenece a la unidad de pretratamiento térmico, el 20,42% corresponde con el coste de instalación de la unidad de hidrólisis enzimática, y un 12,46% pertenece a la unidad de detoxificación y un 5,08% pertenece al coste de la caldera. El coste total de los equipos es de 1.273.940€ y el coste total de los equipos instalados es de 2.776.158€.

NOMBRE DEL EQUIPO	Equipment Cost [EUR]	% Coste Equipos	Installed Cost [EUR]	% Coste instalación
FLASH-flash vessel	19400	1,52	119700	4,31
F1	198300	15,57	400700	14,43
H-TERM	41700	3,27	193000	6,95
H-ENZI	178900	14,04	361200	13,01
F3	198300	15,57	400700	14,43
REACTCAL	27400	2,15	176400	6,35
F2	198300	15,57	400700	14,43
SEPARA2	115000	9,03	169500	6,11
PRECALE1	2920	0,23	38000	1,37
PRECALE2	2820	0,22	36200	1,30
SEPARA-1	115000	9,03	169500	6,11
SEPARA3	115000	9,03	169500	6,11
caldera	60900	4,78	141058	5,08
Total	1273940	100	2776158	100

Tabla 5.17 Coste unitario y de instalación de los equipos utilizados en el proceso.

En la tabla 5.18 se recogen los costes generales de la instalación, el coste de capital total de la instalación es de 7,2 M€, con un coste de equipos de 1,2M€, un coste de montaje de los equipos de 2,7 M€, el coste de la realización del proyecto y la ingeniería básica corresponde a 2,5 M€, el coste de operación anual es de 1,8 M€, el coste de la materia prima es de 82560€ anuales, los beneficios por la venta de los productos ascienden a 93600€ anuales, el coste de mantenimiento y mano de obra operativa es de 858 800€ anuales y el coste de las utilities asciende a 76734€ anuales.

Total Capital Cost [EUR]	7,2 M€
Total Operating Cost [EUR/Year]	1,8 M€
Total Raw Materials Cost [EUR/Year]	82560
Total Product Sales [EUR/Year]	93600
Total Operating Labor and Maintenance Cost [EUR/Year]	858800
Total Utilities Cost [EUR/Year]	76734
Project and Basic Engineering Cost	2,5 M€
Equipment Cost [EUR]	1,2 M€
Total Installed Cost [EUR]	2,7 M€

Tabla 5.18 Resumen de costes de la instalación

El porcentaje de costes del proyecto se puede observar en la figura 5.7, donde el coste de los equipos sumado a su instalación corresponde con un 38,64% del coste total de capital del proyecto. El porcentaje de la realización del proyecto y la ingeniería básica del mismo corresponde a un 34,54% y el coste de operación del primer año corresponde con un 25,10%. El coste de adquisición de materias primas corresponde con un 1,15%.

Relación de costes

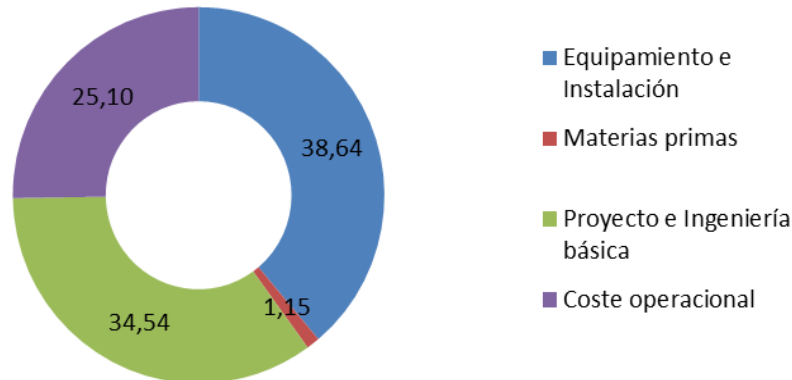


Figura 5.7 Relación de costes del proyecto

Se puede observar cómo el coste de operación y de los equipos es bastante elevado, llegando al 63% entre los dos.

Para analizar a fondo los costes reales de todo el proceso en su totalidad, hay que sumar a los costes de la planta los costes de la etapa de separación posterior. Normalmente, el porcentaje de los costes de la etapa de separación respecto al de la totalidad de la planta supone un 68% de los costes capitales y un 52% de los costes de operación. El coste capital de una planta completa se estima en 22,5 M€ y el coste de operación de una planta completa se estima en 3,75 M€ anuales.

Debido a la variación de precio de venta que pueden sufrir los productos y al aumento de la eficacia de producción de butanol y acetona por el uso de otro tipo de microorganismo, se ha realizado un análisis de sensibilidad recogido en la figura 5.8. Con una eficacia del 200% de producción (Doble de productos con la misma cantidad de BSG), se ha analizado la rentabilidad de la planta en función de un aumento de precio de venta de los productos. A partir de un aumento de precio de venta de los productos del 135%, la planta empezaría a dar beneficios.

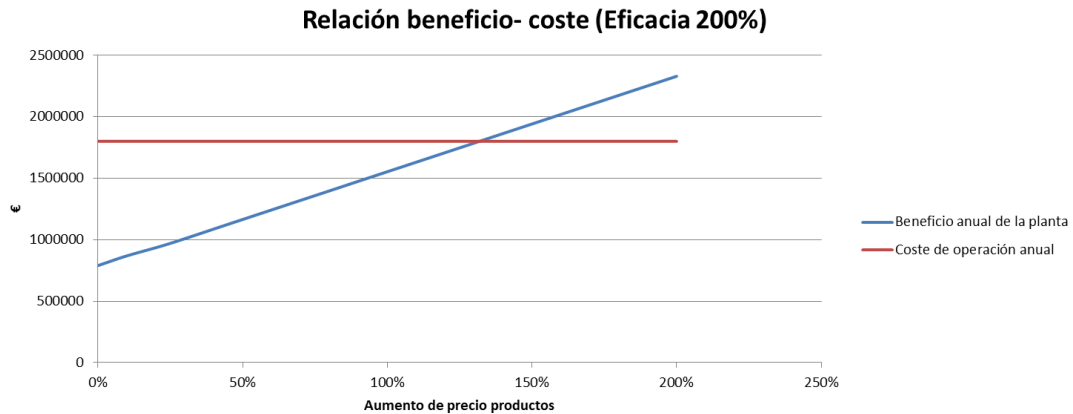


Figura 5.8 Relación beneficio-coste de la planta en función del aumento de precio de venta productos, con un rendimiento del 200%.

5.2.3 Análisis medio ambiental

El objetivo de este apartado, es por un lado, analizar el impacto de los posibles efluentes (líquidos, sólidos y gaseosos) generados del proceso y por otro lado una valoración de emisiones de CO₂, ya sean directas (fermentación y combustión biomasa) o indirectas generadas en la producción de utilities.

Para un análisis de los efluentes, se puede observar las corrientes de salida del proceso:

- Vapor del flash
- Corriente de salida de la centrifugadora de la etapa de detoxificación
- Corriente del producto final
- Gases de salida de la caldera

Los datos de la corriente de salida del vapor del flash se pueden observar en la tabla 5.19, cuyo valor es de 19,48 kg/h compuestos principalmente por vapor de agua (99,7%) a 100°C, con una pequeña cantidad de acético, pero suficiente para valorar su tratamiento, debido a su peligrosidad, el ácido acético es irritante para las mucosas en estado de vapor y es inflamable a temperaturas moderadas.

	Units	VAPOR
Temperature	C	100
Pressure	bar	1
Mass Flows	kg/hr	19,480
WATER	kg/hr	19,430
ACETICO	kg/hr	0,050
Volume Flow	cum/hr	33,253

Tabla 5.19 Corriente de salida de vapor de la etapa de flash

La corriente de salida de la centrifugadora de la etapa de detoxificación se puede observar en la tabla 5.5 con el nombre de SULF-CAL, compuesta por sulfato de calcio húmedo, conocido comúnmente como yeso, el cual no presenta ningún peligro para la salud, sólo presenta una irritación débil por inhalación prolongada, por lo tanto, se puede gestionar como residuo no peligroso sin ninguna medida especial en contenedores o recipientes cerrados.

La composición de la corriente a la salida de la planta se puede observar en la tabla 5.20. Se debe tener en cuenta los posibles efluentes generados en la etapa de separación posterior necesaria para el aislamiento de los componentes puros. Una vez retirados los componentes de interés comercial (Butanol y acetona), la corriente residual estará compuesta por agua, azúcares fermentables, lignina soluble, cenizas, extractivos, acético, butírico y biomasa. Para el tratamiento de éste efluente se ha planteado un tratamiento biológico anaerobio para la producción de biogás. Para la producción de biogás es necesario conocer los kg DQO_{eliminada}. La DQO_{eliminada} es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica presente en el efluente.

En el efluente, los compuestos que se pueden degradar son los azúcares fermentables (Glucosa, xilosa y arabinosa), con una concentración de 3100 mg DQO/l, suficiente llevar a cabo el proceso. Siguiendo la estequiometría de oxidación mostrada en la figura 5.5, la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica es de 19,33 kg/h. Como el rendimiento de la eliminación anaerobia es del 90%, la cantidad de DQO_{eliminada} es de 17,4 kg/h.

La cantidad de biogás generado es de 0,35 Nm³ CH₄/ kg DQO_{eliminada}. En el tratamiento del efluente se podrían generar 6,1 Nm³ CH₄/h ó 4,1 kg/h. Con un precio de 0,55€/m³, se pueden generar con el tratamiento del efluente unos ingresos potenciales de 26840€/año.

	Units	PRODUCTO
Mass Flows	kg/hr	678,51
GLUCOSE	kg/hr	0,14
XYLOSE	kg/hr	1,13
ARABINOS	kg/hr	0,70
LIGNIN	kg/hr	1,91
ASHSOL	kg/hr	1,38
EXTRASOL	kg/hr	11,85
WATER	kg/hr	637,53
BIOMASS	kg/hr	0,70
HMF	kg/hr	0,07
FURFURAL	kg/hr	0,06
BUTIRIC	kg/hr	1,41
BUTANOL	kg/hr	4,79
ACETONE	kg/hr	1,76
ACETICO	kg/hr	1,85

Tabla 5.20 Composición corriente de salida de la planta

La composición de los gases de salida de la caldera se muestra en la tabla 5.8. Se generan 6,34 kg/h de NO_x. Los NO_x, son muy tóxicos y fuertemente irritantes, siendo unos de los gases responsables de la lluvia ácida y responsables del smog fotoquímico.

La generación de CO₂ tiene por una parte, la generación directa a través de la fermentación anaerobia y la combustión. Teniendo en cuenta la generación de 2 moléculas de CO₂ por cada molécula de glucosa y la generación de 5 moléculas de CO₂ por cada 3 moléculas de xilosa o arabinosa, obtenemos una corriente conjunta de los 3 fermentadores de 14,65 kg/h de CO₂ generado en la fermentación anaerobia.

La corriente de salida de CO₂ procedente de la combustión del sólido agotado se recoge en la tabla 5.8 llegando a 82,12 kg/h.

Los valores de equivalencia de generación de CO₂ referente a las utilities se recogen en la tabla 5.21. Se puede observar cómo la electricidad tiene una mayor huella de carbono que las demás utilities, seguido por el MPS (Medium Pressure Steam), después por el LPS (Low Pressure Steam) y el agua de refrigeración (CW), debido a que la electricidad necesita de mayor cantidad de energía primaria necesaria para su generación. Así la producción indirecta de CO₂ a través del consumo de utilities es de 6,46 kg CO₂/h debido al uso de LPS, 6,8 kg CO₂/h debido al MPS, 16,26 kg CO₂/h debido al CW y 30,82 kg CO₂/h debido al uso de electricidad.

		LPS	CW	MPS	Electricity
Consumo	kW	27,28	79,1	28,74	88,71
Equivalencia	kg CO ₂ /kJ	6,58E-05	5,71233E-05	6,58E-05	9,6519E-05
Ratio emisión CO ₂	kg CO ₂ /h	6,46	16,26	6,80	30,82

Tabla 5.21 Huella de carbono de las diferentes utilities o servicios auxiliares

Se puede deducir que de la producción total de CO₂, el 9,3% es generado directamente en los fermentadores, el 52,3% procede de la combustión del sólido agotado, el 4,1% corresponde con el uso de LPS, el 4,3% corresponde con el uso de MPS, el 10,3% procede del uso de CW, y el 19,6% corresponde con el uso de electricidad del proceso.

La generación total de CO₂ del proceso es de 157,11 kg CO₂/h que en términos anuales es de 1256 t_{CO2}/año equivalente a la emisión anual media de 116 automóviles de gasolina.





CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES



En este trabajo se ha diseñado y simulado con ASPEN PLUS® una instalación para el procesado de 2000kg BSG/d, (83,3 kg MS/h), que permite la producción de 4,8 kg/h de butanol y otros compuestos de interés industrial a partir de bagazo de cerveza, subproducto de naturaleza lignocelulósica obtenido en el proceso de fabricación de cerveza.

El proceso de transformación propuesto, compuesto por las etapas de pretratamiento ácido, hidrólisis enzimática, detoxificación y fermentación alcohólica tipo ABE mediante *C. beijerinckii* ha resultado ser adecuado para la obtención de biobutanol y otros compuestos de interés comercial (acetona) a partir de bagazo de cerveza. Al mismo tiempo se ha logrado un aprovechamiento integral del bagazo de cerveza mediante la valoración energética del residuo sólido resultante del proceso de transformación a biobutanol.

De cada una de las etapas del proceso, se puede señalar:

- El **proceso de pretratamiento ácido** permite obtener de manera eficiente azúcares fermentables (glucosa, xilosa y arabinosa) a pH1, con una carga de sólidos del 15%, a 121°C y 30 min de pretratamiento. De la estructura lignocelulósica, se convierte el 48% del glucano en glucosa, el 82% del xilano en xilosa y el 80% del arabinano en arabinosa, liberándose 9,5 kg/h de glucosa, 10,8 kg/h de xilosa y 5 kg/h de arabinosa a partir de 83,3 kg/h de MS. El proceso de hidrólisis térmica ofrece una producción de 339,8 kg azúcares fermentables/ t_{BSG}.
- En la etapa de **hidrólisis enzimática** se convierte el 90% de glucano en glucosa, el 70% del xilano en xilosa y el 40% del arabinano en arabinosa, produciéndose 9 kg/h de glucosa, 1,6 kg/h de xilosa y 0,5 kg/h de arabinosa a partir de 83,3 kg/h de MS.
El proceso de hidrólisis enzimática ofrece una producción de azúcares fermentables de 134,2 kg azúcares/ t_{BSG}.
- El **conjunto de pretratamiento ácido e hidrólisis enzimática** ofrece una producción de 474 kg de azúcares/ t_{BSG}, con una eficacia del 98% de la liberación de azúcares. Por lo tanto, el proceso de obtención de azúcares fermentables mediante hidrólisis ácida a partir de bagazo de cerveza es un proceso adecuado para su uso en obtención de fuentes de carbono a partir de materiales lignocelulósicos empleados como sustratos de fermentación.
- La **etapa de fermentación** produce 4,8 kg butanol/h y 1,8 kg acetona/h a partir de 83,3 kg/h de MS.
La producción de butanol es de 57,5kg/ t_{bsg}, y la de acetona es de 21,1 kg/t_{BSG}.

La producción de otros productos de interés comercial del proceso es elevada, dotando al proceso de mayor eficiencia y rendimiento.

Se debe tener en cuenta unas pérdidas del 12,3% de azúcares fermentables producidas en las centrífugas, debido a la retención de hidrolizado en el sólido centrifugado y unas pérdidas de un 5% de los azúcares fermentables que no se convierten en la fermentación. Una forma de mejorar el proceso sería el incremento de la eficacia en los centrifugadores, ya sea con la implementación de otro tipo de tecnología o equipo para la separación. Por otro lado se podría mejorar el proceso aumentando la eficacia de fermentación con el uso de microorganismos modificados genéticamente con el objetivo de alcanzar mayores concentraciones de fermentación. El aumento de la concentración de sólido pretratado en la hidrólisis enzimática también contribuiría a alcanzar mayores concentraciones de azúcares fermentables en la fermentación y, por lo tanto, mayores rendimientos.

En cuanto a consumos de servicios generales del proceso, cabe destacar:

- El consumo de agua del proceso es de $6,4 \text{ kg}_{\text{agua}}/\text{kgMS}$, siendo bastante elevado. Puede ser interesante el uso de un sistema de depuración y recirculación de agua para evitar por una parte su consumo, y por otra la generación de efluentes.
- El consumo energético total del proceso es de 223,8 kW, usando como servicios auxiliares low pressure steam (LPS), cooling water (CW), electricidad (E) y medium pressure steam (MPS).

En cuanto a la generación de corrientes residuales, cabe destacar:

– **Corrientes líquidas:**

La producción de efluentes líquidos tiene lugar en la etapa de recuperación posterior a la etapa de fermentación, donde se separan los compuestos de interés comercial. A dicha corriente de aguas residuales se le puede aplicar un tratamiento biológico anaerobio, produciendo biogás. La cantidad de aguas residuales generadas es de $637 \text{ kg}_{\text{agua residuales}}/\text{h}$.

En el tratamiento biológico anaerobio se pueden producir $4,1 \text{ kg/h}$ de biogás a partir de estas corrientes residuales.

– **Corrientes gaseosas**

La producción de CO₂ ya sea directa (caldera y fermentación) o indirectamente (a través de las utilities) del proceso es de 157 kg_{CO2}/h, generando 1884kg_{CO2}/ t_{BSG}.

El proceso de combustión de BSG agotado emite 6,3 kg/h de NO_x, es decir 75,6 kg_{NOX}/t_{BSG}.

– **Residuos sólidos**

La generación de subproductos sólidos es de 22,7kg/h de sulfato de calcio húmedo al 70% resultante de la etapa de detoxificación, produciendo 272,2 kg sulfato/t_{BSG}, y 10,7 kg/h de cenizas producidas en la combustión del quemador, resultando en 128 kg_{cenizas}/t_{BSG}.

– **Producción de energía en la caldera:**

La producción de energía en la caldera es de 122,4 kW, produciendo 5,3 MJ/kg_{BSG} ó 92 MJ/ kg butanol. Dicha energía se puede aprovechar para la producción de servicios auxiliares (MPS o LPS) o incluso a la generación de electricidad a través de cogeneración, puesto que la energía se produce a un nivel muy alto (825°C).

Balance económico

El coste capital de la planta es de 7,5M €. 1,2 M€ corresponden al coste de los equipos y 1,5M€ a la instalación de los mismos. El coste de los servicios auxiliares es de 0,76 M€/año y el coste total de operación de la planta es de 1,8 M€/año. El coste de las materias primas es de 0,08M€/año. Los beneficios por la venta de biobutanol y acetona es de 0,094 M€/año.

Se estima que la etapa de separación posterior tiene un coste capital de 15 M€ y un coste de operación de 3,8 M€.

A partir de los resultados del TFG se puede concluir que se presentan diferentes aspectos a mejorar. Por una parte el consumo energético es bastante alto, en la simulación no se ha tenido en cuenta la integración energética del proceso que puede reducir en una parte los costes y añadir rentabilidad al proceso. Por otra parte, el consumo de agua es bastante elevado, una posible solución sería implantar alternativas de recirculación de agua.

Éste estudio se presenta como un punto de partida para la implementación de otras tecnologías que consigan mejorar la producción de biobutanol, como el uso de otro tipo de microorganismos o su modificación genética para aumentar el rendimiento de los mismos un 50% o incluso un 100%.



El precio de venta de los productos, al ser un combustible, en un futuro tendrá tendencia a subir, haciendo que el proceso pueda alcanzar mayor rentabilidad.

Con el aumento de la capacidad de la planta, se puede reducir también los costes de producción por tonelada de bagazo tratado.

Se puede valorar el uso de otro tipo de pretratamiento para la reducción del consumo energético o el uso de otra tecnología de separación de sólidos que consuma menos electricidad. Hay una gran cantidad de alternativas que pueden ser interesantes, con la ventaja de que el software de simulación nos permite comparar escenarios diferentes de futuros trabajos.

Como conclusión final se puede deducir que el proceso es eficiente en lo que producción de compuestos de interés comercial se refiere. Sin embargo, el bajo precio de venta actual de los productos hace difícil que el proceso pueda competir con la industria petroquímica en la producción de combustibles.



Bibliografía

- Agencia Provincial de la Energía. (2013). Biorrefinerías, una oportunidad de negocio para las zonas rurales y las industrias. *Guía de actuación en las regiones participantes en el Proyecto BIOREF*, 3-35.
- Basso, D., Patuzzi, F., CAtello, D., Baratieri, M., Rada, E. C., Weiss-Hortala, E., y otros. (2015). Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. *Waste Management*, 47, 114-121.
- Brennan, C. S., & Clearly, L. J. (2005). The potential use of (1/3, 1/4)-b-D-glucans as functional food ingredients. *Journal of Cereal Science*, 42, 1-13.
- Broeren, M. (2013). Production of Bio-methanol . *Technology Brief IEA-ETSAP*, 1-24.
- Cerveceros de España. *Informe socioeconómico del sector de la cerveza en España* . Consultado el 10 de Diciembre de 2016, de <http://www.cerveceros.org/>
- Damien, A. (2010). *LA BIOMASA, Fundamentos, Tecnologías y Aplicaciones*. Madrid: AMV EDICIONES .
- Davies, E. T., & Hewitt, J. *BUTANEXT Next Generation BioButanol*. Consultado el 6 de Diciembre de 2016, de <http://butanext.eu/>
- Demirbas, M. F. (2009). Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, 86, S151-S161.
- Dibyajyoti , H., & Dwaipayana, S. (2016). A review on the production of fermentable sugars from lignocellulosic biomass through conventional and enzymatic route—a comparison. *International Journal of Green Energy*, 13, 1232-1253.
- Dürre, P. (2007). Biobutanol: An attractive biofuel. *Biotechnology Journal*, 2, 1525-1534.
- European Biofuels Technology Platform*. Consultado el 7 de Diciembre de 2016, de -Accelerating deployment of advanced biofuels in Europe: <http://www.biofuelstp.eu/index.html>
- Ezeonu, F. C., & Osaka, A. C. (1996). Process kinetics and digestion efficiency of anaerobic batch fermentation of brewer's spent grains (BSG). *Process Biochem*, 31, 7-12.
- Galbe, M., Sassner, P., Wingren, A., & Zacchi, G. (2007). Process Engineering Economics of Bioethanol Production. *Adv Biochem Engin/Biotechnol*, 108, 303-327.
- H.Zabed, J.N. Sahu, A.N. Boyce, & C. Faruq. (2016). Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass :An overview on feedstocks and



- technological approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 751-774.
- Hong, B., How, B., & Lam, H. (2016). Overview of sustainable biomass supply chain: from concept to modelling. *Clean Techn Environ Policy*, 18, 2173-2194.
- Huige, N. J. (1994). Brewery by-products and effluents. *Handbook of Brewing*, 1, 501-550.
- Humbird, D., Davis, R., Tao, L., Kinchin, C., Hsu, D., & Aden, A. (2011). Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. *Technical Report NREL/TP-5100-47764*, 1-114.
- Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía (IDAE). (2011). *Plan de Energías Renovables 2011-2020*. Madrid .
- International Energy Agency (IEA). *Key World Energy Statistics*. Consultado el 9 de Febrero de 2017, de <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>
- Lee, Y. Y., Prashant, I., & Torget, R. W. (2001). Dilute-Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 65, 93-115.
- Liguori, R., Soccol, C., Porto de Souza, L., Lorenci, A., & Faraco, V. (2015). Second Generation Ethanol Production from Brewers' Spent Grain. *Energies*, 8, 2575-2586.
- Maiti, S., Gallastegui, G., Sarma, S. J., Brar, S. K., Le Bihan, Y., Drogui, P., y otros. (2016). A re-look at the biochemical strategies to enhance butanol production. *Biomass and Bioenergy*, 94, 187-200.
- Meyer-Pittroff, R. (1988). Utilization of spent brewers' grain for energy production. *Brauwelt*, 128, 1156-1158.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. (2015). *Informe Socioeconómico del Sector de la Cerveza en España*. Madrid: Gabinete de Prensa.
- Moser, B. R. (2013). *Bioprocessing technologies in biorefinery for sustainable products of fuels, chemicals and polymers*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Mussatto, S. I. (2014). Brewer's spent grain: a valuable feedstock for industrial applications. *Journal Science Food Agriculture*, 94, 1264-1275.
- Mussatto, S., Dragone , G., & Roberto, I. (2006). Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, 43, 1-14.



- Naik, S., Goud, V., Rout, P., & Dalai, A. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 587-597.
- No, S. Y. (2016). Application of biobutanol in advanced CI engines – A review. *Fuel*, 183, 641-658.
- Pinedo, J. O. *Simulación de Procesos en Ingeniería Química*. Consultado el 20 de Enero de 2017, <http://modeladoysimulacioneniqu.webnode.es/simulacion-en-ee/simulacion-de-procesos-quimicos-usando-aspen-plus/>
- Planelles, M. *Europa limita ahora los biocombustibles por el daño medioambiental*. Consultado el 17 de Enero de 2017, de El PAÍS: http://economia.elpais.com/economia/2016/12/10/actualidad/1481376500_627713.html
- Sauer, M. (2016). Industrial production of acetone and butanol by fermentation—100 years later. *FEMS Microbiology Letters*, 363, 363.
- Sirajunnisa, A. R., & Surendhiran, D. (2016). Algae - Aquintessential and positive resource of Bioethanol production : A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 248-267.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., y otros. (2012). Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. *Laboratory Analytical Procedure (LAP)*, NREL/TP-510-42618.
- Sreekumar, S., Baer, Z., Pazhamalai, A., Gunbas, G., Grippo, A., Blanch, H. W., y otros. (2015). Production of an acetone-butanol-ethanol mixture from *Clostridium acetobutylicum* and its conversion to high-value biofuels. *Nature Protocols*, 10, 528-537.
- Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2008). Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 1621-1651.
- Tejedor, A. *Química Orgánica Industrial*. Consultado el 9 de 11 de 2016, de <http://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-06.php>
- Tigunova, O., Shulga, S., & Blume, Y. (2013). Biobutanol as an Alternative Type of Fuel. *Cytology and Genetics*, 47, 366-382.
- Wilkinson, S., Smart, K., & Cook, D. (2014). Optimisation of alkaline reagent based chemical pre-treatment of Brewers spent grains for bioethanol production. *Industrial Crops and Product*, 62, 219-227.
- Wooley, R., & Putsche, V. (1996). Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Componentes. *NREL/MP-425-20685*, 1-32.
- Xiros, C., Katapodis, P., & Christakopoulos, P. (2011). Factors affecting cellulose and hemicellulose hydrolysis of alkali treated brewers spent



grain by *Fusarium oxysporum* enzyme extract. *Bioresource Technology*, 102, 1688-1696.

- Xiros, C., Moukouli, M., Topakas, E., & Christakopoulos, P. (2009). Factors affecting ferulic acid release from Brewer's spent grain by *Fusarium oxysporum* enzymatic system. *Bioresource Technology*, 100, 5917-5921.
- Xiros, C., Topakas, E., Katapodis, P., & Christakopoulos, P. (2008). Evaluation of *Fusarium oxysporum* as an enzyme factory for the hydrolysis of brewer's spent grain with improved biodegradability for ethanol production. *Industrial crops and products*, 28, 213-224.
- Zadeb, H., Sahu, J. N., Boyce, A. N., & Faruq, C. (2016). Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass :An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 751-774.





ANEXO I





En éste anexo se recogen todas las propiedades introducidas de cada componente, como se pudo ver en el apartado 4.3, con su valor correspondiente. Las propiedades del tipo “Scalar” estarán compuestas de un solo valor, mientras que las propiedades de tipo “T-dependent” estarán compuestas de varios valores correspondientes a la correlación.

Compuesto	Propiedad	Unidades	Valor
Solid			
GLUCAN	MW		162.144
	DHSFRM	J/kmol	-9.76E+08
	VSPOLY	cum/kmol	0.106
			0
			0
			0
			0
			298.15
			1000
	CPSP01	J/kmol-K	-11704
			672.07
			0
			0
			0
		298.15	
XYLAN	MW		132.117
	DHSFRM	J/kmol	-762415657
	VSPOLY	cum/kmol	0.0864
			0
			0
			0
			0
			298.15
			1000
	CPSP01	J/kmol-K	-9529.9
			547.25
			0
			0
			0
		298.15	
ARABINAN	MW		132.117
	DHSFRM	J/kmol	-762415657
	VSPOLY	cum/kmol	0.0864



			0
			0
			0
			0
			298.15
			1000
	CPSP01	J/kmol-K	-9563.3
			394.427
			0
			0
			0
			0
			298.15
PROTEIN	MW		22.8396
	DHSFRM	J/kmol	-73763042.4
	VSPOLY	cum/kmol	0.0152
			0
			0
			0
			0
			298.15
			1000
	CPSP01	J/kmol-K	35533
			0
			0
			0
			0
			0
			298.15
CELULASA	MW		24.0156
	DHSFRM	J/kmol	-73763010.5
	VSPOLY	cum/kmol	0.0152
			0
			0
			0
			0
			298.15
			0
GLUDASA	MW		24.0156
	DHSFRM	J/kmol	-73763010.5
	VSPOLY	cum/kmol	0.0152
			0



			0
			0
			0
			298.15
			0
DENZ	MW		24.0156
	DHSFRM	J/kmol	-73763010.5
	VSPOLY	cum/kmol	0.0152
			0
			0
			0
			0
			298.15
			0
	CPSP01	J/kmol-K	35533
			0
			0
			0
			0
			0
			0
			298.15
ZYMO	MW		24.6264
	DHSFRM	J/kmol	-130500002
	VSPOLY	cum/kmol	0.0164
			0
			0
			0
			0
			298.15
			0
	CPSP01	J/kmol-K	38409
			0
			0
			0
			0
			0
			0
			298.15
BIOMASS	MW		23.238
	DHSFRM	J/kmol	-97133801.9
	VSPOLY	cum/kmol	0.01549
			0
			0



			0
			0
			298.15
			0
	CPSP01	J/kmol-K	35910
			0
			0
			0
			0
			0
			298.15
EXTRACTI	MW		180.158
			-
	DHSFRM	J/kmol	1256900000
	VSPOLY	cum/kmol	0.01549
			0
			0
			0
			0
			298.15
			0
	CPSP01	J/kmol-K	-11704
			672.07
			0
			0
			0
			0
			298.15
AIL	MW		152.15
			-
	DHSFRM	J/kmol	1592660000
	VSPOLY	cum/kmol	0.0817
			0
			0
			0
			0
			298.15
			0
	CPSP01	J/kmol-K	31430
			394.4
			0
			0



			0
			0
			298.15
ASL	MW		152.15
			-
	DHSFRM	J/kmol	1592660000
	VSPOLY	cum/kmol	0.0817
			0
			0
			0
			0
			298.15
			0
	CPSP01	J/kmol-K	31430
			394.4
			0
			0
			0
			0
			298.15
ASH	MW		56.0774
	DHSFRM	J/kmol	-635088718
Conventional			
XYLOSE	MW		150.131
	TC	K	873
	PC	Pa	6.58E+06
	VC	cum/kmol	0.336929
	TB	K	634.957
	OMEGA		1.09358
	DHFORM	J/kmol	-9.06E+08
	RKTZRA		0.29936
	CPLDIP	cal/mol-K	0.474014
			0.79267
			0.00E+00
			0.00E+00
			0.00E+00
			-223.15
			142.75
	CPIG	J/kmol-K	170000
			0
			0
			0



			0
			0
			250
			1000
			0
			0
			0
	DHVLWT	J/kmol	4.19E+06
			298
			0.38
			0
			200
GLUCOSE	MW		180.158
	TC	K	1011.1
	PC	Pa	6.20E+06
	VC	cum/kmol	0.4165
	TB	K	825.4
	OMEGA		2.5674
	DHFORM	J/kmol	-1.26E+09
	DGFORM	J/kmol	-9.09E+08
	RKTZRA		0.35852
	CPLDIP	cal/mol-K	47.9692
			0.172905
			5.47E-05
			-1.48E-07
			-1.99E-09
			-233.15
			66.85
	CPIG	J/kmol-K	207000
			0
			0
			0
			0
			0
			250
			1000
			0
			0
			0
	DHVLWT	J/kmol	502000
			298
			0.38



			0
			200
ARABINOS	MW		150.131
	TC	K	873
	PC	Pa	6.58E+06
	VC	cum/kmol	0.336929
	TB	K	634.957
	OMEGA		1.09358
	DHFORM	J/kmol	-1.04E+09
	RKTZRA		0.29936
	CPLDIP	cal/mol-K	0.474014
			0.79267
			0
			0
			0
			-223.15
			159.5
	CPIG	J/kmol-K	170000
			0
			0
			0
			0
			0
			250
			1000
			0
			0
			0
	DHVLWT	J/kmol	502000
			298
			0.38
			0
			200
LIGNIN	MW		152.15
	TC	K	777
	PC	Pa	4.01E+06
	VC	cum/kmol	0.415
	TB	K	558
	OMEGA		0.757303
	RKTZRA		0.35852
	CPIG	J/kmol-K	207000
			0



			0
			0
			0
			0
			250
			1000
			0
			0
			0
FURFURAL	MW		96.0856
	TC	K	670.15
	PC	Pa	5.66E+06
	VC	cum/kmol	0.252
	TB	K	434.85
	OMEGA		0.367784
	DHFORM	J/kmol	-1.51E+08
	DGFORM	J/kmol	-1.03E+08
	RKTZRA		0.26222
	CPLDIP	cal/mol-K	0.339161
			0.79267
			0
			0
			0
			-223.15
			-36.5
ASHSOL	MW		56.0774
	TC	K	6020
	PC	Pa	5.00E+06
	VC	cum/kmol	0.1
	TB	K	3670
	OMEGA		0
	DHFORM	J/kmol	4.39E+07
	DGFORM	J/kmol	2.14E+07
	CPLDIP	cal/mol-K	11.719
			0.00155017
			-1.35E-07
			0
			0
			326.85
			2900
EXTRASOL	MW		180.16
	TC	K	1011.1



	PC	Pa	6.20E+06
	VC	cum/kmol	0.4165
	TB	K	825.4
	OMEGA		2.5674
	DHFORM	J/kmol	-1.26E+09
	DGFORM	J/kmol	-9.09E+08
	RKTZRA		0.35852
	CPLDIP	cal/mol-K	47.9692
			0.172905
			5.47E-05
			-1.48E-07
			-1.99E-09
			-233.15
			66.85
HMF	MW		126.11
	TC	K	731.012
	PC	Pa	5.24E+06
	VC	cum/kmol	0.3425
	TB	K	532.7
	OMEGA		0.993647
	DHFORM	J/kmol	-3.24E+08
	RKTZRA		0.198178
	CPLDIP	cal/mol-K	34.9778
			0.10586
			-5.97E-05
			0
			0
			-223.15
			32.3
	CPIG	J/kmol-K	-23327.1
			706.431
			-0.611538
			0.00020439
			0
			0
			280
			1100
			36029.2
			20.2733
			1.5
	DHVLWT	J/kmol	19.239
			383.15



	0.38
	0
	273.15