



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS DE PROCESO EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES OXIGENADOS A PARTIR DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Autor: D^a. Patricia Balbás de la Fuente

Tutor: D^a. María Teresa García Cubero

Tutor: D. Gerardo González Benito

Valladolid, julio 2017

RESUMEN

Este trabajo se enmarca en el desarrollo de procesos biológicos para la producción de bioetanol como combustible alternativo a partir de biomasa lignocelulósica, en concreto paja de trigo. Sin embargo, las características estructurales de estos materiales hacen que el proceso para su conversión sea un procedimiento complejo que necesita de diferentes etapas de pretratamiento, hidrólisis y fermentación para la obtención de producto final. De entre estas etapas, el pretratamiento de la biomasa resulta esencial para alterar la compleja red estructural que forman los carbohidratos y la lignina y, en el caso del empleo de enzimas durante la hidrólisis, modificar el área superficial y la porosidad de las fibras facilitando la acción de las mismas.

Centrando el estudio en Castilla y León, se observa que el mayor porcentaje de superficie agrícola se dedica a la plantación de trigo ya que proporciona buenos rendimientos, por lo que se propondrá una alternativa de proceso que aproveche los residuos generados por este tipo de cultivo. Concretamente, la provincia de Burgos es la mayor productora, lo que hace recomendable establecer en esa zona la planta asegurando la velocidad de aprovisionamiento y la reducción de costes de transporte.

El pretratamiento se realizará con ácido sulfúrico diluido al 5% en peso a 83°C durante 6 horas. A continuación, para la hidrólisis enzimática escogemos el cóctel de celulasas producidas por el hongo *Trichoderma resei*, con una relación de 500 µL/g y un tiempo de residencia de 24 horas a 40°C. La fermentación, con levadura *Saccharomyces cerevisiae*, durará 48 horas a la temperatura óptima de crecimiento, 37°C, y finalmente, la corriente obtenida se someterá a una etapa de separación para recuperar el etanol por medio de dos columnas de destilación.

ABSTRACT

This project is part of the development of biological processes for the production of bioethanol as an alternative fuel from lignocellulosic biomass, namely wheat straw. However, the structural characteristics of these materials make the process for their conversion a complex process that requires different stages of pretreatment, hydrolysis and fermentation to obtain the final product. Of these stages, the pretreatment of the biomass is essential to alter the complex structural network that form the carbohydrates and the lignin and, in the case of the use of enzymes during the hydrolysis, to modify the surface area and the porosity of the fibers facilitating the Action of the same.

Focusing the study on Castilla y León, it is observed that the highest percentage of agricultural area is dedicated to the planting of wheat as it provides good yields, so it will propose a process alternative that takes advantage of the waste generated by this type of crop. Specifically, the province of Burgos is the largest producer, which makes it advisable to establish in that area the plant ensuring the speed of procurement and the reduction of transport costs.

The pretreatment will be carried out with sulfuric acid diluted to 5% by weight at 83°C for 6 hours. Next, for the enzymatic hydrolysis we select the cocktail of cellulases produced by the fungus *Trichoderma resei*, with a ratio of 500 µL/g and a residence time of 24 hours at 40°C. The fermentation, with *Saccharomyces cerevisiae* yeast, will last 48 hours at the optimal growth temperature, 37 ° C, and finally, the obtained stream will be subjected to a separation step to recover the ethanol by means of two distillation columns.

AGRADECIMIENTOS

Querría expresar mi reconocimiento y agradecimiento a todas aquellas personas que, gracias a su apoyo y colaboración, han contribuido a la realización de este Trabajo Fin de Máster.

Agradecer a mis padres, Clara y Juan José, todo su esfuerzo, apoyo y confianza durante este tiempo, ya que sin su ayuda no habría llegado hasta el punto en el que hoy me encuentro.

A mis hermanas, María y Berta, que me han ayudado y animado siempre que lo necesitaba, y no solo como hermanas, sino también como amigas.

A Maite, tutora de este proyecto, por su paciencia, tiempo y dedicación durante el desarrollo del trabajo. También agradecer a la Escuela y al Departamento de Ingeniería Química, junto con los profesores y colaboradores, que intervinieron de una u otra manera en mi formación.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Situación energética actual	3
1.1.1. Biocombustibles: bioetanol	4
1.2. Biomasa lignocelulósica	5
1.2.1. Composición de la biomasa lignocelulósica	6
1.2.1.1. Celulosa	6
1.2.1.2. Hemicelulosa	6
1.2.1.3. Lignina	7
1.2.1.4. Compuestos minoritarios	8
1.2.2. Estructura de la pared celular	9
1.3. Producción de bioetanol	10
1.3.1. Pretratamiento	10
1.3.1.1. Pretratamientos mecánicos	11
1.3.1.2. Pretratamientos físico-químicos	11
1.3.1.3. Pretratamientos biológicos	13
1.3.1.4. Compuestos tóxicos generados durante el pretratamiento	16
1.3.2. Hidrólisis enzimática	18
1.3.2.1. Enzimas celulolíticas (celulasas)	18
1.3.2.2. Enzimas hemicelulolíticas (hemicelulasas)	19
1.3.3. Fermentación	19
1.3.3.1. <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	20
1.3.3.2. <i>Pichia stipitis</i>	20
1.3.4. Recuperación y purificación del etanol	20
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	25
CAPÍTULO 3. MATERIA PRIMA	29
3.1. Sector Agroindustrial en Castilla y León	29
3.1.1. Selección de la materia prima	31

CAPÍTULO 4. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DEL PROCESO	35
4.1. Bases de diseño	35
4.1.1. Localización de la planta	35
4.1.2. Capacidad de la planta	36
4.1.3. Condiciones de operación	37
4.1.3.1. Composición de la paja de trigo	37
4.1.3.2. Pretratamiento	37
4.1.3.3. Hidrólisis enzimática	38
4.1.3.4. Fermentación	39
4.2. Diagramas	39
4.2.1. Diagrama de bloques	39
4.2.2. Diagrama de flujo del proceso	41
4.3. Balance de masa	45
4.3.1. Pretratamiento	45
4.3.2. Hidrólisis enzimática	46
4.3.3. Fermentación	46
4.3.4. Lavador de gases	47
4.3.5. Separación	48
4.3.6. Deshidratación	48
4.4. Balance de energía	51
CAPÍTULO 5. DESCRIPCIÓN Y DIMENSIONADO DE EQUIPOS	57
5.1. Depósitos	57
5.1.1. Agitación	59
5.2. Columnas de destilación	60
5.2.1. Columna de agotamiento	60
5.2.2. Columna de destilación	63
CAPÍTULO 6. EVALUACIÓN ECONÓMICA	69
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	77

ANEXOS	81
ANEXO 1. Cálculos balances de materia	81
ANEXO 2. Cálculos balances de energía	93
ANEXO 3. Cálculos dimensionado de equipos	99
ANEXO 4. Cálculos columnas de destilación	109
BIBLIOGRAFÍA	121

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1: Evolución de la dependencia energética de España (2).....	3
Figura 2: Estructura del material lignocelulósico (7).....	5
Figura 3: Estructura de la cadena de celulosa (4).....	6
Figura 4: Arabinoxilano característico de la hemicelulosa de la paja de trigo (8).....	7
Figura 5: Alcoholes cinamílicos precursores de la molécula de lignina (8).....	8
Figura 6: Representación de la pared celular de una célula vegetal (1).....	9
Figura 7: Esquema básico del proceso de producción de bioetanol por ruta bioquímica (1).....	10
Figura 8: Efecto del pretratamiento (12).....	11
Figura 9: Distribución de la tierra en Castilla y León (22).....	29
Figura 10: Distribución de las tierras de cultivo en Castilla y León (22).....	30
Figura 11: Histórico producción trigo por provincias (24).....	36
Figura 12: Efecto del pretratamiento con ácido sulfúrico sobre la hidrólisis enzimática (25).....	37
Figura 13: Modelo hiperbólico de Holtzaple (26).....	39
Figura 14: Diagrama de bloques.....	40
Figura 15: Diagrama de flujo.....	43
Figura 16: Diagrama de equilibrio L-V del sistema Etanol-Agua.....	51
Figura 17: (a) Agitador helicoidal; (b) Agitador de turbina con palas planas inclinadas (30).....	60
Figura 18: Platos necesarios en la columna de agotamiento.....	62
Figura 19: Platos necesarios en la columna de destilación.....	64
Figura 20: Viabilidad del proyecto con 0,70 €/L etanol y 20 €/tn paja.....	71
Figura 21: Viabilidad del proyecto con 0,60 €/L etanol y 20 €/tn paja.....	72
Figura 22: Viabilidad del proyecto con 0,50 €/L etanol y 20 €/tn paja.....	72

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1: Composición en peso seco de diferentes materiales lignocelulósicos (8).....	5
Tabla 2: Tabla resumen de los diferentes tipos de pretratamiento (1), (4), (8), (9), (11), (12), (14).....	16
Tabla 3: Tipos de inhibidores y sus efectos sobre el proceso (8), (9), (11).....	18
Tabla 4: Balance cultivos herbáceos en Castilla y León en 2012 (22).....	30
Tabla 5: Balance cultivos herbáceos en Castilla y León en 2014 (23).....	30
Tabla 6: Histórico producción trigo por provincias (24).....	35
Tabla 7: Composición de la paja de trigo (25).	38
Tabla 8: Equipos principales del proceso.....	44
Tabla 9: Corrientes implicadas en el pretratamiento y su composición.	45
Tabla 10: Corrientes implicadas en la hidrólisis enzimática y su composición.	46
Tabla 11: Corrientes implicadas en la fermentación y su composición.	47
Tabla 12: Corrientes implicadas en el lavador de gases y su composición.	47
Tabla 13: Corrientes implicadas en la separación y su composición.	48
Tabla 14: Corriente final obtenida y su composición.....	48
Tabla 15: Tabla de corrientes.	50
Tabla 16: Temperaturas columnas de destilación.	51
Tabla 17: Temperatura de las corrientes principales del proceso.....	52
Tabla 18: Flujo de calor.....	52
Tabla 19: Temperatura de las corrientes antes y después del intercambio de calor.	52
Tabla 20: Volumen necesario en cada etapa.	58
Tabla 21: Depósitos necesarios y dimensiones.	58

Tabla 22: Potencia consumida en cada etapa.	59
Tabla 23: Dimensionado de la columna de agotamiento.....	63
Tabla 24: Dimensionado de la columna de destilación.	65
Tabla 25: Evaluación económica de los equipos.....	70
Tabla 26: Evaluación económica de los materiales.....	71

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Situación energética actual

El panorama energético desde principios del siglo XX viene marcado por un aumento del precio del petróleo ligado al progresivo agotamiento de las reservas más fácilmente accesibles, así como por la preocupación social hacia las emisiones de carbono y gases de efecto invernadero derivados del consumo de combustibles fósiles y su marcada influencia en el cambio climático. En el caso de la Unión Europea la situación se agrava ante la dependencia energética de países externos y, como respuesta, la producción se ha diversificado con el apoyo de diferentes iniciativas políticas, apostando fuertemente por las energías renovables (1). Centrándonos en España, donde el 74% del consumo energético proviene de combustibles fósiles y el 98% de estas fuentes de energía se compra al exterior, las cifras de la Oficina Europea de Estadística (Eurostat) muestran una dependencia de la importación de combustibles fósiles muy superior a la media de la Unión (73%) y de la Eurozona (86%).

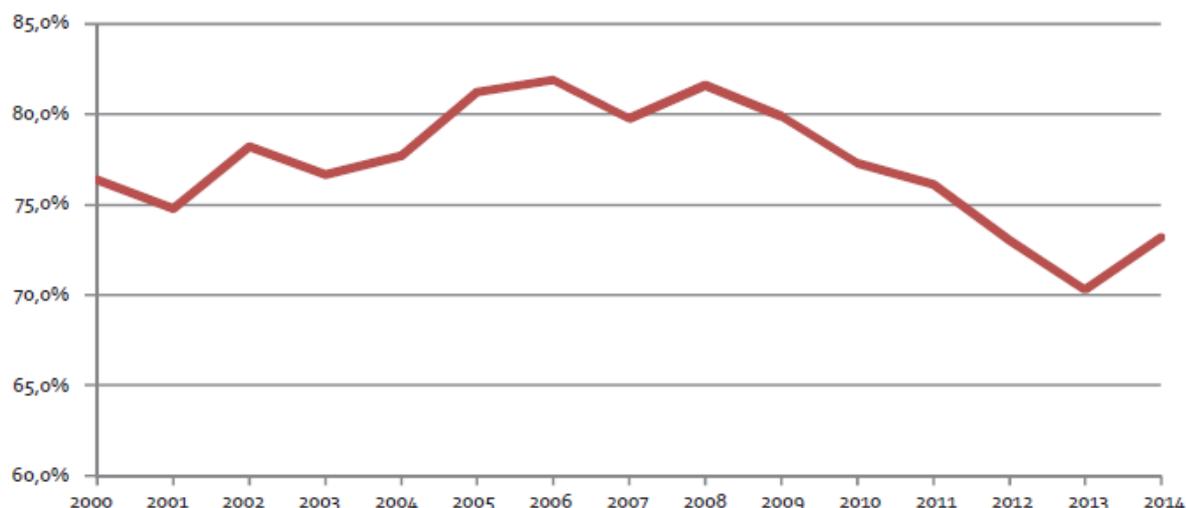


Figura 1: Evolución de la dependencia energética de España (2).

Uno de los hitos más relevantes de la política energética europea fue la aprobación, en 2014, del *Marco de actuación en materia de Clima y Energía hasta el año 2030* donde se acordó (3):

- Reducir obligatoriamente las emisiones de gases de efecto invernadero un mínimo del 40% con respecto a los valores de 1990.
- Conseguir una cuota mínima del 27% de energías renovables dentro del consumo total de energía.

- Mejorar la eficiencia energética al menos un 27% con respecto a las previsiones de consumo energético futuro.
- Alcanzar un objetivo mínimo del 10% de las interconexiones de electricidad existentes con carácter urgente a más tardar en 2020, con la finalidad de lograr un objetivo del 15% en 2030.

En el presente proyecto estudiaremos la posibilidad de introducir energías renovables en el sector transporte español por tratarse del principal consumidor de energía con un 41,3% del total con el objetivo de reducir la dependencia energética del exterior y contribuir a la disminución de emisiones de gases nocivos a la atmósfera.

1.1.1. Biocombustibles: bioetanol

Actualmente, como aproximadamente el 98% de los combustibles para el transporte provienen del petróleo, en los últimos años ha aparecido un creciente interés por la producción y uso de biocombustibles líquidos, ya sea biodiesel (producido a partir de aceites vegetales, animales o grasas) o bioetanol (producido mediante fermentación de azúcares).

Los biocombustibles generalmente presentan un balance energético positivo ya que la cantidad de energía contenida en el producto es superior a la requerida para su producción y distribución y, en principio, durante su combustión devuelven a la atmósfera una cantidad de CO₂ inferior a la captada para su crecimiento. Estudios del Análisis del Ciclo de Vida (ACV) consideran una reducción de las emisiones de entre el 30% y el 50% con respecto a los combustibles fósiles (4). No obstante, solo algunos de los programas actuales son viables por presentar inconvenientes como el alza del precio de los alimentos, la creciente competencia por la tierra y el agua, y la deforestación(5). Un paso fundamental es desarrollar tecnologías de producción de biocombustibles partiendo exclusivamente de desechos de cultivos para no competir con la producción de alimentos y que son el objetivo de este proyecto (6).

Nos centraremos en el bioetanol como producto sustitutivo de la gasolina que se emplea mezclado con ésta en distintas proporciones o como aditivo a través de su transformación a etil ter-butil éter (ETBE), que se obtiene por una reacción química entre el etanol y el isobuteno. Si la sustitución de gasolina en motores se da en bajas proporciones, 5, 10 y 15% no se precisan modificaciones en los motores y demás sistemas. Sin embargo, si la utilización se da de forma total o en porcentajes elevados, es necesario llevar a cabo modificaciones (4).

1.2. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es un material heterogéneo que se encuentra en la pared secundaria de las células vegetales. Sus componentes principales son la celulosa, hemicelulosa y lignina, aunque también están presentes otros componentes minoritarios como los extractivos, las proteínas y las cenizas (1).

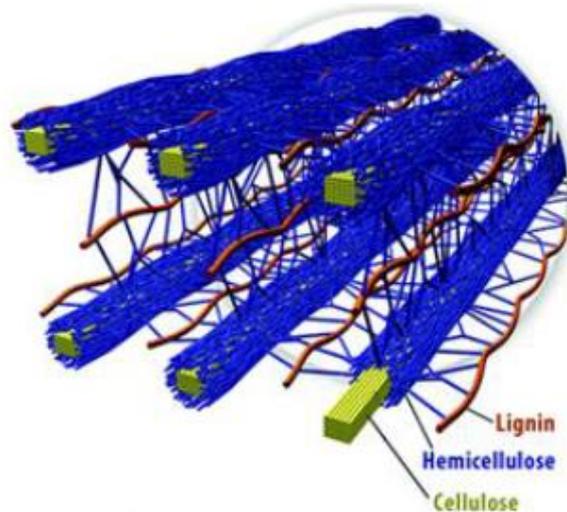


Figura 2: Estructura del material lignocelulósico (7).

La proporción de los diferentes componentes de este tipo de biomasa varía dependiendo del tipo de material, como puede apreciarse en la siguiente tabla:

Biomasa	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
MADERAS DURAS			
Nogal	46,2	20,9	21,9
Chopo	43,5	21,8	26,2
MADERAS BLANDAS			
Pino	46,4	20,6	29,4
Abeto	49,9	21,6	28,7
RESIDUOS AGRÍCOLAS			
Paja de trigo	30,2	22,3	17,0
Paja de cebada	33,1	24,9	16,1
Residuos de maíz	36,8	30,6	23,1
BIOMASA HERBÁCEA			
Pasto de varilla	45,0	31,4	12,0

Tabla 1: Composición en peso seco de diferentes materiales lignocelulósicos (8).

1.2.1. Composición de la biomasa lignocelulósica

1.2.1.1. Celulosa

Es el biopolímero más abundante en la Tierra formado por monómeros de D-glucosa y enlaces β -1,4 glicosídicos (9). Al sintetizarse, las cadenas de glucosa se unen entre sí lateralmente a través de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo de moléculas adyacentes, dando lugar a microfibrillas que a su vez se agrupan formando macrofibrillas y, por último, fibras de celulosa (1).

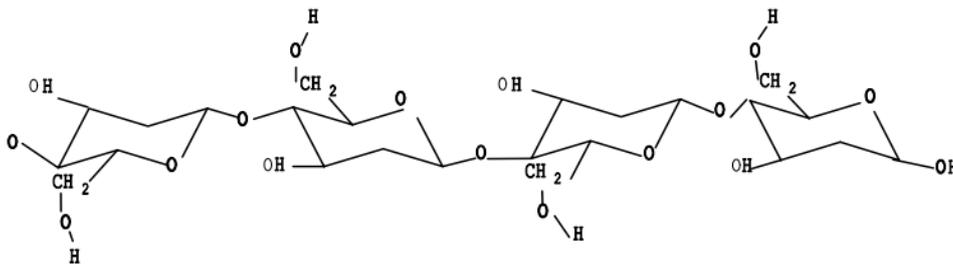


Figura 3: Estructura de la cadena de celulosa (4).

Las regiones donde las microfibrillas presentan una estructura altamente ordenada se denominan regiones cristalinas, y aquellas con una estructura menos ordenada, regiones amorfas. La celulosa nativa se encuentra en dos formas cristalinas, celulosa I y celulosa II, siendo mayoritaria la primera. En la celulosa cristalina de tipo I las cadenas se disponen de forma paralela, mientras que en la celulosa de tipo II lo hacen de manera antiparalela, encontrándose raramente en estado natural (10).

Como características comunes a la celulosa de todas las especies vegetales estarían una alta resistencia a la tracción e insolubilidad en la mayor parte de los disolventes. Sin embargo, existen diferencias entre algunas propiedades según su origen como la longitud de las fibras y el grado de cristalinidad. Así, los cristales de celulosa son más largos en la paja en comparación a la madera, pero su grado de cristalinidad es menor (1). Por lo tanto, la estructura molecular es un aspecto importante que condiciona la posterior hidrólisis de la celulosa dado que, cuanto más ordenada y cristalina sea, menor solubilidad y más difícil de degradar (4).

1.2.1.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa está presente en la pared celular de las plantas e interactúa con la celulosa y la lignina para aportarle rigidez (10). Posee una estructura amorfa con cadenas más cortas y ramificadas que la celulosa (1) formada por diferentes azúcares entre los que se encuentran tres

hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) y dos pentosas (D-xilosa y L-arabinosa). También pueden aparecer ácidos urónicos unidos mediante enlaces glucosídicos (8).

Generalmente está constituida por una cadena principal que puede estar formada por una única unidad (homopolímero) o por dos o más unidades (heteropolímero). Al tratarse de un grupo de polímeros muy diverso, no existe un consenso en torno a la definición así que un criterio utilizado es la clasificación en función del azúcar dominante en la cadena principal, distinguiendo cuatro grupos principales: xilanos, mananos, glucanos y galactanos (4).

En el caso concreto de la paja de trigo, sobre la que se trabaja en este proyecto, el xilano (en concreto el arabinoxilano) predomina en la estructura con una cadena principal formada por residuos de D-xilopiranosos unidos por enlaces β - (1 \rightarrow 4), y tiene una estructura característica mostrada en la figura 4 (8).

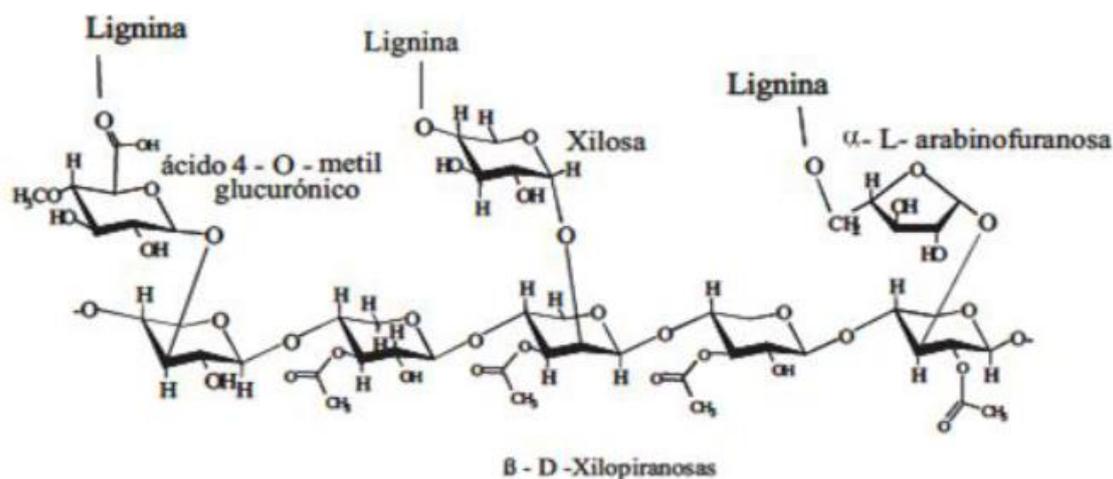


Figura 4: Arabinoxilano característico de la hemicelulosa de la paja de trigo (8).

1.2.1.3.Lignina

La lignina es un polímero aromático de estructura tridimensional bastante compleja, muy ramificada y amorfa cuyos monómeros básicos, alcoholes cinamílicos, son: el alcohol p -cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico. Estos tres alcoholes dan lugar a las unidades p -hidroxifenilo (H), unidades guayacilo (G) y unidades siríngilo (S) respectivamente, cuya proporción puede variar en los distintos materiales lignocelulósicos (4).

Este polímero se encuentra principalmente en la lámina media de la pared celular y junto con la hemicelulosa forman una matriz alrededor de las microfibrillas de celulosa. Desempeña funciones en el transporte de agua, nutrientes y metabolitos en el sistema vascular. Además, juega un papel importante en el sistema de defensa de la planta (10).

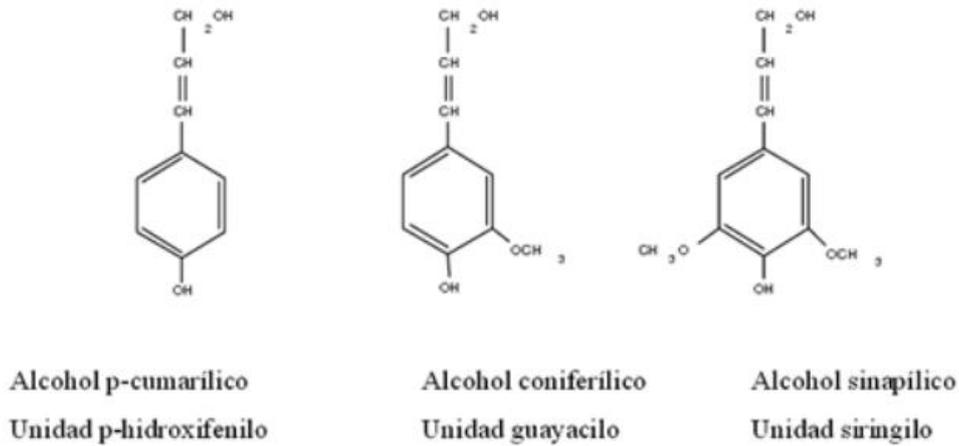


Figura 5: Alcoholes cinamílicos precursores de la molécula de lignina (8).

La lignina es altamente resistente a la degradación química y está fuertemente ligada a la hemicelulosa. Este hecho hace necesario un pretratamiento que solubilice o degrade este compuesto para que la estructura hemicelulósica sea accesible al ataque enzimático y microbiano (1).

1.2.1.4. Compuestos minoritarios

Los compuestos minoritarios representan un pequeño porcentaje de la masa total del material lignocelulósico pero desempeñan funciones fisiológicas de vital importancia (10).

Las **proteínas** de las paredes celulares vegetales están normalmente glicosiladas. La familia más estudiada es la de las extensinas, compuesta por los aminoácidos hidroxiprolina (más del 40%), serina y lisina. Otros tipos de proteínas identificados son las proteínas de arabinogalactano, las proteínas ricas en prolina, las ricas en glicina, las lecitinas y toda una colección de enzimas. En la paja de cereal, las cantidades de proteína cruda son bajas (3-5%) (1).

Las **pectinas** se encuentran principalmente en la lámina intermedia y la pared primaria de las células vegetales. Su presencia en la paja de cereal es minoritaria, alcanzando tan solo un 5% del peso seco en la paja de trigo. Son una familia de polisacáridos complejos fácilmente extraíbles que poseen la capacidad de unirse covalentemente a los fenoles, la celulosa y las proteínas (1).

Los **extractos** son compuestos no estructurales de la biomasa lignocelulósica fácilmente extraíbles con alcohol y agua. Normalmente suman una fracción pequeña de la composición total de la paja de cereal y tiene bajo peso molecular (10).

Las **cenizas** son la fracción inorgánica presente en la biomasa. Están compuestas por diferentes sales, sílice y otros metales pesados (1).

1.2.2. Estructura de la pared celular

La pared celular de las células vegetales se dispone en forma de capas existiendo tres claramente diferenciadas: desde el exterior hasta el interior se encuentran la lámina intermedia, la pared primaria y la pared secundaria.

La **lámina intermedia** es una capa muy fina que se sitúa entre las paredes celulares de las células adyacentes y está formada fundamentalmente por pectinas.

La **pared primaria** tiene un grosor más o menos regular y en ella se combinan microfibrillas de celulosa dentro de una matriz de pectina y hemicelulosa. La composición depende del tipo de planta.

La **pared secundaria** se diferencia porque tiene lignina que le confiere gran rigidez a la pared celular debido a su efecto hidrofóbico y a los enlaces covalentes entre sus unidades constitutivas. Su estructura es una matriz de fibras de celulosa recubiertas por la hemicelulosa y unidas a ésta mediante puentes de hidrógeno. En cuanto a la lignina, aquella con la que se enlaza la hemicelulosa es la lignina no-nuclear, mientras que la lignina nuclear se encuentra formando una matriz amorfa en la que se embeben el resto de componentes (1).

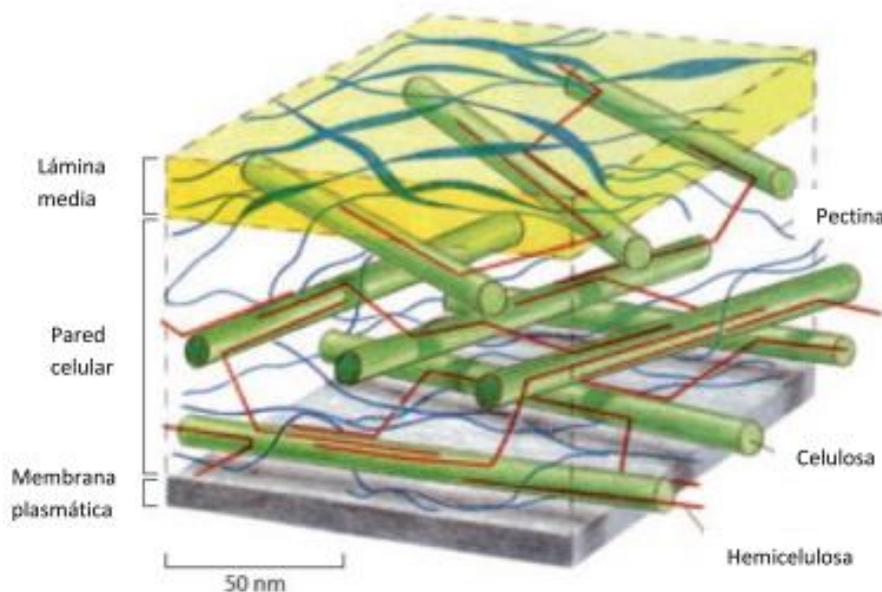


Figura 6: Representación de la pared celular de una célula vegetal (1).

1.3. Producción de bioetanol

El etanol se puede obtener a partir de biomasa lignocelulósica mediante tecnologías basadas en procesos termoquímicos o bioquímicos, siendo estos últimos objeto de estudio en este proyecto utilizando agentes biológicos o químicos para la hidrólisis de carbohidratos y fermentación de azúcares mediante microorganismos. Nos centraremos en los agentes biológicos (enzimas) para el fraccionamiento en azúcares simples, que posteriormente son transformados a etanol mediante microorganismos fermentadores.

Uno de los principales obstáculos es la compleja estructura de la biomasa que constituye una fuerte barrera. Por ello es preciso un pretratamiento previo que rompa la rígida estructura de la biomasa y altere la cristalinidad de la celulosa para facilitar la acción de las enzimas. El mecanismo dependerá del pretratamiento empleado y de la naturaleza del material. Además, es considerada una fase clave para mejorar la efectividad del proceso (11).

Básicamente, un proceso de producción de bioetanol de segunda generación por conversión biológica comprende las siguientes etapas: pretratamiento, hidrólisis enzimática, fermentación y destilación.

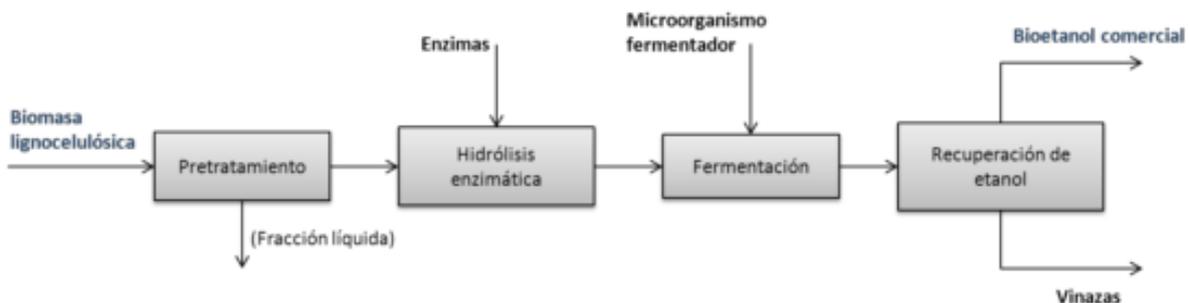


Figura 7: Esquema básico del proceso de producción de bioetanol por ruta bioquímica (1).

1.3.1. Pretratamiento

La etapa de pretratamiento rompe la estructura de la biomasa lignocelulósica, ataca la matriz cristalina de la celulosa y hace el sustrato accesible a las enzimas hidrolíticas en la etapa posterior. (1). Es necesario principalmente porque la lignina en las paredes celulares de la planta forma unas barreras contra el ataque enzimático. Por lo tanto, un pretratamiento adecuado busca reducir el contenido en lignina, disminuir la cristalinidad de la celulosa e incrementar el área superficial (9). Esta etapa supone uno de los grandes costes económicos y energéticos.

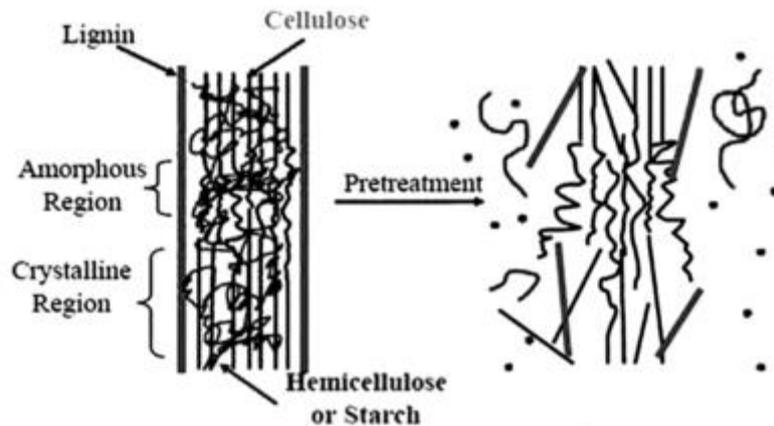


Figura 8: Efecto del pretratamiento (12).

1.3.1.1. Pretratamientos mecánicos

Consiste en el corte de la biomasa lignocelulósica en pedazos más pequeños con el objetivo de reducir el tamaño de las partículas así como la cristalinidad, provocando un incremento de la superficie disponible y una reducción del grado de polimerización (12).

- a) Trituración mecánica: molienda para la reducción del tamaño de la partícula con un efecto mínimo sobre los rendimientos de la hidrólisis.
- b) Ultrasonidos: técnica empleada para extraer lignina y hemicelulosa pero con un efecto sobre la biomasa muy superficial comparado con el resto de metodologías.
- c) Extrusión: se basa en el giro de uno o dos tornillos sinfín dentro de una carcasa ajustada y con control de temperatura, produciéndose un fuerte rozamiento entre la biomasa, el filete del tornillo y las paredes. Se caracteriza por transmitir al material fuerzas de cizallamiento elevadas y lograr una rápida transferencia de calor y mezcla rápida (1).

1.3.1.2. Pretratamientos físico-químicos

Estos pretratamientos buscan desintegrar la estructura del material de forma que la celulosa reduzca al máximo su grado de cristalinidad y aumente la celulosa amorfa. Adicionalmente, la mayor parte de la hemicelulosa se hidroliza y la lignina se libera, pudiendo incluso llegar a descomponerse (13).

- a) Explosión de vapor: la biomasa se somete a la acción de vapor saturado a alta presión durante un periodo de tiempo tras el cual el reactor experimenta una brusca descompresión que causa la evaporación del agua interna. Este hecho crea unas fuerzas

de cizalladura que producen separación de las fibras principalmente en las zonas de celulosa amorfa más débiles (4).

- b) Agua caliente líquida (LHW): en este caso se utiliza agua líquida a temperaturas entre 170 – 230 °C solubilizando la hemicelulosa de la celulosa para hacerla más accesible y evitar la formación de inhibidores, lo cual se consigue manteniendo el pH entre 4 y 7 (9).
- c) Explosión con CO₂: se lleva a cabo con alta presión y temperatura (hasta 200°C) generando líquidos ácidos que hidrolizan especialmente la hemicelulosa (9).
- d) Explosión de fibras con amoníaco (AFEX): similar a la explosión de vapor pero utilizando amoníaco en lugar de vapor de agua. Esta técnica mejora significativamente el rendimiento para la obtención final de etanol, sobre todo en sustratos con poca lignina alcanzando un 90% de la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa (14).
- e) Hidrólisis ácida: mediante catalizadores ácidos, las cadenas de polisacáridos que forman la biomasa (celulosa y hemicelulosa) se transforman en sus monómeros elementales. Se emplean diferentes clases de ácidos como el ácido sulfúrico, clorhídrico, sulfuroso, fosfórico, nítrico y fórmico, aunque solo los dos primeros son utilizados a nivel industrial (11). En función de la concentración, los procesos se clasifican en:
 - **Ácidos concentrados**: operan a baja temperatura, pudiendo obtener altos rendimientos. A pesar de ello, la gran cantidad de ácido empleado y lo costoso de su recuperación, junto con el efecto corrosivo de los ácidos que obliga a altas inversiones en los equipamientos, hacen que el proceso no sea rentable. Además, tiene el problema asociado de la necesidad de una etapa de neutralización antes de la fermentación.
 - **Ácidos diluidos**: tienen su principal ventaja en el relativamente bajo consumo de ácidos. Sin embargo, requieren altas temperaturas para alcanzar rendimientos aceptables de conversión de celulosa a glucosa. Estas temperaturas originan, por un lado, una mayor corrosión de los equipos empleados y, por otro, aumenta la tasa de degradación de los azúcares hemicelulósicos, los cuales pueden afectar a la posterior etapa de fermentación.

- f) Hidrólisis alcalina: el tratamiento con NaOH diluido produce un hinchamiento de la biomasa, lo que supone un aumento del área superficial interna reduciendo el grado de polimerización y cristalinidad de la celulosa, causando la separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos. La efectividad de este pretratamiento depende del contenido en lignina del material a tratar (14).
- g) Tratamiento con ozono: el ozono se utiliza para degradar la lignina y la hemicelulosa, pero está limitada por la lignina ya que la hemicelulosa es atacada ligeramente y la celulosa apenas se ve afectada (9). A pesar de la efectiva eliminación de la lignina, la cantidad de ozono requerido encarece el proceso, por lo que no es de aplicación a nivel industrial (11).
- h) Oxidación húmeda: consiste en la adición de un compuesto oxidante como el peróxido de hidrógeno a la biomasa, que está sumergido en el agua (9).
- i) Tratamiento con disolventes orgánicos: emplea solventes orgánicos y hongos, el primero para permitir la acción de hidrólisis en la hemicelulosa y el segundo para la descomposición de la red de lignina (11).

1.3.1.3. Pretratamientos biológicos

En este pretratamiento el material lignocelulósico se somete a la acción de determinadas enzimas o microorganismos, como los hongos. El objetivo es degradar la lignina y la hemicelulosa, eliminando las barreras que protegen la celulosa y haciéndola más accesible al posterior ataque enzimático (9). Las principales ventajas son el alto rendimiento del producto, las condiciones moderadas de la reacción, la poca generación de compuestos tóxicos y una mínima demanda energética (14).

- a) Tratamiento con hongos: utiliza hongos de podredumbre marrón, blanca y suave para degradar lignina y hemicelulosa. La podredumbre marrón ataca la celulosa, mientras que la podredumbre blanca y suave ataca tanto la celulosa como la lignina (9).

En la tabla 2 se recogen todos los pretratamientos anteriormente descritos junto con sus ventajas e inconvenientes.

PRETRATAMIENTOS MECÁNICOS		
Método	Ventajas	Desventajas
Trituración mecánica	<p>La reducción de tamaño de las partículas lleva a un aumento de la superficie específica y a una reducción del grado de polimerización.</p> <p>Se incrementan los rendimientos de la hidrólisis entre el 5-25% (dependiendo de la clase de biomasa, clase y duración).</p>	<p>Esta operación requiere de un elevado consumo energético. Teniendo en cuenta estas necesidades y el continuo aumento de los precios de la energía, es probable que no sea el pretratamiento más viable.</p>
Ultrasonido		<p>El efecto sobre la biomasa es muy superficial.</p>
Extrusión	<p>Trabajo en continuo con posibilidad de añadir un catalizador químico.</p> <p>Las temperaturas moderadas evitan la producción de inhibidores sobre las enzimas y las levaduras.</p>	<p>En proceso de estudio para comprobar la efectividad como pretratamiento sobre materiales lignocelulósicos.</p>
PRETRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS		
Explosión de vapor	<p>Hidrólisis de 80-100% de la hemicelulosa.</p> <p>Reducción del tamaño con menor gasto energético.</p> <p>Despolimerización baja de la celulosa y recuperación fácil por lavado.</p> <p>Hidrólisis de una pequeña parte de la lignina.</p> <p>Incremento de la digestibilidad enzimática de la biomasa.</p>	<p>Dstrucción de una parte de los xilanos de las hemicelulosas.</p> <p>Incompleta rotura de la matriz lignina-carbohidratos.</p> <p>Generación de inhibidores que afectan a la fermentación.</p> <p>Puede darse la condensación y precipitación de compuestos solubles de lignina haciendo a la biomasa menos digestible y reduciendo la producción de etanol.</p>
Agua caliente líquida (LHW)	<p>Hidrólisis de la hemicelulosa de 80-100%.</p> <p>Baja o nula formación de inhibidores.</p> <p>Solubiliza hemicelulosa y lignina en concentraciones más bajas que el anterior.</p>	<p>Debido a las bajas concentraciones se reduce la condensación y precipitación de compuestos de lignina.</p>

<p>Explosión con CO₂</p>	<p>Más barato que la explosión con amoníaco. No origina compuestos inhibidores como la explosión por vapor.</p>	<p>Rendimientos relativamente bajos comparados con la explosión por vapor o con amoníaco.</p>
<p>Explosión de fibra con amoníaco (AFEX)</p>	<p>No se producen inhibidores. No requiere de pequeños tamaños de partícula para aumentar su eficiencia.</p>	<p>No se solubiliza la hemicelulosa. Sólo es aplicable y efectivo hasta un 90% en materiales con contenidos de lignina menores al 15%. Requiere recuperación del amoníaco.</p>
<p>Hidrólisis ácida</p>	<p>Ácidos concentrados Se obtienen rendimientos de hidrólisis superiores al 90%.</p>	<p>Gran cantidad de ácido requerido. Costos de la recuperación del ácido Efecto corrosivo de los ácidos que conlleva altas inversiones en los equipamientos Necesaria etapa de neutralización antes de la fermentación. Existe riesgo de formación de inhibidores.</p>
	<p>Ácidos diluidos Bajo consumo de ácidos. Hidrólisis del 80-100% de la hemicelulosa. Temperatura alta que favorece la hidrólisis de la celulosa.</p>	<p>A pesar de las altas temperaturas y tiempos de residencia cortos que generan máximos rendimientos en glucosa, tan solo se ha alcanzado el 60% en torno al rendimiento teórico.</p>
<p>Hidrólisis con álcalis</p>	<p>Aumento del área superficial interna. Descenso del nivel de cristalización. Separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos. Rotura de la estructura de la lignina.</p>	<p>Efectividad máxima del 18%. Existe una pérdida de productos en la degradación de hemicelulosa y la solubilización de lignina, a menudo con efecto inhibidor.</p>

Tratamiento con ozono	Eliminación efectiva de la lignina. No origina productos inhibidores.	Altos costos por la cantidad de ozono requerido.
Oxidación húmeda	No genera prácticamente productos de degradación.	Durante el pretratamiento, al no ser un proceso selectivo, se pierden gran cantidad de azúcares. Se forman los compuestos solubles de lignina, lo que puede causar inhibición en la conversión posterior de hemicelulosa en etanol.
Tratamiento con disolventes orgánicos	Solubilización de la lignina e hidrólisis de la hemicelulosa casi total.	Para reducir costos y evitar problemas en la posterior etapa de fermentación, se deben reciclar los solventes.
PRETRATAMIENTOS BIOLÓGICOS		
Tratamiento con hongos	Bajo requerimiento energético Proceso a condiciones ambientales	La tasa de hidrólisis es demasiado lenta.

Tabla 2: Tabla resumen de los diferentes tipos de pretratamiento (1), (4), (8), (9), (11), (12), (14).

1.3.1.4. Compuestos tóxicos generados durante el pretratamiento

Durante el pretratamiento, no sólo se obtienen azúcares provenientes de la hidrólisis y solubilización de la celulosa y hemicelulosa sino que, debido a las altas temperaturas, se originan una serie de compuestos que pueden actuar como inhibidores de la acción enzimática en la hidrólisis o la acción microbiana en la fermentación, reduciendo el rendimiento en la obtención de etanol (11).

La naturaleza y concentración de estos compuestos depende del tipo de material prima, del pretratamiento utilizado, de las condiciones del proceso (tiempo y temperatura) y de la utilización o no de catalizadores ácidos. Atendiendo a su estructura química y origen, se diferencian tres grupos: derivados del furano, ácidos alifáticos de bajo peso molecular y derivados fenólicos.

Los **derivados del furano**, generados por la hidrólisis de la hemicelulosa, son principalmente el furfural, por la degradación de las pentosas (xilosa y arabinosa) y del 5-hidroximetilfurfural (HMF) por la degradación de las hexosas (glucosa, manosa y galactosa).

Los **ácidos alifáticos de bajo peso molecular** se producen por la degradación de los anteriores. El furfural puede generar ácido fórmico o bien polimerizarse, mientras que el HMF origina ácido fórmico y levulínico.

Los **derivados fenólicos** aparecen por la degradación de la lignina. Se trata de un grupo de compuestos muy heterogéneo que se pueden encontrar en forma de monómeros, dímeros y polímeros.

En la tabla 3 se recogen los efectos negativos de estos compuestos tóxicos:

Clasificación	Efectos	Observaciones
Furfural y HMF	<p>Reducción de la tasa específica de crecimiento.</p> <p>Disminución de la productividad volumétrica y específica de etanol.</p> <p>Daños en la membrana plasmática celular.</p> <p>Inhibición de la acción enzimática.</p>	<p>Los efectos producidos por el HMF son los mismos que los del furfural, pero menores.</p> <p>El furfural inhibe el alcohol deshidrogenasa induciendo la formación de acetaldehídos.</p>
Ácidos alifáticos de bajo peso molecular	<p>Descenso del rendimiento en etanol.</p> <p>Reducción de la tasa específica de crecimiento.</p> <p>Disminución de la producción de biomasa.</p> <p>Muerte celular.</p>	<p>El mecanismo de inhibición de estos es aún más confuso aunque existen teorías como la del “Acoplamiento y acumulación intracelular de aniones”.</p>
Compuestos fenólicos	<p>Daño en la membrana plasmática celular.</p> <p>Descenso del rendimiento en etanol.</p> <p>Disminución de la producción de biomasa.</p> <p>Reducción de la tasa específica de crecimiento.</p> <p>Muerte celular.</p>	<p>Son los más tóxicos para los microorganismos. Su efecto inhibitorio es aún desconocido.; al parecer, afecta la célula alterando su especificidad.</p>

Combinación de varios compuestos tóxicos	<p>Furfural y ácido acético</p> <p>Descenso de la tasa de crecimiento.</p> <p>Disminución del rendimiento de biomasa.</p> <p>Descenso del rendimiento en etanol</p>	Estos efectos se conocen como “efecto sinérgico” ya que el efecto combinado de estos compuestos en conjunto es más alto que el ocasionado por cada uno de manera individual.
	<p>Furfural, ácido acético y derivados de lignina</p> <p>Descenso del rendimiento en etanol.</p> <p>Descenso de la tasa de crecimiento.</p> <p>Disminución del rendimiento en biomasa.</p>	

Tabla 3: Tipos de inhibidores y sus efectos sobre el proceso (8), (9), (11).

1.3.2. Hidrólisis enzimática

Tras el pretratamiento, el material insoluble obtenido está formado principalmente por celulosa y lignina, ya que gran parte de los azúcares hemicelulósicos son solubilizados durante el mismo (4). En la hidrólisis enzimática se utilizan catalizadores biológicos (enzimas) cuya acción conjunta produce la degradación de la celulosa para que pueda ser metabolizada por los microorganismos que producen etanol. Si estos catalizadores se añadieran sin un pretratamiento, la lignina constituiría una barrera física a la penetración (11).

Existen diferentes tipos de enzimas hidrolíticas, aunque los dos grupos más relevantes son las enzimas celulolíticas y las hemicelulolíticas. No obstante, las actividades concretas y su proporción dependen del tipo de material y del pretratamiento (1).

1.3.2.1. Enzimas celulolíticas (celulasas)

Son producidas por un gran número de microorganismos, entre los que se encuentran bacterias y hongos, pero solo un pequeño número es capaz de hacerlo en grandes cantidades (4). Algunas de las bacterias más estudiadas pertenece al género *Cellulomonas*, *Thermobifida* y *Clostridium*, aunque las celulasas comerciales están centradas en hongos como *Phanerochaete*, *Fusarium* y *Trichoderma*, así como en algunas especies de *Aspergillus*, *Penicillium* y *Shizophyllum* (15).

Las celulasas pertenecen principalmente a tres grupos de enzimas:

- a) Endoglucanasas (EG): actúan sobre celulosa amorfa (ni sobre celulosa cristalina ni celobiosa) rompiendo aleatoriamente los enlaces β (1-4) y dando lugar a cadenas de glucosas más cortas con extremos no reductores (1).
- b) Celobiohidrolasas (CBH): con actividad sobre celulosa cristalina, atacan los extremos no reductores de las cadenas generadas por las endoglucanasas, liberando moléculas de celobiosa (11).
- c) β – glucosidasas (BG): hidrolizan celobiosa y oligosacáridos que provocarían una fuerte inhibición sobre las endo y exoglucanasas si se acumularan en el medio de reacción (16).

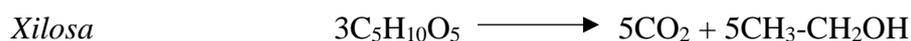
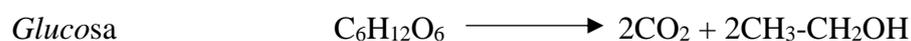
1.3.2.2. Enzimas hemicelulolíticas (hemicelulasas)

La mayoría de los microorganismos productores de celulasas producen también, aunque en menor medida, hemicelulasas. No obstante, existen microorganismos que lo hacen en cantidades mayores, tales como *Escherichia coli*, *Pichia stipitis* o *Zymomonas mobilis*.

Debido a la naturaleza diversa de la hemicelulosa, las hemicelulasas incluyen un mayor número de grupos de enzimas con actividades enzimáticas específicas para cada tipo de enlace, como aquellas encargadas de romper la cadena principal (xilanasas, β -xilosidasas), o las que rompen las ramificaciones (α -L-arabinofuranosidasas, α -D-glucuronosidasas) (17).

1.3.3. Fermentación

La etapa de fermentación consiste en transformar los azúcares liberados durante la hidrólisis enzimática en etanol y dióxido de carbono por medio de microorganismos como las levaduras (18).



Estequiométricamente, el factor de conversión de glucosa y xilosa a etanol es de 0,51 g etanol/g azúcar, aunque hay que tener en cuenta que parte del sustrato consumido es empleado en el metabolismo celular lo que, junto con otras posibles ineficiencias, hace que no se llegue a alcanzar el rendimiento teórico. A nivel industrial, el objetivo es operar bajo condiciones que permitan acercarse a ese valor a la vez que se persiguen productividades volumétricas de etanol superiores a 2g/Lh (18).

1.3.3.1. *Saccharomyces cerevisiae*

Es la levadura comúnmente utilizada por ser un microorganismo de fácil manipulación y recuperación con una productividad de etanol que puede llegar a superar los 0,45 g/g. Genera bajos niveles de residuos, trabaja con concentraciones de azúcares elevadas y tiene gran tolerancia a los productos tóxicos originados durante el pretratamiento. La temperatura óptima de crecimiento ronda los 25-30°C, favorecido por un pH 4-5. Sin embargo, no es capaz de fermentar pentosas como la xilosa (19).

1.3.3.2. *Pichia stipitis*

Esta levadura permite fermentar xilosa y glucosa, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno con buenos rendimientos de etanol, lo que supone una mejora en la eficiencia del proceso al aprovechar todos los azúcares presentes en el caldo. El problema es que, para estimular la producción de etanol a partir de xilosa, se requieren condiciones limitantes de oxígeno. El crecimiento de esta levadura se produce en un rango de temperatura entre 25 y 37°C, con un pH entre 5-6. Su temperatura óptima son 30°C aproximadamente y no es capaz de sobrevivir por encima de los 40°C (18).

1.3.4. Recuperación y purificación del etanol

El caldo tras la fermentación está compuesto mayoritariamente por agua y una fracción de etanol. Además, dependiendo del proceso de obtención puede contener células de los microorganismos fermentadores, azúcares no fermentados, oligosacáridos provenientes de la hidrólisis incompleta de la celulosa y hemicelulosa, lignina, subproductos de la fermentación, dióxido de carbono disuelto, productos del metabolismo celular, etc (1).

El método más sencillo y ampliamente utilizado para la separación del etanol es la destilación a presión atmosférica, llevado a cabo en columnas de rectificación que tienen de tres corrientes externas: **el destilado**, extraído por la parte superior o cabeza; **el residuo**, que abandona la columna por la zona inferior o cola; y **la alimentación**, que se introduce entre ambas. También consta de un condensador total o parcial en la cabeza, y de un ebullición en la base para suministrar la energía necesaria, generando el vapor que asciende por la columna e intercambia materia con el reflujo (20).

En la sección de la columna que queda por encima de la alimentación, conocida como sección de enriquecimiento, se produce un aumento de la concentración en el vapor de los

componentes más volátiles, mientras que la sección que queda por debajo, o sección de agotamiento, el líquido se empobrece en estos componentes.

La etapa de destilación, a su vez, está compuesta por dos columnas: una columna de agotamiento que tiene como objetivo eliminar por colas los residuos de la alimentación; y una columna de rectificación donde se alcanza, dependiendo de la eficacia, hasta un 90-92% en peso de etanol.

CAPÍTULO 2
OBJETIVOS

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

La producción y utilización de biocombustibles líquidos a partir de materias primas lignocelulósicas (biocarburantes de segunda generación) se vislumbra actualmente como una opción realista y prometedora para asegurar el aprovisionamiento de energía en el sector transporte, reducir las emisiones de gases invernadero y constituir una alternativa sostenible a largo plazo a los combustibles fósiles. Mientras que los biocarburantes de primera generación ya contribuyen en gran medida a la transición de combustibles fósiles a renovables, los biocarburantes de segunda generación surgen con la expectativa de acelerar esta transición, sin los costes sociales y medioambientales asociados a la primera generación (entre ellos, el abastecimiento de alimentos).

El objetivo principal de este trabajo consiste en estudiar la viabilidad del proceso de obtención de etanol combustible a partir de biomasa lignocelulósica procedente en exclusiva de Castilla y León. Para alcanzar el objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Analizar la producción agrícola en Castilla y León centrándonos en el cultivo más abundante y con una tasa de producción de residuos significativa para poder utilizarlos como materia prima.
2. En función de la distribución superficial y los datos de cosechas de años anteriores proporcionados por la Junta de Castilla y León, escoger una localización para la planta y la producción anual deseada.
3. Conocer el proceso completo de obtención de bioetanol a nivel industrial a partir de la materia prima seleccionada.
4. Plantear una alternativa de proceso estableciendo las condiciones de operación más aconsejables para que proporcione los mayores rendimientos posibles.
5. Dimensionar los equipos principales.

CAPÍTULO 3
MATERIA PRIMA

CAPÍTULO 3. MATERIA PRIMA

3.1. Sector Agroindustrial en Castilla y León

La industria alimentaria en Castilla y León se ha ido consolidando en las últimas décadas como un sector clave para la economía de la comunidad puesto que es el eslabón principal que liga al sector agrario con el sistema de transformación y distribución de elementos, aportando una importante porción de valor añadido y generando empleo y riqueza dentro del sistema productivo regional (21).

Esta industria se encuentra en un momento importante, sometida a una competencia creciente como consecuencia de la ampliación y liberalización de los mercados, tanto en la Unión Europea, con la entrada de nuevos países, como fuera de ella, dado el proceso de liberalización comercial potenciado por la Organización Mundial de Comercio. Ante los retos a los que se enfrenta debe responder con un incremento de su capacidad exportadora y búsqueda de otros sectores industriales en los que emprender nuevas vías de negocio (21).

Castilla y León es la comunidad autónoma de mayor extensión en España con 9,4 millones de hectáreas, distribuidas como se muestra en la figura 9.

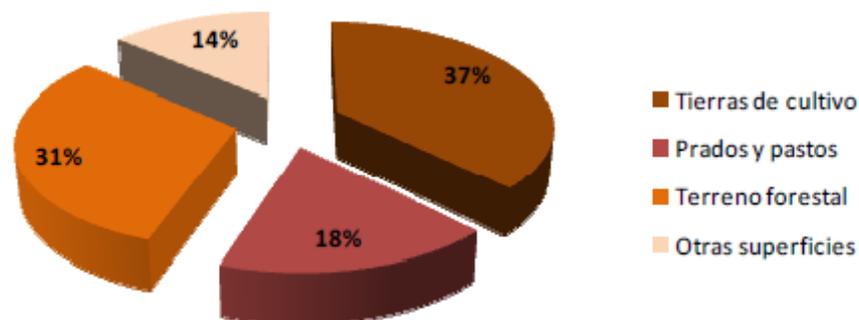


Figura 9: Distribución de la tierra en Castilla y León (22).

Las **tierras de cultivo** ocupan 3,5 millones de ha, lo que supone el 21% de las tierras de cultivo del territorio nacional. La mayoría de esta superficie se dedica a cultivos cerealistas (78%) y barbechos (19,5%). El 2,5% restante, a cultivos leñosos.

Los **prados y pastos** se extienden a lo largo de 1,7 millones de ha, de las que el 14% son prados y el 86% pastos.

La **superficie forestal** se distribuye en 2,9 millones de ha a lo largo de montes calificados de la siguiente manera: monte abierto (34%), monte leñoso (22%) y monte maderable (44%).

Las **otras superficies** suponen 1,3 millones de ha, de las que el 54% son espartizales y eriales, el 27% superficie no agrícola, el 10% terreno improductivo y el 9% superficie dedicada a ríos y lagos.

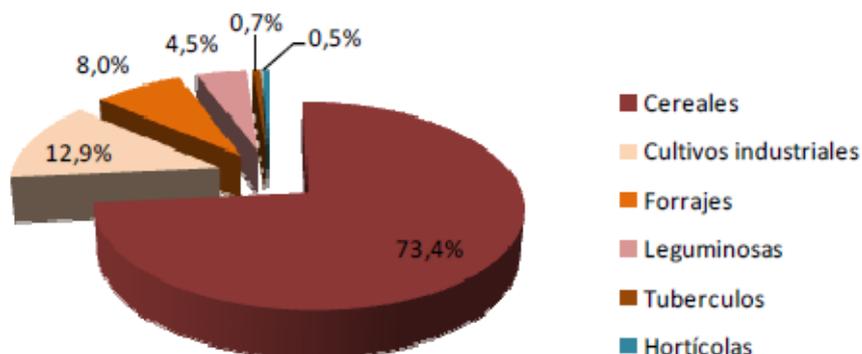


Figura 10: Distribución de las tierras de cultivo en Castilla y León (22).

La tabla 4 recoge los cultivos cerealistas de mayor relevancia en la Comunidad en el 2012, año en que gran parte de la superficie se destinó a trigo y cebada:

Cultivo cereal	Superficie (ha)	Producción (Tn)	Rendimiento (kg/ha)
Cebada	924.378	2.130.759	2.305
Trigo	785.212	2.218.232	2.825
Centeno	106.029	186.763	1.761
Maíz	100.000	1.000.000	10.000
Avena	84.456	171.576	2.032

Tabla 4: Balance cultivos herbáceos en Castilla y León en 2012 (22).

La cebada se extendió a lo largo de 900.000 ha, de las que el 9% estaban en regadío, consiguiendo rendimientos medios en secano de 2.250 kg/ha y en regadío de 4.710 kg/ha. El trigo se extendió 800.000 ha, de las que el 10% se explotaron en regadío, alcanzando rendimientos medios en secano de 2.711 kg/ha y en regadío de 4.685 kg/ha.

Cultivo cereal	Superficie (ha)	Producción (Tn)	Rendimiento (kg/ha)
Cebada	883.949	1.157.041	1.309
Trigo	885.405	2.784.477	3.145
Centeno	89.620	166.606	1.859
Maíz	118.231	1.265.597	10.740
Avena	57.051	116.098	2.035

Tabla 5: Balance cultivos herbáceos en Castilla y León en 2014 (23).

La obtención de rendimientos superiores en las plantaciones de trigo está provocando la expansión de este tipo de cultivo en detrimento de la cebada, como se deduce del análisis de los datos de las tablas 4 y 5. La extensión dedicada a trigo aumentó un 13% en dos años (2012-2014), mientras que la dedicada a cebada disminuyó un 5%.

3.1.1. Selección de la materia prima

El presente proyecto tiene como objetivo el estudio de la producción de bioetanol de segunda generación, es decir, utilizando desechos de cultivos agrícolas para evitar compartir materia prima con el sector alimentario, lo que provocaría un incremento de los precios. Además, nos centraremos en Castilla y León, de donde provendrá la totalidad de los materiales a emplear.

Hemos elegido trabajar con **paja de trigo** debido al incremento experimentado por la superficie destinada a este cultivo en los últimos años y por el elevado rendimiento medio obtenido en comparación con otros cultivos, lo cual proporcionará mayor cantidad de materia prima para nuestro proceso, teniendo en cuenta que el peso de la paja producida se puede estimar como el 50% del peso del grano recolectado.

Por otro lado, y como consecuencia de todo lo anterior, la cantidad de paja de trigo disponible en comparación con la paja de cebada, provoca un descenso de los precios de la materia prima posibilitando su adquisición de manera más económica.

CAPÍTULO 4
DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS
DEL PROCESO

CAPÍTULO 4. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DEL PROCESO

4.1. Bases de diseño

4.1.1. Localización de la planta

La localización de la planta es un factor clave a la hora de evaluar la viabilidad de un proyecto. En el estudio realizado para la toma de decisión se tendrán en cuenta factores políticos, económicos y sociales, aunque el aspecto más importante en el caso de una planta para la producción de bioetanol será determinar la materia prima con la que se va a trabajar para garantizar la mayor disponibilidad y continuidad de suministro.

En este proyecto basaremos la elección de la localización únicamente en la materia prima (paja de trigo), lo que hace necesario conocer la trayectoria de producción en cada una de las provincias:

Año	PRODUCCIÓN (t)								
	Ávila	Burgos	León	Palencia	Salamanca	Segovia	Soria	Valladolid	Zamora
2001	38.429	435.009	63.052	189.718	124.766	54.934	137.173	71.417	140.823
2002	59.878	792.575	154.084	251.572	193.422	130.463	236.350	131.713	200.201
2003	62.463	624.179	121.197	262.953	167.592	123.981	240.410	147.316	172.525
2004	61.015	792.053	108.545	303.121	176.854	178.733	322.818	143.461	114.731
2005	25.406	571.219	149.200	262.312	81.642	67.252	159.378	54.185	99.070
2006	20.168	618.800	117.513	232.490	110.698	90.140	160.985	61.076	121.556
2007	76.038	857.400	138.557	311.646	210.242	204.798	396.842	113.241	142.609
2008	105.413	954.766	221.153	445.238	281.048	234.538	300.876	183.218	239.245
2009	24.015	503.677	143.757	218.926	105.656	91.009	121.707	73.589	69.155
2010	79.060	890.485	186.766	345.786	167.643	187.456	369.743	162.744	129.108
2011	122.892	952.125	199.837	415.068	238.534	224.616	396.361	238.272	188.619
2012	73.603	847.469	212.227	308.777	173.472	154.419	139.138	186.928	181.702
2013	106.915	1.042.644	268.282	537.305	226.682	252.593	410.665	327.430	265.255
2014	72.300	976.176	222.460	420.151	184.305	159.648	299.597	268.454	176.497

Tabla 6: Histórico producción trigo por provincias (24).

Tal y como muestra la figura 11 (representación de los datos de la tabla 6), la mayor productora de trigo es Burgos con una amplia diferencia sobre el resto, siendo esta zona la elegida para establecer la planta.

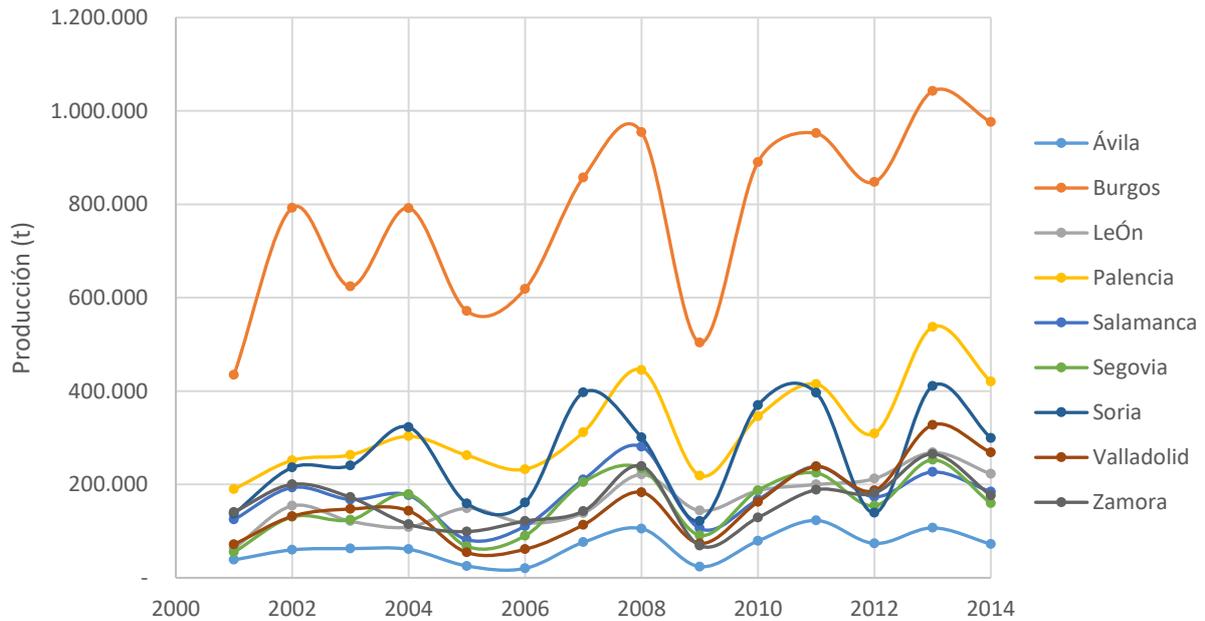


Figura 11: Histórico producción trigo por provincias (24).

4.1.2. Capacidad de la planta

Una vez elegido el emplazamiento definitivo de la planta, para su estudio y diseño es necesario conocer la capacidad deseada, es decir, la producción final de etanol que se desea obtener ($m^3/año$).

La sociedad Biocarburantes de Castilla y León, S.A, situada en Babilafuente (Salamanca) y propiedad de Abengoa Bioenergía, S.A, es una de las mayores plantas de bioetanol de España con una capacidad instalada de $200.000 m^3$ etanol/año utilizando principalmente residuos sólidos urbanos y maíz como materias primas. En nuestro caso, ese dato le minoraremos considerablemente (hasta $40.000 m^3/año$) al tratarse de una industria de nueva implantación sin trayectoria en el sector y menor capital inicial para poder afrontar grandes inversiones que permitirían abordar volúmenes mayores.

A partir de los resultados obtenidos en los balances de materia (Apartado 4.3) determinamos que esa producción anual implicaría el aprovisionamiento de la planta con $695.000 t$ paja/año aproximadamente, lo que supone el 50% de la paja generada durante el 2014 (año tomado como referencia para el desarrollo de los cálculos) permitiendo destinar el porcentaje restante a otros trabajos como pueden ser la alimentación y creación de camas para el ganado.

4.1.3. Condiciones de operación

Este apartado recoge las condiciones de operación necesarias en cada una de las etapas en que se ha dividido el proceso.

4.1.3.1. Composición de la paja de trigo

Para caracterizar la corriente que alimenta nuestro proceso tomamos la composición de la paja de trigo recogida en el artículo *Hidrólisis enzimática de paja de trigo pretratada con H₂SO₄ diluido* (25).

A mayores, suponemos una humedad inicial del 10% porque para trabajar con porcentajes inferiores o paja totalmente seca se requieren etapas previas de secado que encarecerían el proceso global.

4.1.3.2. Pretratamiento

Para paja de trigo, la figura 12 compara la conversión a glucosa obtenida al realizar, o no, un pretratamiento con ácido sulfúrico, observando que la prehidrólisis ácida incrementa aproximadamente en 2,3 veces tanto el grado de hidrólisis como la velocidad inicial de velocidad de glucosa. Este primero sugiere que el pretratamiento ácido, además de hidrolizar las hemicelulosas, modifica en parte la estructura cristalina de la celulosa y/o disminuye la protección que la lignina ejerce sobre las cadenas de celulosa (25).

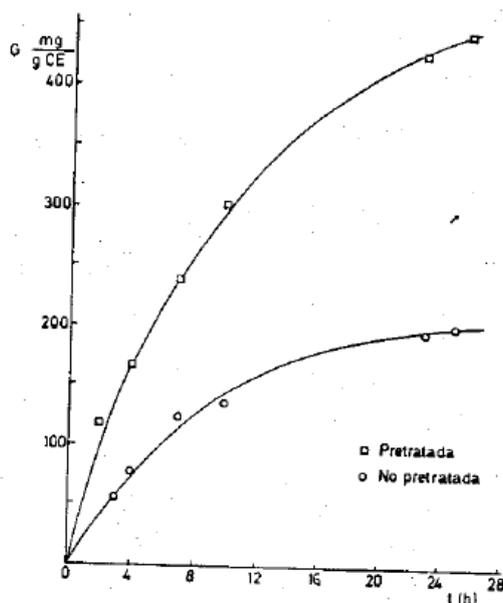


Figura 12: Efecto del pretratamiento con ácido sulfúrico sobre la hidrólisis enzimática (25).

Escogemos la hidrólisis con ácido sulfúrico diluido por su alta tasa de reacción en comparación con otros métodos (15). La hidrólisis con ácido concentrado proporciona rendimientos mayores pero en etapas posteriores aparecen problemas con el pH, lo que hace necesaria la incorporación de una etapa intermedia de neutralización.

El pretratamiento con H₂SO₄ diluido (1-5% en peso) y temperaturas moderadas (50-83°C) solubiliza fundamentalmente las hemicelulosas contenidas en la paja de trigo dejando prácticamente inalterada la fracción celulósica. En la tabla 7 se muestran las composiciones de la paja de trigo y del sustrato obtenido después de un pretratamiento con H₂SO₄ del 5%, 83°C y 6 horas (25).

Componente	Paja De Trigo	Paja de trigo pretratada
Celulosa (%)	22,5	40,8
Helicelulosa (%)	31,0	4,8
Lignina (%)	16,7	28,9
Contenido celular (%)	25,2	16,8
Enzimas (%)	4,6	8,7

Tabla 7: Composición de la paja de trigo (25).

Dado que durante este pretratamiento se ha solubilizado el 49,4% de la paja inicial, se deduce que el 92,2% de las hemicelulosas han pasado a disolución mientras que la celulosa sólo se ha hidrolizado un 8,2%.

4.1.3.3.Hidrólisis enzimática

Es una de las etapas limitante en el proceso global de producción de etanol. La principal dificultad está relacionada con la inhibición y pérdida de actividad enzimática que impiden llegar a la conversión total de la celulosa, lo que conlleva el empleo de altas dosis (4). El modelo hiperbólico propuesto por Holtzapple (26) relaciona la variación de la conversión máxima de glucosa con la relación E/S (µL enzima/g celulosa) y, apoyándonos en él, utilizaremos 500 µL/g porque, tal y como muestra la figura 13, a partir de esa relación el incremento de conversión es mucho menos significativo.

Además, para esta etapa fijamos la temperatura de operación en 40°C un tiempo de residencia de 24 horas (25).

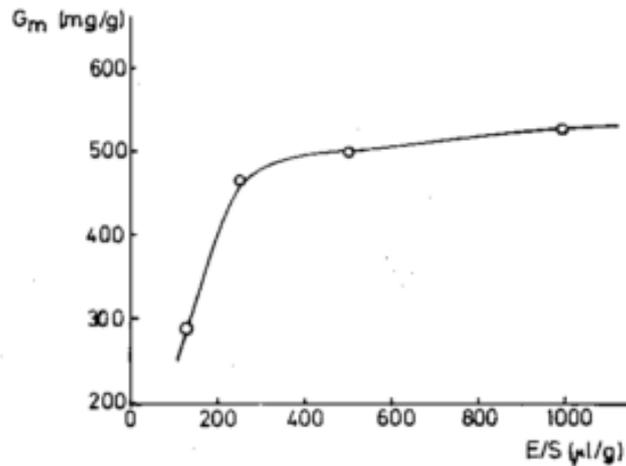


Figura 13: Modelo hiperbólico de Holtzapfle (26).

4.1.3.4. Fermentación

Ante la composición de la corriente N° 9, el microorganismo utilizado será la levadura *Saccharomyces cerevisiae* por ser la más comúnmente utilizada a nivel industrial, con un tiempo de residencia de 48 horas bajo condiciones de pH 4,9 y temperatura 37°C (27). Bajo las mismas condiciones de operación, se plantea la posibilidad de una fermentación secundaria aprovechando la corriente N° 4 y utilizando *Pichia stipitis* como levadura debido a la elevada concentración de hemicelulosas frente a la celulosa.

Durante esta etapa, el dióxido de carbono generado se manifiesta como burbujas que salen al exterior por la apertura superior del depósito creando una ligera sobrepresión (alrededor de 1,1 bar) que evita la entrada de oxígeno al reactor, fenómeno conocido como cierre hidráulico.

4.2. Diagramas

4.2.1. Diagrama de bloques

El diagrama de bloques (figura 14) representa de manera sencilla las operaciones llevadas a cabo dentro del proceso, señalando con flechas los flujos másicos y su dirección.

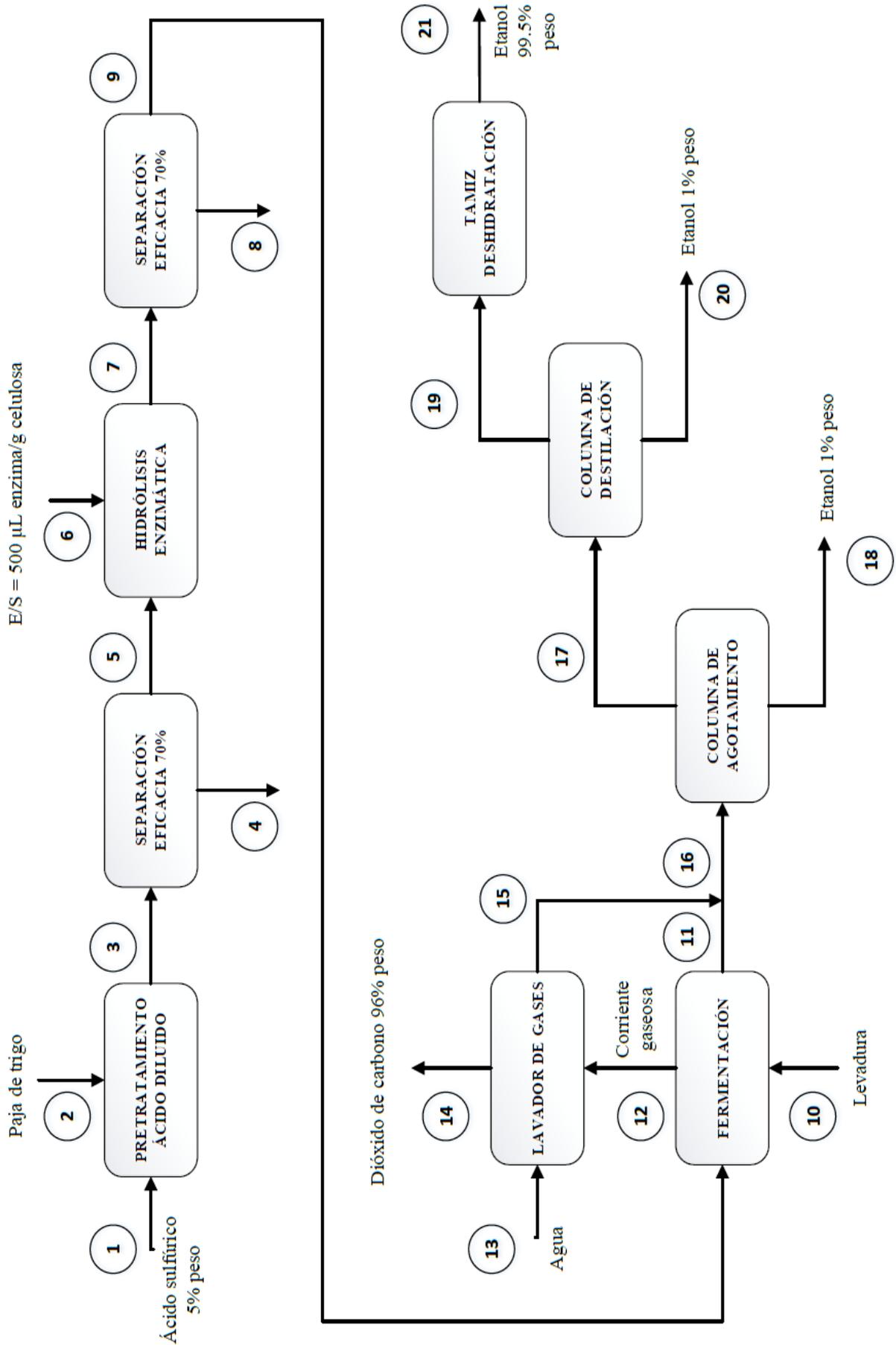


Figura 14: Diagrama de bloques.

4.2.2. Diagrama de flujo del proceso

El diagrama de flujo de proceso supone, respecto al diagrama de bloques, un escalón más en lo que se refiere a la cantidad de información que aporta representando todos los equipos e identificándolos con un código, y todas las corrientes de proceso y auxiliares que afecten a dichos equipos (figura 15).

En primer lugar, la paja de trigo recepcionada ($1,06 \times 10^5$ kg/h) se somete a un pretratamiento (T-101) de 6 horas con $3,76 \times 10^5$ kg/h de ácido sulfúrico diluido (al 5% en peso) calentado hasta los 83°C , con el objetivo principal de romper la estrecha relación estructural que existe entre la celulosa y la lignina, así como su cristalinidad, para obtener un sustrato lignocelulósico accesible al ataque químico y enzimático. Posteriormente, una filtración (F-101) permite retirar gran parte de la lignina (corriente N°4) para que no continúe presente en etapas sucesivas, ya que su elevada resistencia a la degradación la convierte en un compuesto no deseable.

En segundo lugar, el sólido pretratado ($6,98 \times 10^4$ kg/h) se enfría hasta los 40°C y se mezcla con 10^4 kg/h de cóctel enzimático en un depósito con agitación (T-201) para desencadenar una hidrólisis que persigue la rotura de las cadenas de celulosa y hemicelulosa en monómeros de glucosa y xilosa respectivamente. Sin embargo, debido a la naturaleza de las enzimas empleadas, se actuará básicamente sobre la celulosa. De nuevo, a esta etapa le sigue una filtración (F-201) que busca alcanzar una corriente (N°9) con alta concentración en glucosa (azúcares reductores) por tratarse del componente base en la fermentación.

En tercer lugar, tal y como se ha indicado, para transformar estos azúcares reductores en etanol se lleva a cabo una fermentación (T-301) durante 48 horas a 37°C , manteniendo así el punto óptimo de crecimiento de las levaduras. La corriente de hidrolizado ($3,06 \times 10^4$ kg/h) requiere un descenso de temperatura de 3°C antes de ser introducida, descartando el empleo de ningún equipo auxiliar al suponer que esta variación es equivalente a la pérdida por transmisión de calor a través de las paredes de las tuberías. Durante la reacción, se genera dióxido de carbono en estado gaseoso que asciende en forma de burbujas arrastrando consigo un pequeño porcentaje de agua y etanol que se intenta recuperar (L-301) y reincorporar gracias a un lavadero de gases.

La corriente obtenida (N°16) posee un caudal de $3,84 \times 10^4$ kg/h y solamente el 12,5% en peso corresponde al etanol, ya que tiene presente una amplia variedad de compuestos no deseados que se retirarán por colas en una primera columna de separación (D-401), extrayendo

por cabezas una mezcla de etanol y agua ($6,40 \times 10^3$ kg/h) que se introduce en una segunda columna (D-402) para incrementar la pureza. En cada caso, la temperatura de la alimentación deberá ser similar a la del plato en el cual se incorpora con la finalidad de perturbar mínimamente las condiciones de operación en el interior. De acuerdo con ello, en el primer caso se maneja un valor aproximado de 80°C y en el segundo de 85°C .

Finalmente, el destilado extraído en la última columna ($4,80 \times 10^3$ kg/h) se hace pasar por un tamiz deshidratador (S-401) para retirar, en la medida de lo posible, el agua presente alcanzando una corriente final del 99,5% de etanol, que equivale a un caudal de $4,47 \times 10^3$ kg/h.

Todo este proceso estará equipado con bombas para lograr el movimiento de las corrientes, siendo necesario estudiar cuándo serán realmente necesarias o cuándo se podrá recurrir a otros métodos, como la descarga por gravedad. Además, trataremos de combinar corrientes por medio de intercambiadores para aprovechar las energías y reducir la dependencia de corrientes y equipos auxiliares.

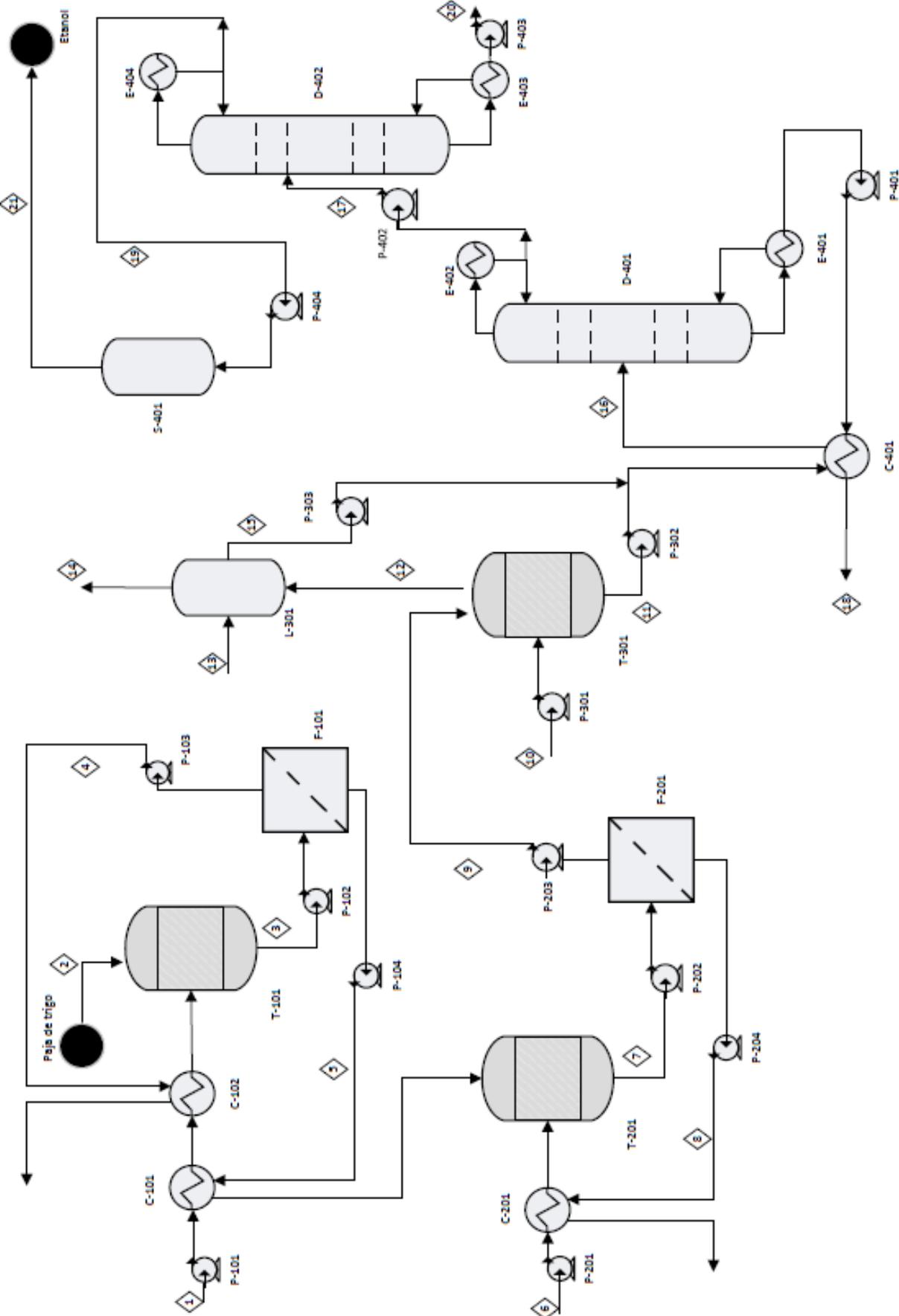


Figura 15: Diagrama de flujo.

P – 101	Bomba ácido sulfúrico diluido
P – 102	Bomba corriente pretratada
P – 103	Bomba
P – 104	Bomba
T – 101	Tanque pretratamiento
F – 101	Filtro pretratamiento
C – 101	Intercambiador de calor
C – 102	Intercambiador de calor
P – 201	Bomba disolución enzimas
P – 202	Bomba corriente hidrolizada
P – 203	Bomba
P – 204	Bomba
T – 201	Tanque hidrólisis enzimática
F – 201	Filtro hidrólisis enzimática
C – 201	Intercambiador de calor
P – 301	Bomba disolución levaduras
P – 302	Bomba corriente fermentada
P – 303	Bomba
T – 301	Tanque fermentador
F – 301	Lavador de gases
P – 401	Bomba
P – 402	Bomba
P – 403	Bomba
P – 404	Bomba
D – 401	Columna de agotamiento (1)
D – 402	Columna de destilación (2)
S – 401	Tamiz deshidratador
E – 401	Ebullidor parcial columna 1
E – 402	Condensador total columna 1
E – 403	Ebullidor parcial columna 2
E – 404	Condensador total columna 2
C – 401	Intercambiador de calor

Tabla 8: Equipos principales del proceso.

4.3. Balance de masa

A continuación identificamos las variables más relevantes en cada etapa para poder realizar los balances de masa y caracterizar las corrientes. Todas ellas estarán formadas por gran variedad de compuestos de modo que, cuando no sea posible calcular de forma sencilla sus propiedades físicas, éstas se aproximarán a las del componente mayoritario, que en gran parte de los casos será el agua.

4.3.1. Pretratamiento

Realizado con ácido sulfúrico diluido al 5% en peso durante 6 horas a 83°C. La tabla 7 recoge la composición, en base seca, de la paja de trigo antes y después del pretratamiento.

Condiciones	
Temperatura (°C)	83
Tiempo (horas)	6
Concentración H ₂ SO ₄ (%)	5,0
Humedad inicial (%)	10,0
Paja solubilizada (%)	49,4
Celulosa solubilizada (%)	8,2
Hemicelulosa solubilizada (%)	92,2

Corriente	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5
Flujo másico (kg/h)	3,76x10 ⁵	1,06x10 ⁵	4,83x10 ⁵	4,13x10 ⁵	6,98x10 ⁴
Celulosa (%)	-	20,5	4,5	0,4	28,7
Hemicelulosa (%)	-	28,2	6,2	6,4	5,3
Lignina (%)	-	15,2	3,3	0,5	20,4
Contenido celular (%)	-	22,9	5,0	3,7	12,9
Ceniza (%)	-	4,2	0,9	0,0	6,1
Agua (%)	95,0	9,1	76,1	84,7	25,4
Ácido sulfúrico (%)	5,0	-	3,9	4,3	1,3

Tabla 9: Corrientes implicadas en el pretratamiento y su composición.

4.3.2. Hidrólisis enzimática

Se utiliza el cóctel enzimático de celulasas producidas por el hongo filamentoso *Trichoderma resei*, con una relación 500 $\mu\text{L/g}$ durante 24 horas a 40 °C.

Condiciones	
Temperatura (°C)	40
Tiempo (horas)	24
pH	4,9
E/S (μL enzima/g celulosa)	500
Conversión Celulosa-Azúcares reductores (%)	70,0

Corriente	Nº 5	Nº 6	Nº 7	Nº 8	Nº 9
Flujo másico (kg/h)	6,98x10 ⁴	1,00x10 ⁴	7,98x10 ⁴	4,92x10 ⁴	3,06x10 ⁴
Celulosa (%)	28,7	-	-	-	-
Hemicelulosa (%)	5,3	-	4,6	2,4	8,1
Lignina (%)	20,4	-	17,8	28,9	-
Azúcares reductores (%)	-	-	17,6	9,3	30,9
Enzima (%)	-	100,0	-	-	-
Agua (%)	25,4	-	22,2	11,7	39,1
Otros (%)	20,3	-	37,8	47,7	21,9

Tabla 10: Corrientes implicadas en la hidrólisis enzimática y su composición.

4.3.3. Fermentación

Por la gran cantidad de azúcares reductores (glucosa) presente en la corriente de entrada al fermentador (Nº 9), se utiliza la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, con un tiempo de residencia de 48 horas a 37 °C.

Condiciones	
Temperatura (°C)	37
Tiempo (horas)	48
pH	4,9
Levadura (%)	10,0
Rendimiento (g etanol/g A.R.)	51,1

Corriente	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12
Flujo másico (kg/h)	$3,06 \times 10^4$	$3,06 \times 10^3$	$2,79 \times 10^4$	$5,71 \times 10^3$
Azúcares reductores (%)	30,9	-	-	-
Etanol (%)	-	-	14,5	13,6
Agua (%)	39,1	-	41,7	5,6
Dióxido de carbono (%)	-	-	-	80,8
Levadura (%)	-	100,0	-	-
Otros (%)	30,0	-	43,8	-

Tabla 11: Corrientes implicadas en la fermentación y su composición.

Al estudiar la posibilidad de una fermentación secundaria de la corriente de desecho obtenida tras el pretratamiento (Nº 4) con el objetivo de aprovechar las hemicelulosas que contiene, se observa que es una corriente muy diluida (84,7% en peso de agua) con baja concentración en xilosa (6,4%) lo que provoca que, aun utilizando levaduras específicas, el margen para la transformación a etanol es pequeño (calculamos que la corriente fermentada tendría un 2,6 % aproximadamente), lo que requiere estudiar el número de fermentadores que serían necesarios (Apartado 5.1) para tomar decisiones acerca de su viabilidad.

4.3.4. Lavador de gases

Por la parte superior del fermentador extraemos una corriente gaseosa formada en su mayor parte por dióxido de carbono, aunque también arrastra cierto porcentaje de etanol y agua que buscamos recuperar al entrar en contacto con una corriente de agua.

Condiciones	
CO ₂ corriente Nº 15 (%)	96,0
Etanol corriente Nº 15 (%)	0,5
$\dot{m}_{\text{corriente Nº 13}}/\dot{m}_{\text{corriente Nº 14}}$	2

Corriente	Nº 12	Nº 13	Nº 14	Nº 15
Flujo másico (kg/h)	$5,71 \times 10^3$	$9,62 \times 10^3$	$4,81 \times 10^3$	$1,05 \times 10^4$
Etanol (%)	13,6	-	0,5	7,1
Agua (%)	5,6	100,0	3,5	92,9
Dióxido de carbono (%)	80,8	-	96,0	-

Tabla 12: Corrientes implicadas en el lavador de gases y su composición.

4.3.5. Separación

En la etapa de recuperación de etanol son necesarias, al menos, dos columnas. La primera, columna de agotamiento, tiene como objetivo separar el etanol y el agua del resto de componentes presentes en la alimentación. La segunda, columna de destilación, busca recuperar por cabezas la mayor parte del etanol.

Fijamos la fracción en peso de etanol deseada en cada corriente, lo cual repercutirá en el dimensionado de los equipos (Apartado 5.2).

Condiciones	
Etanol corriente N° 17 (%)	70,0
Etanol corriente N° 18 (%)	1,0
Etanol corriente N° 19 (%)	93,0
Etanol corriente N° 20 (%)	1,0

Corriente	N° 16	N° 17	N° 18	N° 19	N° 20
Flujo másico (kg/h)	$3,84 \times 10^4$	$6,40 \times 10^3$	$3,20 \times 10^4$	$4,80 \times 10^3$	$1,60 \times 10^3$
Etanol (%)	12,5	70,0	1,0	93,0	1,0
Agua (%)	55,7	30,0	60,8	7,0	99,0
Otros (%)	31,8	-	38,2	-	-

Tabla 13: Corrientes implicadas en la separación y su composición.

4.3.6. Deshidratación

Gracias a la destilación podemos llegar a obtener etanol con concentraciones cercanas a la composición azeotrópica (96% en peso); sin embargo, para que pueda ser mezclado con gasolina es necesario que su contenido en agua sea muy bajo para evitar la formación de dos fases líquidas en la mezcla. En este caso utilizamos tamices moleculares que en su interior albergan sustancias granulares (zeolitas) con capacidad de retener sobre su superficie distintas especies químicas, siendo necesaria su regeneración (28).

Corriente	N° 21
Flujo másico (kg/h)	$4,49 \times 10^3$
Etanol (%)	99,5
Agua (%)	0,5

Tabla 14: Corriente final obtenida y su composición.

Capítulo 4. Descripción y análisis del proceso

La tabla 15 recoge, a modo resumen, los flujos máxicos (kg/h) y composición (porcentaje en peso) de las corrientes principales que intervienen en el proceso, identificando los componentes más relevantes y agrupando el resto dentro de la fila “Otros (%)” con el objeto de que resulte más sencillo un análisis inicial.

Corriente	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14	Nº 15	Nº 16	Nº 17	Nº 18	Nº 19	Nº 20	Nº 21
Flujo másico (kg/h)	3,76 x10 ⁵	1,06 x10 ⁵	4,83 x10 ⁵	4,13 x10 ⁵	6,98 x10 ⁴	1,00 x10 ⁴	7,98 x10 ⁴	4,92 x10 ⁴	3,06 x10 ⁴	3,06 x10 ³	2,79 x10 ⁴	5,71 x10 ³	9,62 x10 ³	4,81 x10 ³	1,05 x10 ⁴	3,84 x10 ⁴	6,40 x10 ³	3,20 x10 ⁴	4,80 x10 ³	1,60 x10 ³	4,49 x10 ³
Celulosa (%)	-	20,5	4,5	0,4	28,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hemicelulosa (%)	-	28,2	6,2	6,4	5,3	-	4,6	2,4	8,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lignina (%)	-	15,2	3,3	0,5	20,4	-	17,8	28,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua (%)	95,0	9,1	76,1	84,7	25,4	-	22,2	11,7	39,1	-	41,7	5,6	100	3,5	92,9	55,7	30,0	60,8	7,0	99,0	0,5
H₂S0₄ (%)	5,0	-	3,9	4,3	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azúcares Reductores (%)	-	-	-	-	-	-	17,6	9,3	30,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Enzimas (%)	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Levadura (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO₂ (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80,8	-	96,0	-	-	-	-	-	-	-
Etanol (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,5	13,6	-	3,5	7,1	12,5	70,0	1,0	93,0	1,0	99,5
Otros (%)	-	27,1	5,9	3,7	19,0	-	37,8	47,7	21,9	-	43,8	-	-	-	-	31,8	-	38,2	-	-	-

Tabla 15: Tabla de corrientes.

4.4. Balance de energía

Cada una de las etapas del proceso necesita una temperatura diferente para evolucionar de manera óptima. Supondremos que los equipos se encuentran perfectamente aislados evitando cualquier intercambio de energía con el entorno, lo que obliga a introducir las corrientes a la temperatura adecuada.

Únicamente falta determinar la temperatura de la alimentación de las columnas de destilación (supuestas bicomponente). Dado que en el interior del equipo ésta evoluciona en dirección vertical, conviene que la temperatura de la corriente sea lo más parecida posible a la del plato en el cual se introduce. Para ello, una vez conocido el plato y la fracción molar de etanol en el líquido (Apartado 5.2) se utiliza el gráfico que relaciona temperatura y composición (figura 16). Se procede de la misma manera para la corriente por cabezas y por colas.

Columna	Plato	X _{etanol}	Temperatura (° C)
1	1	0,48	80
	2	0,13	85
	6	0,01	94
2	1	0,84	78
	12	0,47	80
	15	0,01	94

Tabla 16: Temperaturas columnas de destilación.

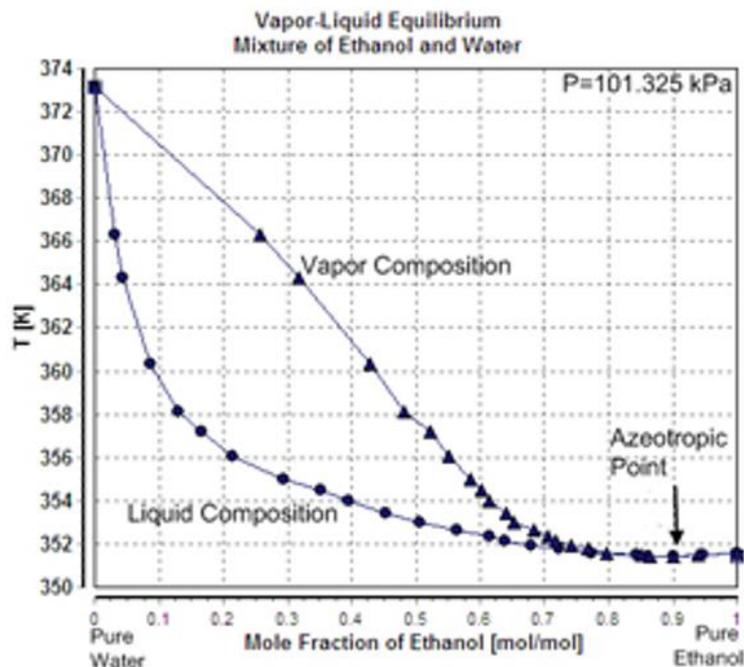


Figura 16: Diagrama de equilibrio L-V del sistema Etanol-Agua

La tabla 17 recoge las corrientes principales del proceso (no incluye el lavador de gases ni el tamiz deshidratador) y la temperatura que deben alcanzar para poder introducirse eficazmente en el siguiente equipo.

Corriente	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7	Nº 8
Temperatura (°C)	20	20	83	83	83	20	40	40
Temperatura operación (°C)	83	83	83	-	40	40	40	-

Corriente	Nº 9	Nº 10	Nº 16	Nº 17	Nº 18	Nº 19	Nº 20
Temperatura (°C)	40	20	37	80	94	78	94
Temperatura operación (°C)	37	37	85	80	-	-	-

Tabla 17: Temperatura de las corrientes principales del proceso.

La corriente Nº 1 transporta la materia prima sólida (paja de trigo) de modo que no le aportaremos calor. Por otro lado, la corriente Nº 10, que contiene levadura para la fermentación, no se calienta directamente a nivel industrial sino que se mezcla con cierto volumen de hidrolizado enzimático (ya caliente) y se vierte al interior del fermentador sobre el resto de líquido. Finalmente, la corriente Nº 9 debería enfriarse 3 °C, que se suponen despreciables ya que se perderán en el transporte por la red de tuberías.

Corriente	Nº 1	Nº 5	Nº 6	Nº 16
Flujo calor (kW)	$2,76 \times 10^4$	$3,49 \times 10^3$	$2,33 \times 10^2$	$2,14 \times 10^3$
Sentido	Absorbe	Cede	Absorbe	Absorbe

Tabla 18: Flujo de calor.

Con la finalidad de aprovechar esta energía incorporamos intercambiadores de calor en el proceso combinando las corrientes como se muestra en el diagrama de flujo, minimizando así la dependencia de corrientes externas (agua fría o vapor de agua). Suponiendo una eficacia en la transferencia del 90 %, la variación de temperatura se recoge en la tabla 19.

Corriente	Nº 1	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 8	Nº 16	Nº 18
Tª antes (°C)	20	83	83	20	40	37	94
Tª después (°C)	83	27,3	40	40	35,5	85	30

Tabla 19: Temperatura de las corrientes antes y después del intercambio de calor.

En las columnas de destilación tendremos un condensador total en cabezas y un ebullicor parcial en colas, tratando de que entre ambos consigan ser energéticamente autosuficientes.

Columna de agotamiento (Columna 1)

- Condensador

$$q_c = V \cdot \bar{\lambda} \rightarrow \bar{\lambda} = \lambda_{vapor\ etol} \cdot x_{etol,V} + \lambda_{vapor\ agua} \cdot x_{agua,V}$$

V (kg/h)	% peso Etanol	λ etanol (kJ/kg)	% peso Agua	λ agua (kJ/kg)	λ mezcla (kJ/kg)	Q retirado (kW)
$9,08 \times 10^3$	70	$8,41 \times 10^2$	30	$2,26 \times 10^3$	$1,27 \times 10^3$	$3,19 \times 10^3$

- Ebullicor

$$q_w = V' \cdot \bar{\lambda}_V \rightarrow \bar{\lambda}_V = \lambda_{vapor\ etol} \cdot x_{etol,V} + \lambda_{vapor\ agua} \cdot x_{agua,V}$$

V (kg/h)	% peso Etanol	λ etanol (kJ/kg)	% peso Agua	λ agua (kJ/kg)	λ mezcla (kJ/kg)	Q aportado (kW)
$5,27 \times 10^3$	2	$8,41 \times 10^2$	98	$2,26 \times 10^3$	$2,23 \times 10^3$	$3,27 \times 10^3$

Como aportamos más calor del retirado es necesario vapor de agua para compensar ese déficit, aprovechando el cambio de fase (Flujo vapor de agua = $1,15 \times 10^2$ kg/h).

Columna de destilación (Columna 2)

- Condensador

$$q_c = V \cdot \bar{\lambda} \rightarrow \bar{\lambda} = \lambda_{vapor\ etol} \cdot x_{etol,V} + \lambda_{vapor\ agua} \cdot x_{agua,V}$$

V (kg/h)	% peso Etanol	λ etanol (kJ/kg)	% peso Agua	λ agua (kJ/kg)	λ mezcla (kJ/kg)	Q retirado (kW)
$1,96 \times 10^4$	93	$8,41 \times 10^2$	7	$2,26 \times 10^3$	$9,40 \times 10^2$	$5,13 \times 10^3$

- Ebullicor

$$q_w = V' \cdot \bar{\lambda}_V \rightarrow \bar{\lambda}_V = \lambda_{vapor\ etol} \cdot x_{etol,V} + \lambda_{vapor\ agua} \cdot x_{agua,V}$$

V (kg/h)	% peso Etanol	λ etanol (kJ/kg)	% peso Agua	λ agua (kJ/kg)	λ mezcla (kJ/kg)	Q aportado (kW)
$8,60 \times 10^3$	2	$8,41 \times 10^2$	98	$2,26 \times 10^3$	$2,24 \times 10^3$	$5,34 \times 10^3$

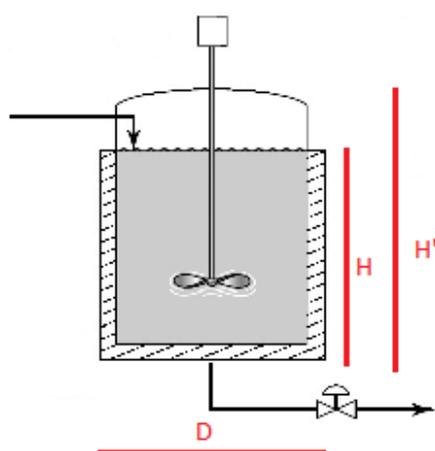
Como aportamos más calor del retirado es necesario vapor de agua para compensar ese déficit, aprovechando el cambio de fase (Flujo vapor de agua = $3,34 \times 10^2$ kg/h).

CAPÍTULO 5
DESCRIPCIÓN Y
DIMENSIONADO DE EQUIPOS

CAPÍTULO 5. DESCRIPCIÓN Y DIMENSIONADO DE EQUIPOS

5.1. Depósitos

Una vez conocida la capacidad de la planta y los flujos másicos con los que se va a trabajar, se procede a dimensionar los equipos de acuerdo con el tiempo de residencia de cada etapa. Como primera aproximación supondremos que el diámetro y altura del depósito son iguales ($D \approx H$), aunque posteriormente se realizará un sobredimensionado en altura (H') para evitar el desbordamiento del volumen desplazado al introducir el agitador, posibles fugas durante la agitación...



$$t_{residencia} = \frac{V_{tanque}}{\dot{V}}$$

$$V_{tanque} = \pi r^2 \cdot H = \pi \frac{D^2}{4} \cdot H \approx \pi \frac{D^3}{4}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V_{tanque}}{\pi}}$$

Para realizar los cálculos es necesario trabajar con flujo volumétrico (m^3/h), obtenido a partir del flujo másico gracias a la densidad de cada uno de los componentes que integran la corriente. Como ya se hizo en los balances de masa, cuando no sea posible determinar esta densidad de manera sencilla, se tomará como referencia la del agua.

Densidad (g/L)	
Paja anhidra	400
Agua	1000
Ácido sulfúrico	1840

A continuación, se calcula el volumen necesario en cada etapa (el dimensionado de las columnas de destilación se aborda por separado en el Apartado 5.2). El sobredimensionado en la fermentación es mayor que en los otros casos para evitar fugas al ascender la espuma generada en el proceso.

Etapa	Pretratamiento	Hidrólisis enzimática	Fermentación
Flujo volumétrico total (m ³ /h)	618,8	79,8	30,6
t residencia (h)	6	24	72
Sobredimensionado (%)	30	30	50
Diámetro, D (m)	16,8	13,5	14,1
Altura, H' (m)	21,8	17,5	21,1
Volumen necesario (m ³)	4827	2489	3300

Tabla 20: Volumen necesario en cada etapa.

Como vemos, los depósitos demandados serían excesivamente grandes, optando por trabajar con varios depósitos más pequeños dispuestos en paralelo, favoreciendo así la aproximación a un proceso continuo. Además, para tener capacidad de reacción ante un imprevisto, como puede ser un fallo de bomba o válvula, en cada etapa se contará con algún depósito más de lo estrictamente necesario.

Etapa	Pretratamiento	Hidrólisis enzimática	Fermentación
Volumen depósito (m ³)	700	700	400
t residencia (h)	6	24	72
Flujo volumétrico por depósito (m ³ /h)	117	29	5,6
Flujo volumétrico total (m ³ /h)	618,8	79,8	30,6
N° depósitos exacto	6	3	6
Diámetro, D (m)	9,3	9,3	7,8
Altura, H' (m)	12,0	12,0	11,6
N° depósitos final	8	4	8

Tabla 21: Depósitos necesarios y dimensiones.

Si se llevara a cabo la fermentación secundaria tal y como se sugiere en el Apartado 4.3.3, tras realizar un balance de materia considerando todas las variables y condiciones de operación, se calcula que la corriente obtenida tendría un 2,6% en peso de etanol, necesitando para ello un total de 74 depósitos. Este resultado descarta inmediatamente dicha posibilidad por la alta exigencia de equipos (siete veces superior a la fermentación principal) y su baja obtención, considerando la inversión como irrecuperable.

5.1.1. Agitación

Para asegurar una mezcla homogénea en el interior y que el proceso sea eficaz, todos los depósitos incorporan un mecanismo de agitación diseñado, y con un consumo de potencia, que depende de variables como (29):

- Dimensiones principales del tanque y del rodete: diámetro del tanque, diámetro del rodete, altura del líquido, ancho de las placas deflectoras (aumentan la turbulencia), distancia del fondo del tanque hasta el rodete y dimensiones de las paletas.
- Viscosidad y densidad del fluido.
- Velocidad de giro del agitador.

El cálculo de la potencia consumida se hace relacionando números adimensionales (Número de Reynolds y Número de Potencia) por medio de gráficos que dependen de las características geométricas del agitador y de si están presentes o no las placas deflectoras. Sin embargo, el hecho de no conocer a priori las propiedades del fluido impide aplicar este procedimiento y nos obliga a recurrir a datos experimentales para conseguir una primera aproximación:

	Pretratamiento	Hidrólisis enzimática	Fermentación
Volumen depósito (m ³)	700	700	400
Valores típicos consumo (kW/m ³)	4	2	0,6
Potencia consumida por depósito (kW)	2800	1400	240

Tabla 22: Potencia consumida en cada etapa.

El pretratamiento y la hidrólisis enzimática requieren un tipo de agitador capaz de generar fuertes movimientos con viscosidades elevadas. Según las recomendaciones y especificaciones de catálogos comerciales (consultado INOXPA), escogemos un agitador helicoidal (figura 17a). Este modelo proporciona un flujo principal axial y es capaz de trabajar a velocidad variable entre 3 y 200 rpm. Durante la fermentación se trabaja con fluidos de media o baja viscosidad y, en estos casos, a nivel industrial es aconsejable utilizar un agitador de turbina con palas planas inclinadas (figura 17b), consiguiendo de nuevo un flujo axial. Dado que el tanque fermentador tiene unas dimensiones considerables, optamos por colocar tres conjuntos de palas equidistantes sobre el mismo eje.

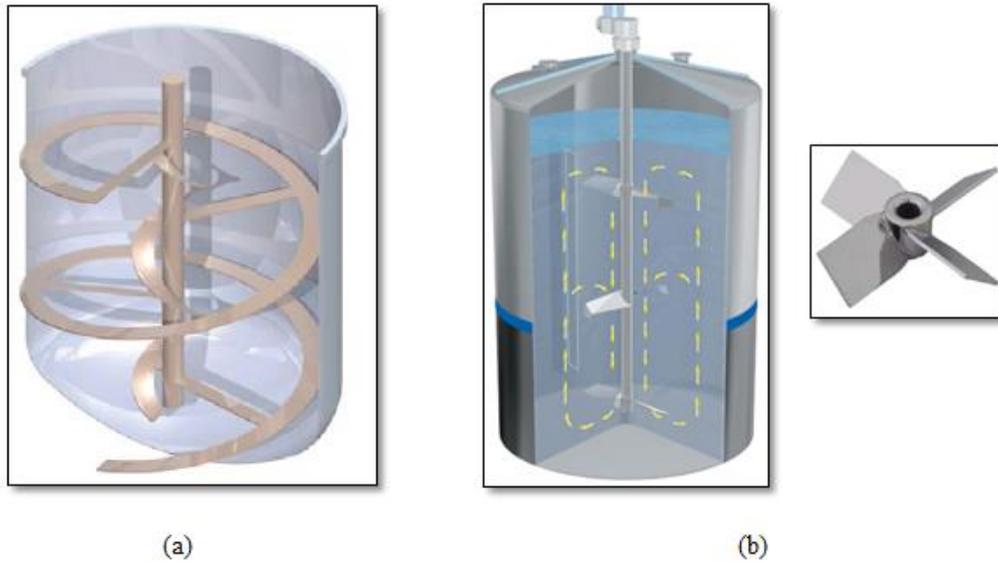


Figura 17: (a) Agitador helicoidal; (b) Agitador de turbina con palas planas inclinadas (30).

5.2. Columnas de destilación

Con el objetivo de facilitar el dimensionado de ambas columnas, supondremos éstas como bicomponente (etanol y agua) utilizando su diagrama de equilibrio. La primera (columna de agotamiento) extrae por colas todos los compuestos introducidos con la alimentación que sean diferentes al etanol o agua, estando formada por pocos platos con agujeros de gran diámetro para favorecer la separación por gravedad. La segunda (columna de destilación) obtiene por cabezas una corriente compuesta esencialmente por etanol cuya pureza viene limitada por la existencia del azeótropo. Tendrá mayor número de platos que la anterior y agujeros de menor sección.

Dado que la alimentación se realiza en estado líquido, se representa con una vertical sobre el diagrama. Además, trabajaremos con flujos y fracciones molares.

	N° 16	N° 17	N° 18	N° 19	N° 20
Flujo molar (mol/h)	1,29x10 ⁶	2,04x10 ⁵	1,09x10 ⁶	1,16x10 ⁵	8,83x10 ⁴
Fracción molar etanol (%)	8,1	47,7	0,6	83,9	0,4

5.2.1. Columna de agotamiento

Línea de operación superior

$$y_{i+1} = \frac{L_1}{V_1} x_i + \frac{D_1}{V_1} x_{D1}$$

$D_1 \equiv$ flujo molar de la corriente N° 17.

Para calcular los flujos molares de las corrientes en la parte superior de la columna (V_1, L_1), establecemos la razón de reflujo como 1,75 veces el reflujo mínimo, que equivale a la pendiente de la recta que une la corriente extraída por cabezas con el cruce entre la alimentación y la línea de equilibrio:

$$\left(\frac{L_1}{V_1}\right) = 1,75 \left(\frac{L_1}{V_1}\right)_{min}$$

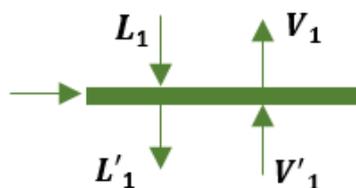
$$V_1 = L_1 + D_1$$

Línea de operación inferior

$$y_{i+1} = \frac{L'_1}{V'_1} x_i - \frac{V_i}{V'_1} x_{Vi}$$

$V_i \equiv$ flujo molar de la corriente N° 18.

En este caso, realizamos un balance de materia a la zona de alimentación diferenciando entre estados, de manera que la corriente de vapor se mantiene constante:



$$L'_1 = L_1 + Alimentación(N^\circ 16)$$

$$V_1 = V'_1$$

Tras la resolución de los sistemas anteriores, obtenemos los flujos molares que intervienen y los sustituimos en las expresiones de las líneas de operación:

	L_1	L'_1	$V_1 \equiv V'_1$
Flujo molar (mol/h)	$8,54 \times 10^4$	$1,38 \times 10^6$	$2,89 \times 10^5$

Línea operación superior	Línea operación inferior
$y_{i+1} = 0,2952x_i + 0,3363$	$y_{i+1} = 4,762x_i - 0,024$

Finalmente, determinamos la sección transversal de la columna, e indirectamente su diámetro, a partir del caudal que la recorre utilizando la corriente de vapor, sus propiedades físicas y la velocidad de ascenso. Como la composición del vapor varía en función de la cota vertical, trabajaremos con la densidad del destilado ya que posee mayor concentración de etanol enfrentándonos a la situación más penalizante.

$$V = V' = u \cdot S \cdot \rho \rightarrow S = \frac{V}{u \cdot \rho}$$

Donde u es la velocidad de ascenso, supuesta en 0,8 m/s; V el caudal de vapor (kg/h); y ρ la densidad de la corriente N° 19, obtenida como:

$$\rho = \% \text{ peso etanol} \cdot \rho_{\text{vapor etanol}} + \% \text{ peso agua} \cdot \rho_{\text{vapor agua}}$$

siendo $\rho_{\text{vapor etanol}} = 1,590 \text{ kg/m}^3$; $\rho_{\text{vapor agua}} = 0,596 \text{ kg/m}^3$.

En el gráfico de la figura 18 representamos el número de platos teóricos necesarios (cada escalón equivale a un plato) incluyendo el ebullición parcial que, al no encontrarse en el interior de la columna, se descuenta del resultado. Según el corte con la vertical, es en el segundo plato, contando desde la parte superior, en el que se introduce la alimentación. Además, si fijamos una distancia en vertical entre platos, conoceremos la altura del equipo.

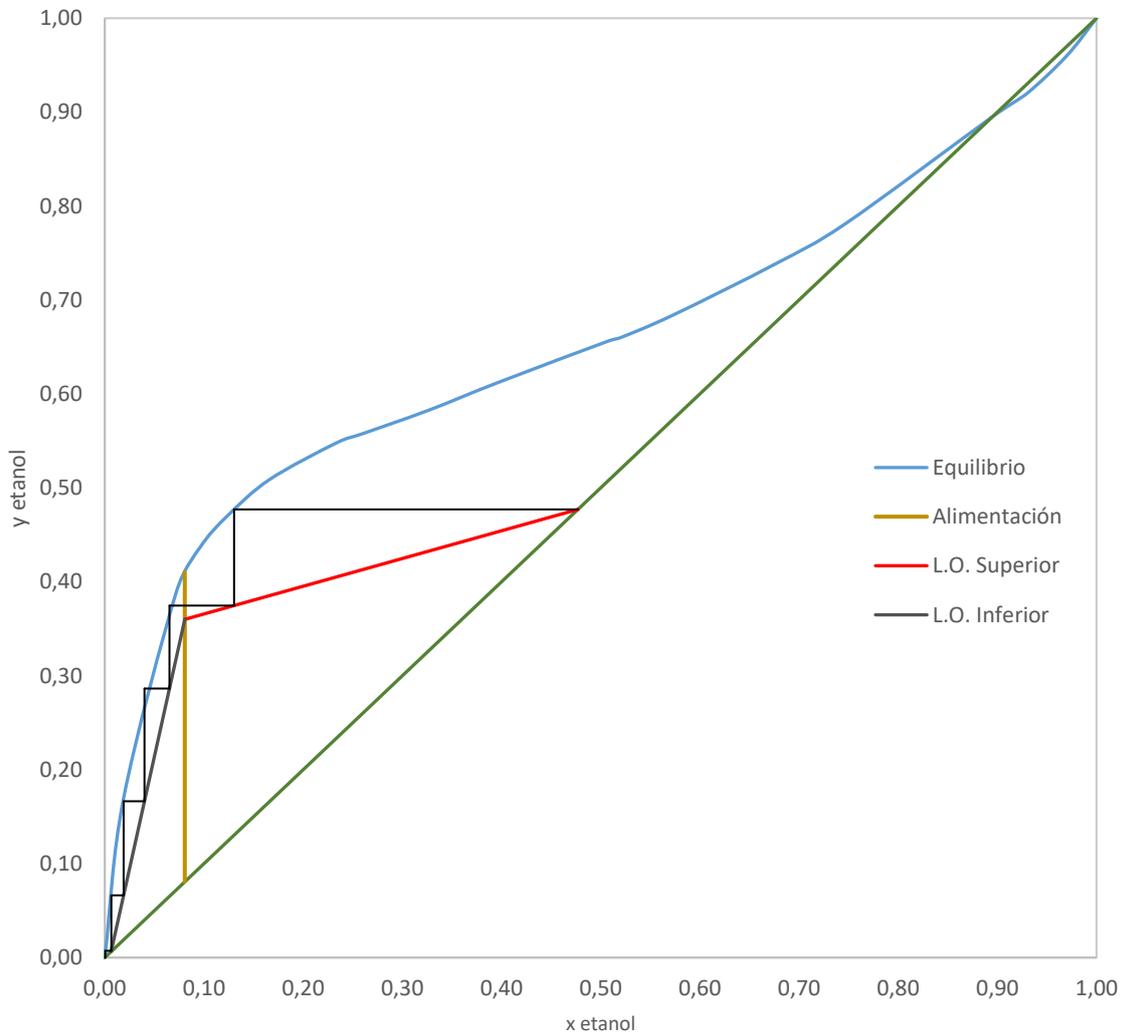


Figura 18: Platos necesarios en la columna de agotamiento.

Columna de Agotamiento	
Platos teóricos	5
Eficacia (%)	50
Separación entre platos (m)	0,30
Platos reales	10
Altura columna (m)	3,30
Diámetro columna (m)	1,80

Tabla 23: Dimensionado de la columna de agotamiento.

5.2.2. Columna de destilación

Línea de operación superior

$$y_{i+1} = \frac{L_2}{V_2} x_i + \frac{D_2}{V_2} x_{D2}$$

$D_2 \equiv$ flujo molar de la corriente N° 19.

Debido a la proximidad con el azeótropo, no podemos calcular el reflujo mínimo como se ha hecho en la columna anterior porque la recta trazada superaría la curva de equilibrio. Por ello, en lugar de buscar el corte entre la recta de alimentación y la curva de equilibrio, buscamos la tangencia con ésta última y, a partir de esa referencia, multiplicamos por una constante para establecer la razón de reflujo deseada.

$$\left(\frac{L_2}{V_2}\right) = 1,20 \left(\frac{L_2}{V_2}\right)_{min}$$

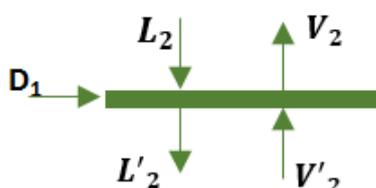
$$V_2 = L_2 + D_2$$

Línea de operación inferior

$$y_{i+1} = \frac{L'_2}{V'_2} x_i - \frac{C}{V'_2} x_{Vi}$$

$C \equiv$ flujo molar de la corriente N° 20.

En este caso sí que procedemos igual, planteando un balance de materia al plato en el que se introduce la alimentación:



$$L'_2 = L_2 + \text{Alimentación}(N^\circ 17)$$

$$V_2 = V'_2$$

	L_2	L'_2	$V_2 \equiv V'_2$
Flujo molar (mol/h)	$3,57 \times 10^5$	$5,61 \times 10^5$	$4,73 \times 10^5$

Línea operación superior	Línea operación inferior
$y_{i+1} = 0,7556x_i + 0,2050$	$y_{i+1} = 1,187x_i - 0,0007$

El cálculo del diámetro de la columna difiere ligeramente del procedimiento seguido en el caso anterior ya que ahora únicamente tenemos etanol y agua como componentes, de manera que la densidad utilizada será un promedio entre la del destilado y la del vapor obtenido por colas, acercándonos más a la realidad.

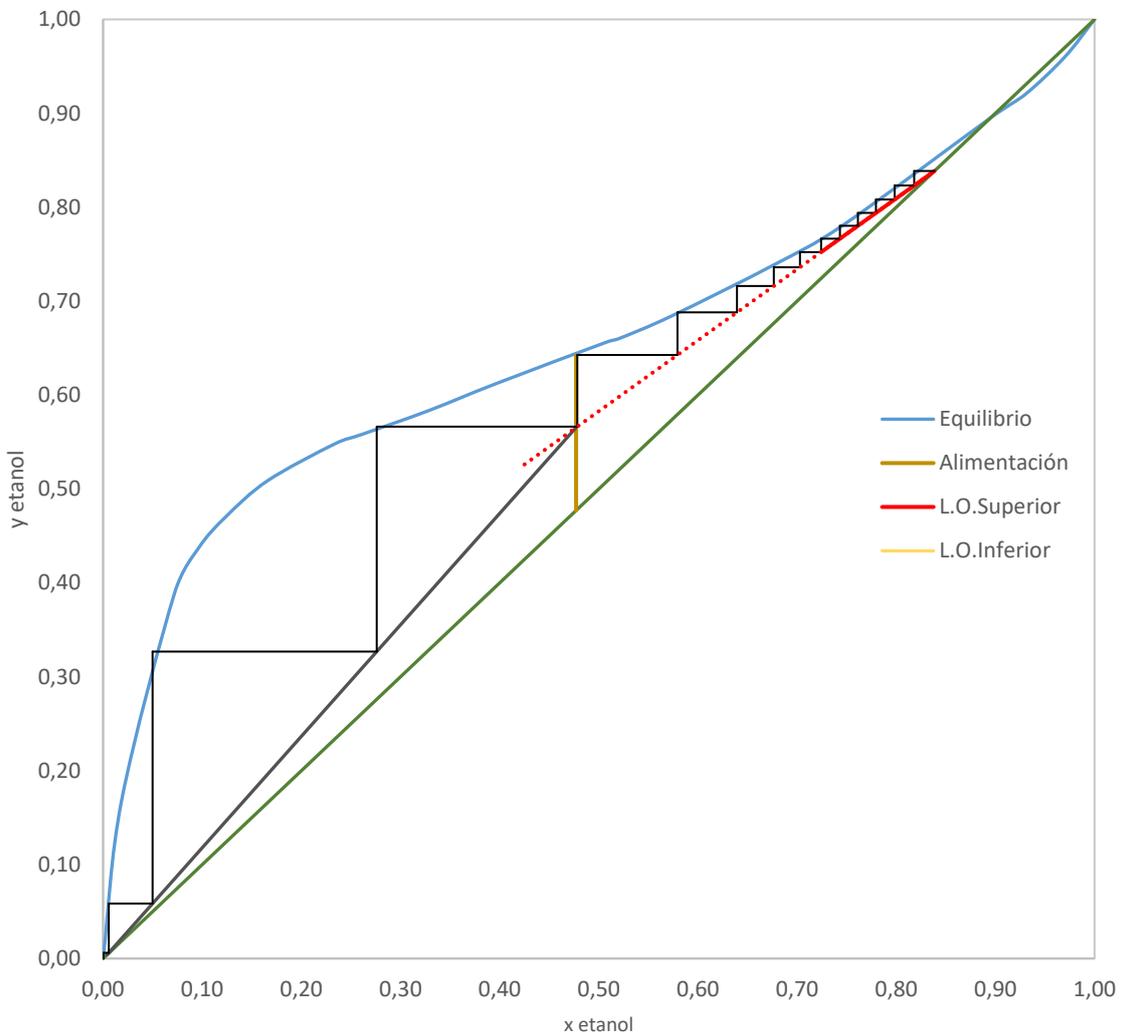


Figura 19: Platos necesarios en la columna de destilación.

Columna de Destilación	
Platos teóricos	14
Eficacia (%)	50
Separación entre platos (m)	0,30
Platos reales	28
Altura columna (m)	8,70
Diámetro columna	2,90

Tabla 24: Dimensionado de la columna de destilación.

CAPÍTULO 6
EVALUACIÓN ECONÓMICA

CAPÍTULO 6. EVALUACIÓN ECONÓMICA

En este apartado se recogen los costes de los principales equipos y las materias primas que intervienen en el proceso de obtención de bioetanol, así como posibles precios de venta del producto y residuos obtenidos de acuerdo con la situación de mercado, lo que proporcionará una idea de la posible inversión inicial requerida y de su tiempo de recuperación. Sin embargo, debido a la finalidad de este trabajo, se trata de un estudio previo muy focalizado en el proceso que no considera partidas importantes como pueden ser la adquisición del terreno y su acondicionamiento, construcción y dotación de instalaciones...

Para llevar a cabo los cálculos, se hace uso de la herramienta CAPCOST que, por medio de una serie de algoritmos y factores de corrección recogidos en su base de datos, es capaz de estimar el precio de los equipos una vez introducidos parámetros básicos relativos al diseño (tipo de equipo, materiales de construcción, dimensiones...) o a las condiciones de operación (potencia consumida, presión de trabajo...), así como la evolución del valor del proyecto a lo largo de su vida.

Comenzamos estimando un periodo de construcción y puesta a punto del proyecto de dos años, realizando la distribución de la inversión de manera que se destine el 60% para el primer año y el 40% restante para el segundo.

Project Life (Years after Startup)	10
Construction period	2
Distribution of Fixed Capital Investment (must sum to one)	
End of year One	60%
End of year Two	40%

A continuación, analizamos los equipos principales y el número de unidades necesarias, recogido en el capítulo 5, determinando aproximadamente su coste unitario y total. Todos ellos están identificados de acuerdo a la nomenclatura empleada en el diagrama de flujo (figura 15), a excepción de aquellos que se encuentran distribuidos a lo largo del proceso pero que, para un estudio inicial, pueden considerarse iguales. Un ejemplo claro es el caso de las bombas, agrupadas bajo el mismo conjunto P-xxx.

Evaluamos económicamente las materias primas, productos y residuos obtenidos. Por un lado, la paja de trigo representa el coste principal de todas las materias primas con un precio medio de 20 €/tn en el 2014, año elegido como referencia para tomar datos y realizar el estudio, mientras que las enzimas y levaduras utilizadas en la hidrólisis y fermentación respectivamente, no se contemplan por demandar cantidades mucho menos significativas. Por otro lado, la ganancia asociada a la venta del bioetanol producido dependerá de la situación de mercado. Además, se plantea la posibilidad de rentabilizar el residuo sólido obtenido tras el filtrado posterior a la hidrólisis enzimática por considerar la opción de venta a bajo precio a una empresa exterior para su aprovechamiento energético.

Material Name	Classification	Price	Flowrate	Annual Cost
Paja de trigo	Raw Material	0,020 €/kg	106.000 kg/h	17.642.640,00 €
Etanol	Product	-0,700 €/L	5.684 L/h	-33.108.918,99 €
Residuo sólido	Product	-0,001 €/kg	49.200 kg/h	-409.442,40 €

Tabla 26: Evaluación económica de los materiales.

Con toda la información obtenida, estudiamos la viabilidad del proyecto en función de los años que se consideran necesarios para recuperar la inversión. Se muestran diferentes situaciones variando el precio de venta del bioetanol, que será el factor decisivo para aceptar o descartar la alternativa planteada.

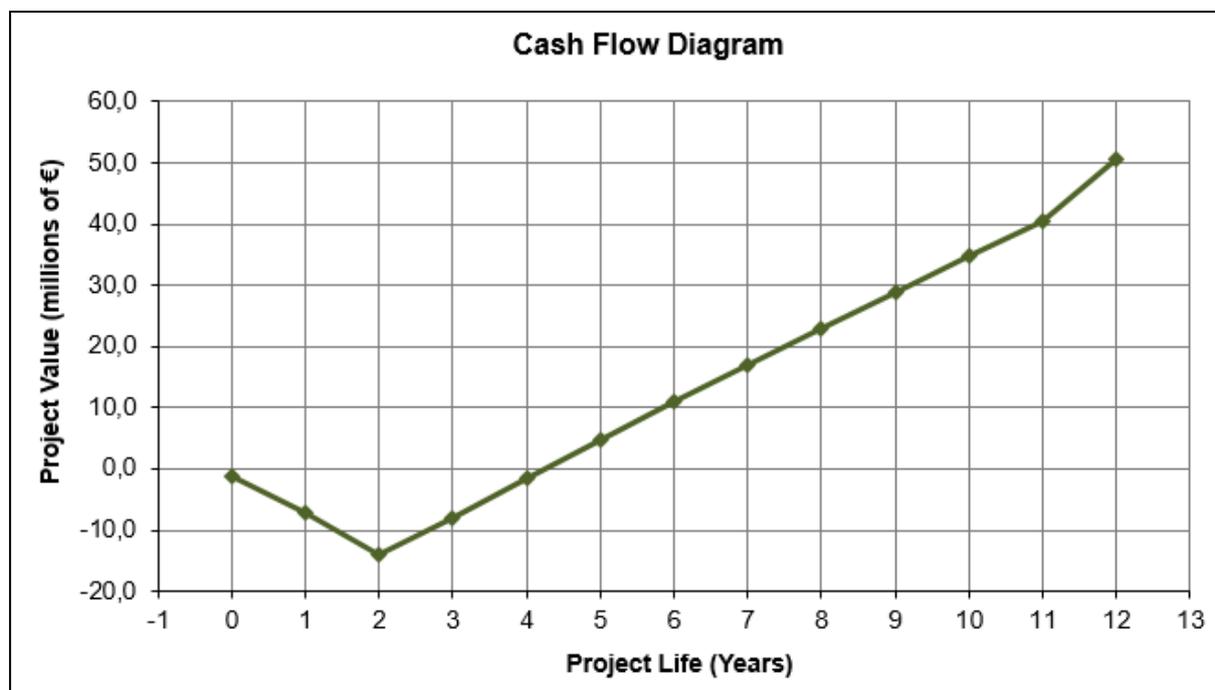


Figura 20: Viabilidad del proyecto con 0,70 €/L etanol y 20 €/tn paja.

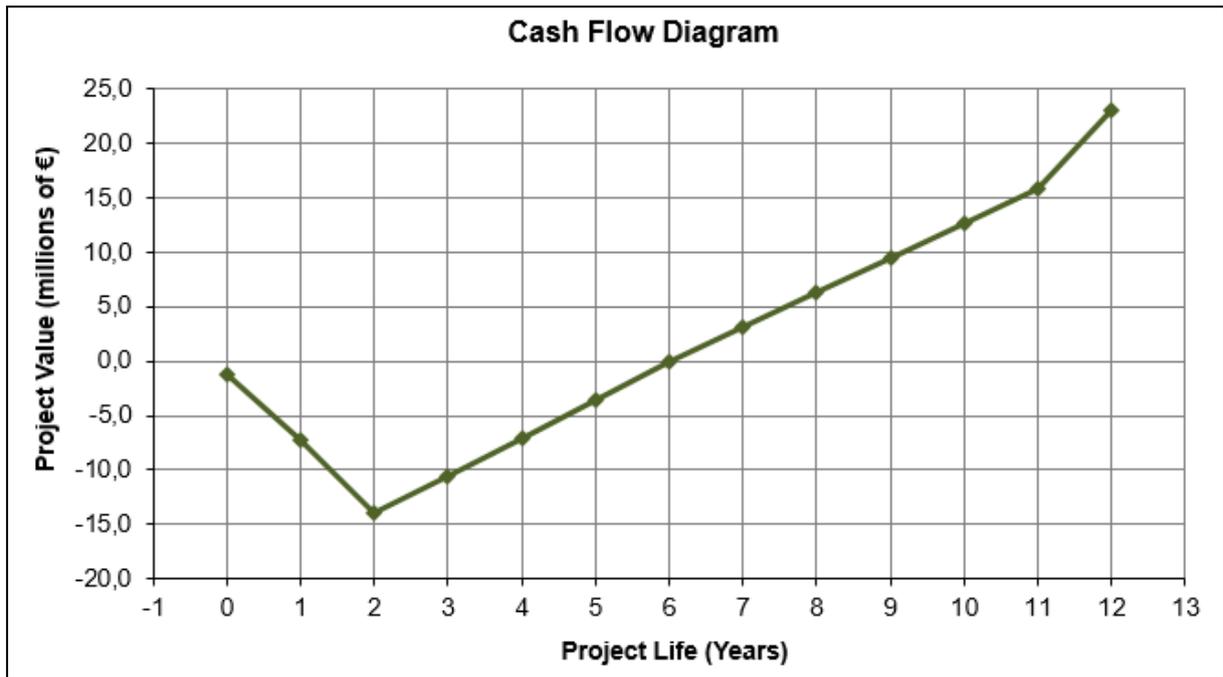


Figura 21: Viabilidad del proyecto con 0,60 €/L etanol y 20 €/tn paja.

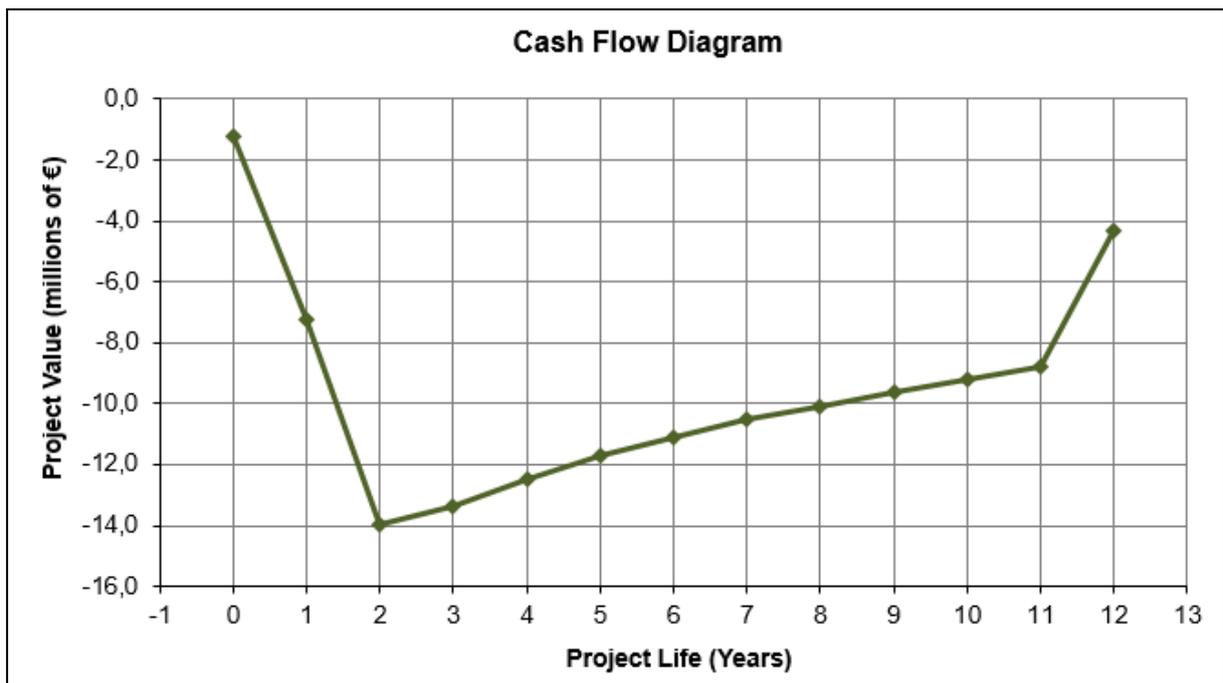


Figura 22: Viabilidad del proyecto con 0,50 €/L etanol y 20 €/tn paja.

A la vista de los resultados, suponiendo el coste de la paja de trigo a 20 €/tn, cuando el precio del bioetanol se encuentre por debajo de 0,6 €/L la alternativa planteada no resulta viable dado que no se recupera la inversión en un plazo razonable. Sin embargo, si está en 0,7 €/L, la situación es mucho más favorable dado que aproximadamente a los cuatro años del inicio del

proyecto (dos tras la finalización de la construcción) se recuperaría la inversión realizada en equipos y materiales, comenzando a obtener beneficio.

Centrándonos en esta última posibilidad por ser la más atractiva, barajamos la posibilidad de enfrentarnos a un año de cosecha de cereal poco fructífera, lo cual provocaría un incremento en el precio de la materia prima, tomando 50 €/tn como posible precio de adquisición.

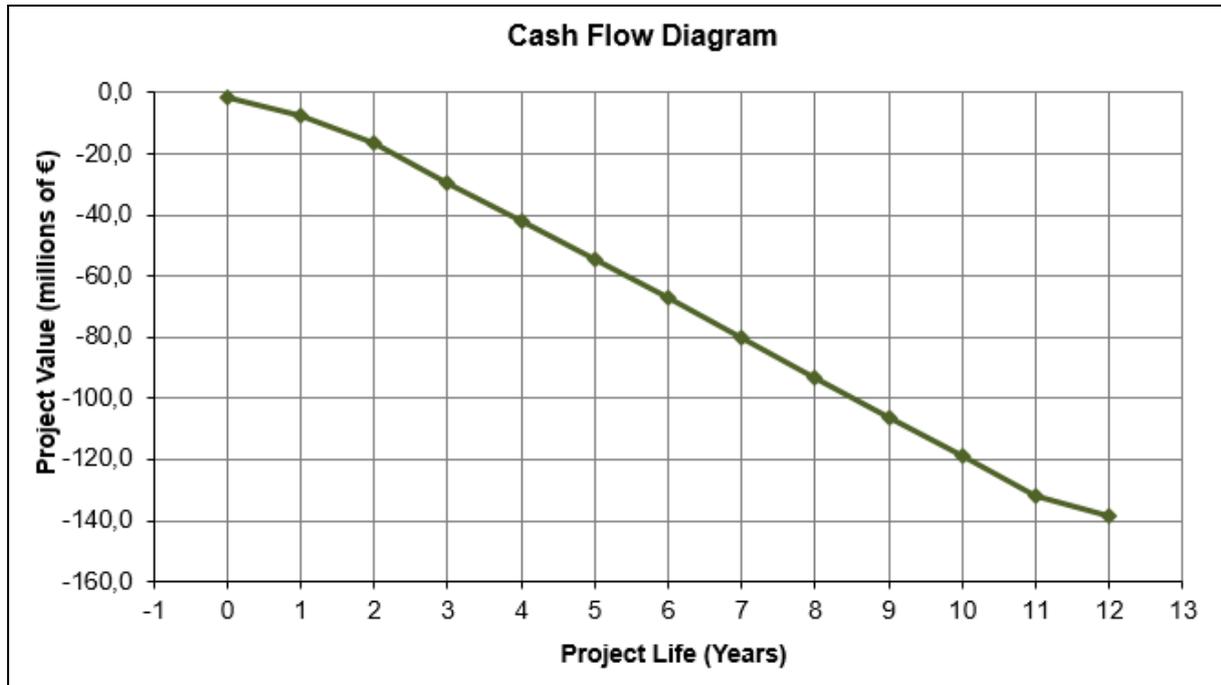


Figura 23: Viabilidad del proyecto con 0,70 €/L etanol y 50 €/tn paja.

En este caso, el proyecto sería claramente descartado porque en ningún momento se observa una tendencia positiva que indique cierta recuperación, sino que en todo momento se incurriría en pérdidas.

Por todo ello, resulta recomendable extender y adaptar el proceso para poder utilizar otro tipo de materias primas que permitan reducir los costes de compra para asegurar la viabilidad económica del proyecto.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

De todo lo anteriormente estudiado, se pueden extraer las conclusiones que se detallan a continuación:

- 1) El cultivo más extendido en Castilla y León (maneja datos del año 2014) es el trigo, con una alta tasa de generación de residuos (0,5 kg paja/kg trigo) seleccionados como materia prima para nuestro proceso con el objetivo de no intervenir o perjudicar al sector alimenticio, enfocando la producción hacia etanol de segunda generación.
- 2) Burgos es la provincia con mayor superficie destinada a este cereal, optando por localizar la planta en la zona para encontrarnos más próximos a proveedores potenciales y reducir los costes de desplazamiento.
- 3) Como pretratamiento, la hidrólisis con ácido sulfúrico diluido al 5% en peso presenta buenos resultados sobre paja de trigo, estando su uso ampliamente extendido a nivel industrial.
- 4) Dado que la composición de la corriente pretratada es elevada en celulosa, para la hidrólisis enzimática recomendamos utilizar un cóctel de celulosas producidas por el hongo *Trichoderma reesei* con una relación de 500 $\mu\text{L/g}$.
- 5) La fermentación de los azúcares de la corriente principal se realiza con levadura *Saccharomyces cerevisiae*. Sin embargo, intentar fermentar la corriente secundaria obtenida en el pretratamiento no resulta rentable ante el elevado requerimiento de equipos.
- 6) Para la recuperación de etanol son necesarias, al menos, dos columnas de destilación: la primera para eliminar todos los compuestos muy densos y poco volátiles, y la segunda para separar el agua y el etanol.
- 7) El rendimiento, bajo las condiciones de operación señaladas, sería de 46 g etanol/kg paja.
- 8) Con el objetivo de reducir la dependencia de fuentes de energía externas, las corrientes se combinan por medio de intercambiadores de calor aprovechando su temperatura. Aun así, las columnas sí que necesitan el aporte de vapor en el ebullición parcial.

- 9) Es importante asegurar la continuidad de producción a lo largo del año, por lo que sería recomendable estudiar la posibilidad de ampliar el tipo de materias primas utilizadas y los cambios a realizar para adaptar el proceso, evitando con ello la dependencia de un único cultivo.
- 10) De acuerdo con el punto anterior, el estudio económico indica que la utilización exclusiva de paja de trigo solamente resulta rentable bajo condiciones muy concretas y favorables de mercado, siendo conveniente extender el estudio para poder combinar con otras materias primas.

ANEXOS

Anexo 1: Cálculos balances de materia

ANEXOS

ANEXO 1. Cálculos balances de materia

PRETRATAMIENTO

Componente	Paja de trigo	Paja de trigo pretratada*
Celulosa	22,5%	40,8%
Hemicelulosa	31,0%	4,8%
Lignina	16,7%	28,9%
Contenido celular	25,2%	16,8%
Cenizas	4,6%	8,7%

* H₂SO₄ del 5%, 83 °C, 25 mL/g y 6 horas

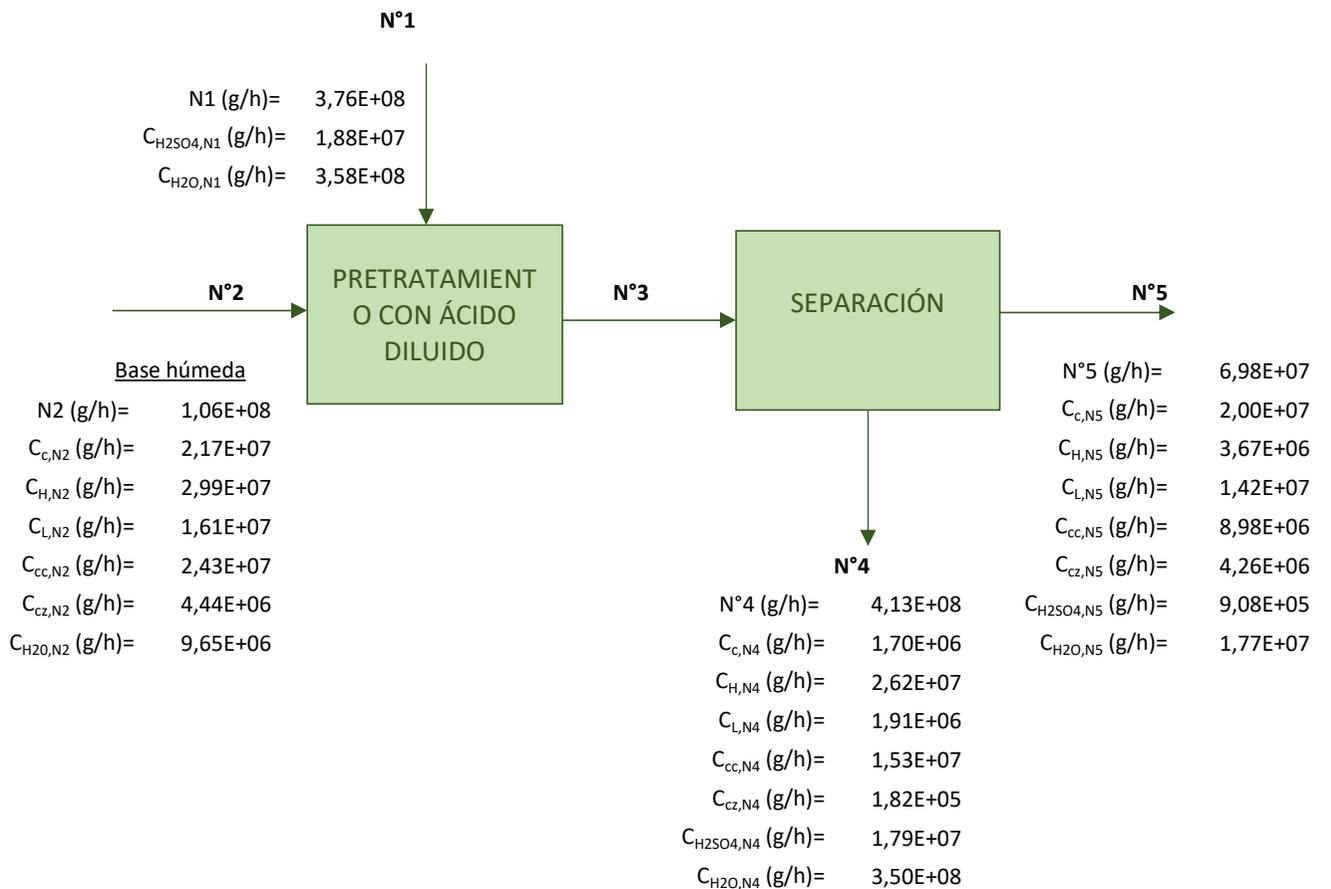
Con este pretratamiento se solubiliza el 49,4% de la paja inicial, deduciendo que el 92,2% de las hemicelulosas han pasado a disolución mientras que la celulosa sólo se ha solubilizado un 8,2%.

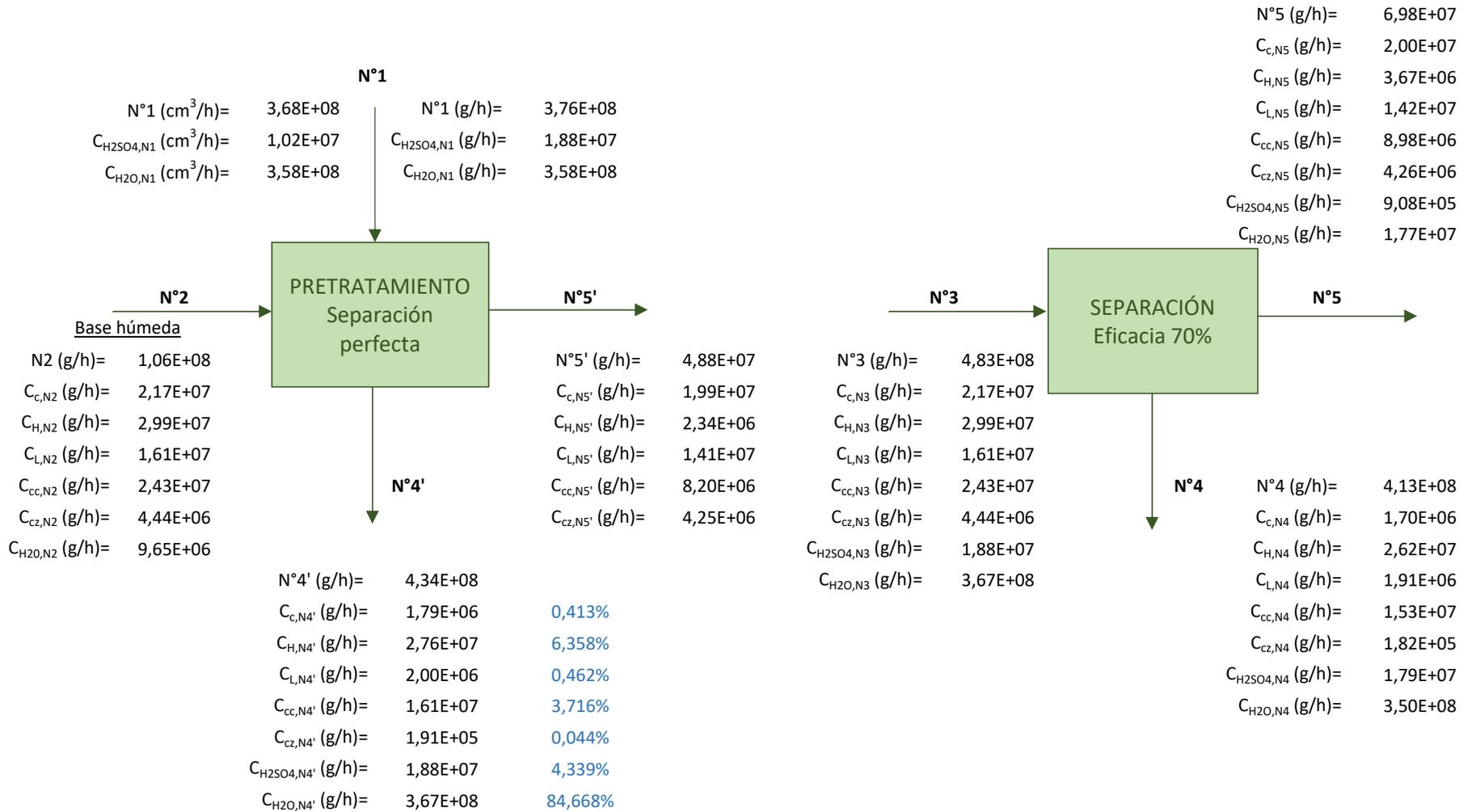
25 mL/g → mL corriente N°1/g paja inicial
 5 % en peso · (g H₂SO₄/g corriente N°1)*100
 1 mL = 1cm³

Base de cálculo (g/h)	9,65E+07
Paja solubilizada	49,4%
Hemicelulosa solubilizada	92,2%
Celulosa solubilizada	8,2%
Concentración H ₂ SO ₄	5%
Densidad H ₂ SO ₄ (g/cm ³)	1,84
Densidad H ₂ O (g/cm ³)	1,00

Humedad inicial	10%
Eficacia separación	70%
Materia Seca Corriente N°3	20%

CALCULAMOS LA **CORRIENTE A** SABIENDO QUE EN LA MEZCLA ENTRANTE N°3 QUEREMOS UN **20% PESO DE MATERIA SECA**



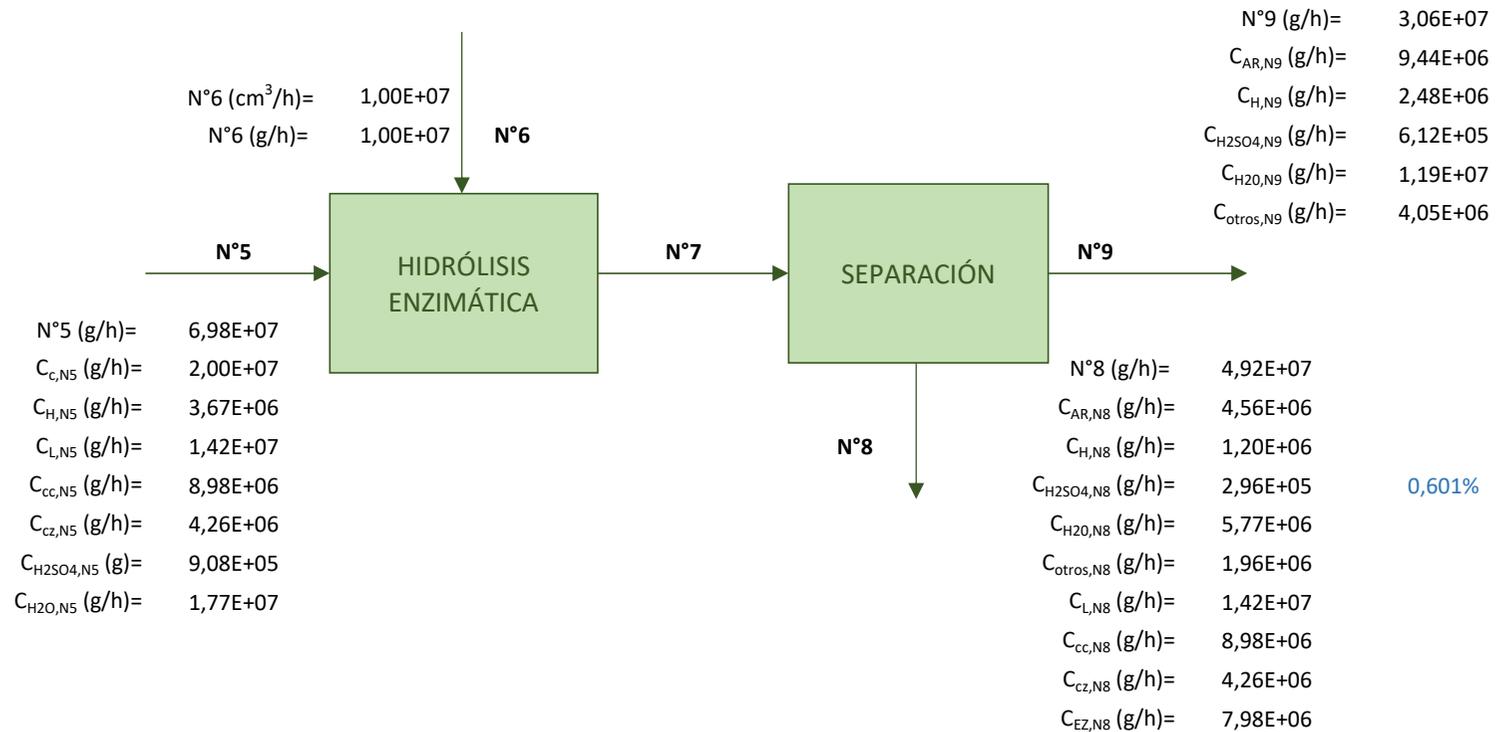


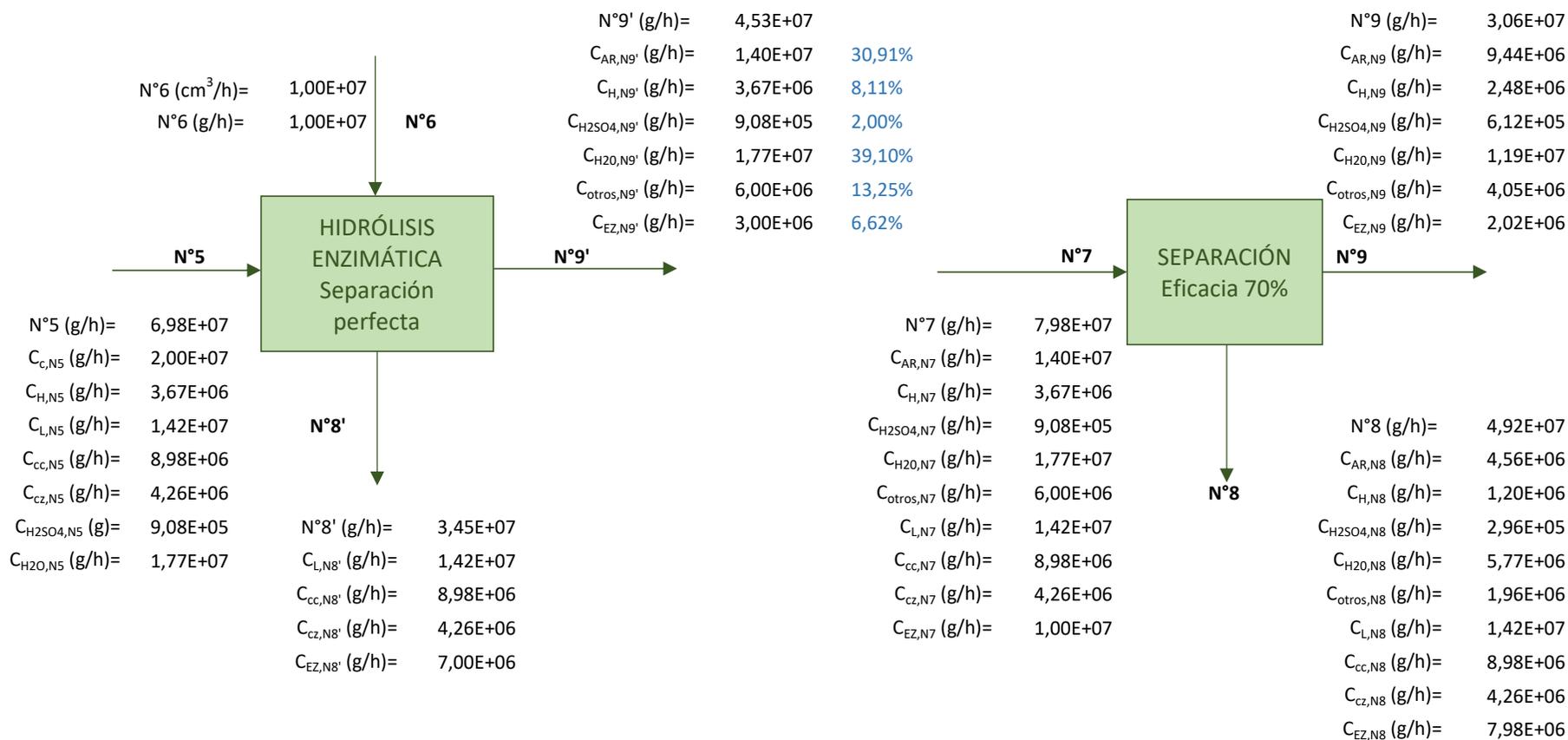
HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA

pH = 4,9	
Temperatura = 40 °C	
Tiempo residencia = 24 horas	
E/S (μL enzima/g celulosa)	500
Conversión C - AR	70%
Eficacia separación	70%
Densidad N°6 (g/cm ³)	1,00
Enzimas corriente N°8'	70%

Bajo las condiciones de operación propuestas, se representa el modelo hiperbólico propuesto por Holtzapfle obteniendo cómo varía la conversión máxima de glucosa con la relación E/S. A partir de E/S = 500 μL/g la conversión crece poco (curva cercana a la horizontal) y emplea grandes cantidades de enzima.

Con esa relación E/S entramos en las gráficas que nos determinan la conversión a azúcares reductores y glucosa en función del tiempo de residencia.





FERMENTACIÓN

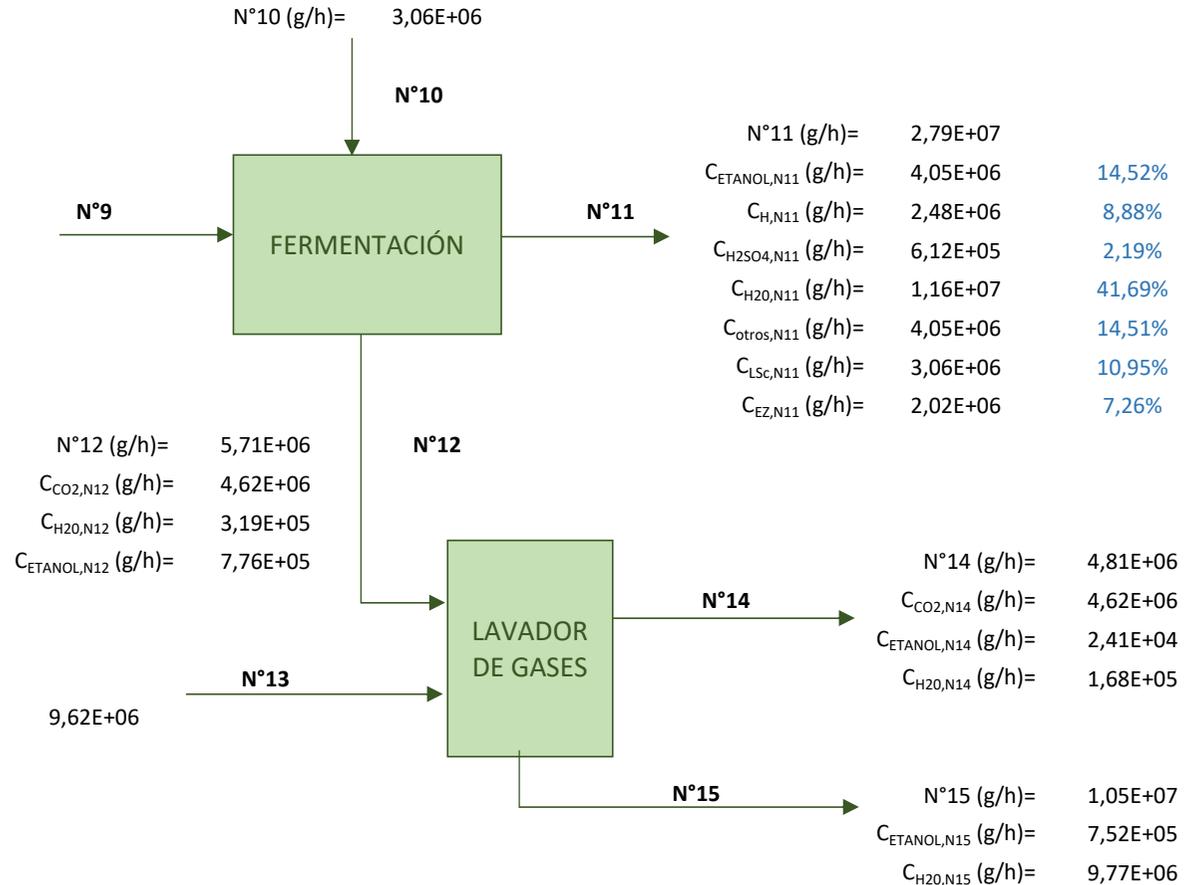
Levadura (<i>S. cerevisiae</i>)	10%
Tiempo (horas)	48
Temperatura (°C)	37
Presión (atm)	1,1
Pv agua (atm)	0,0614
Pv etanol (atm)	0,1494
$Y_{H_2O,G}$	0,056
$Y_{Etanol,G}$	0,136
A/G	2
CO ₂ corriente GAS	96%
Etanol corriente GAS	0,5%
η (g etanol/g A.R.)	51,1%
η reacción	100%

Sacamos las presiones de vapor con la ecuación de Antoine (valores de las constantes sacados del archivos "Presiones de vapor"):

$$\ln P_v \text{ (kPa)} = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

$$Y_{i,G} = \frac{P_{Vi}}{P_T}$$

N°9 (g/h)= 3,06E+07
 $C_{AR,N9}$ (g/h)= 9,44E+06
 $C_{H,N9}$ (g/h)= 2,48E+06
 $C_{H_2SO_4,N9}$ (g/h)= 6,12E+05
 $C_{H_2O,N9}$ (g/h)= 1,19E+07
 $C_{Otros,N9}$ (g/h)= 4,05E+06
 $C_{EZ,N9}$ (g/h)= 2,02E+06

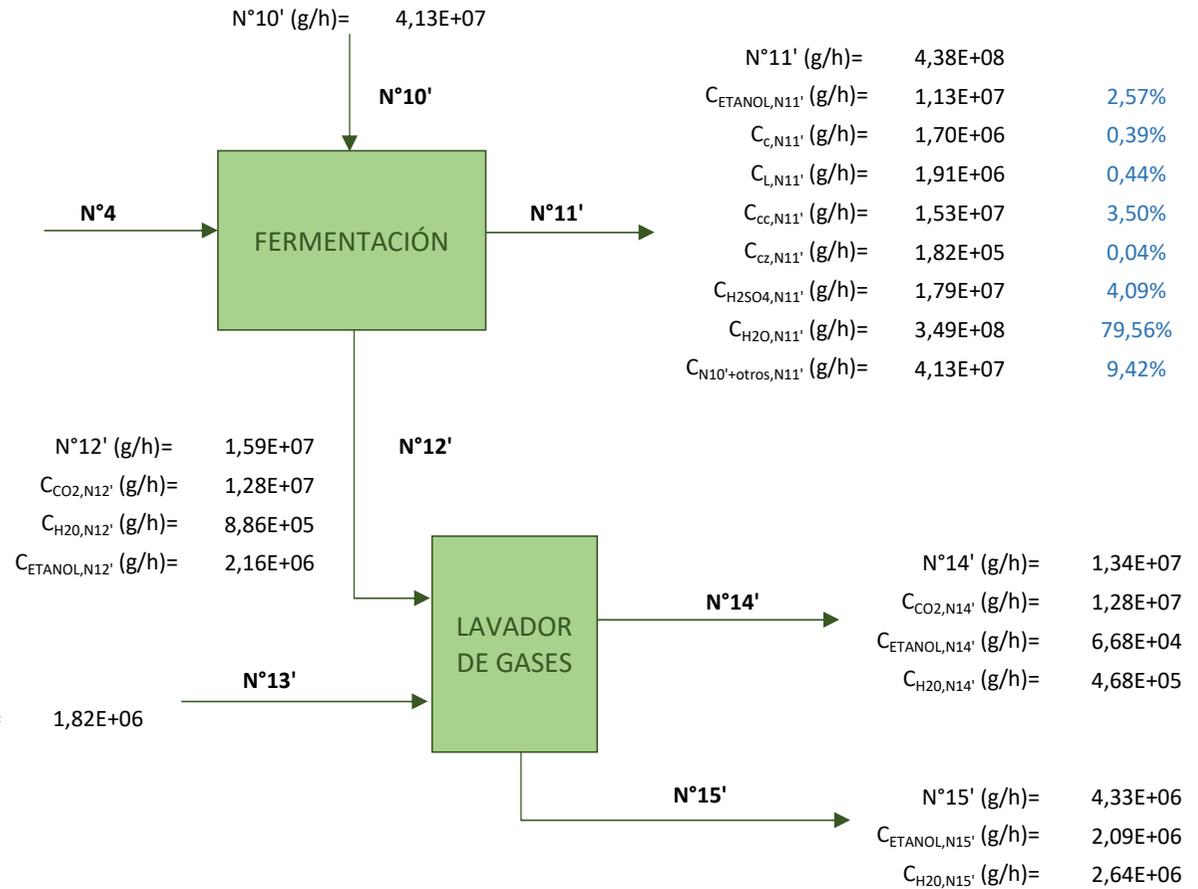


Sacamos una corriente líquida (N°11) que pasa a la etapa de separación y una corriente gaseosa (N°14) formada por CO₂, agua/etanol saturados. Para calcular la composición de esta última necesitamos conocer las presiones de vapor a la temperatura de operación (37 °C).

A continuación, la corriente N°14 se lleva a un lavadero de gases donde se separa el CO₂ del resto de componentes, que serán recirculados.

Levadura (P. stipitis)	10%
Tiempo (horas)	48
Temperatura (°C)	37
Presión (atm)	1,1
Pv agua (atm)	0,0614
Pv etanol (atm)	0,1494
$Y_{H_2O,G}$	0,056
$Y_{Etanol,G}$	0,136
A/G	2
CO ₂ corriente GAS	96%
Etanol corriente GAS	0,5%
η (g etanol/g xilosa)	51,1%
η reacción	100%

$N^{\circ}4$ (g/h)= 4,13E+08
 $C_{C,N4}$ (g/h)= 1,70E+06
 $C_{H,N4}$ (g/h)= 2,62E+07
 $C_{L,N4}$ (g/h)= 1,91E+06
 $C_{CC,N4}$ (g/h)= 1,53E+07
 $C_{Cz,N4}$ (g/h)= 1,82E+05
 $C_{H_2SO_4,N4}$ (g/h)= 1,79E+07
 $C_{H_2O,N4}$ (g/h)= 3,50E+08



El procedimiento es el mismo que en el caso anterior pero ahora el etanol en la corriente N°11' es un 2,57% (en peso) lo que muestra la inviabilidad económica de llevar a cabo la fermentación de la corriente N°4, ya que para ese resultado se requiere una gran inversión.

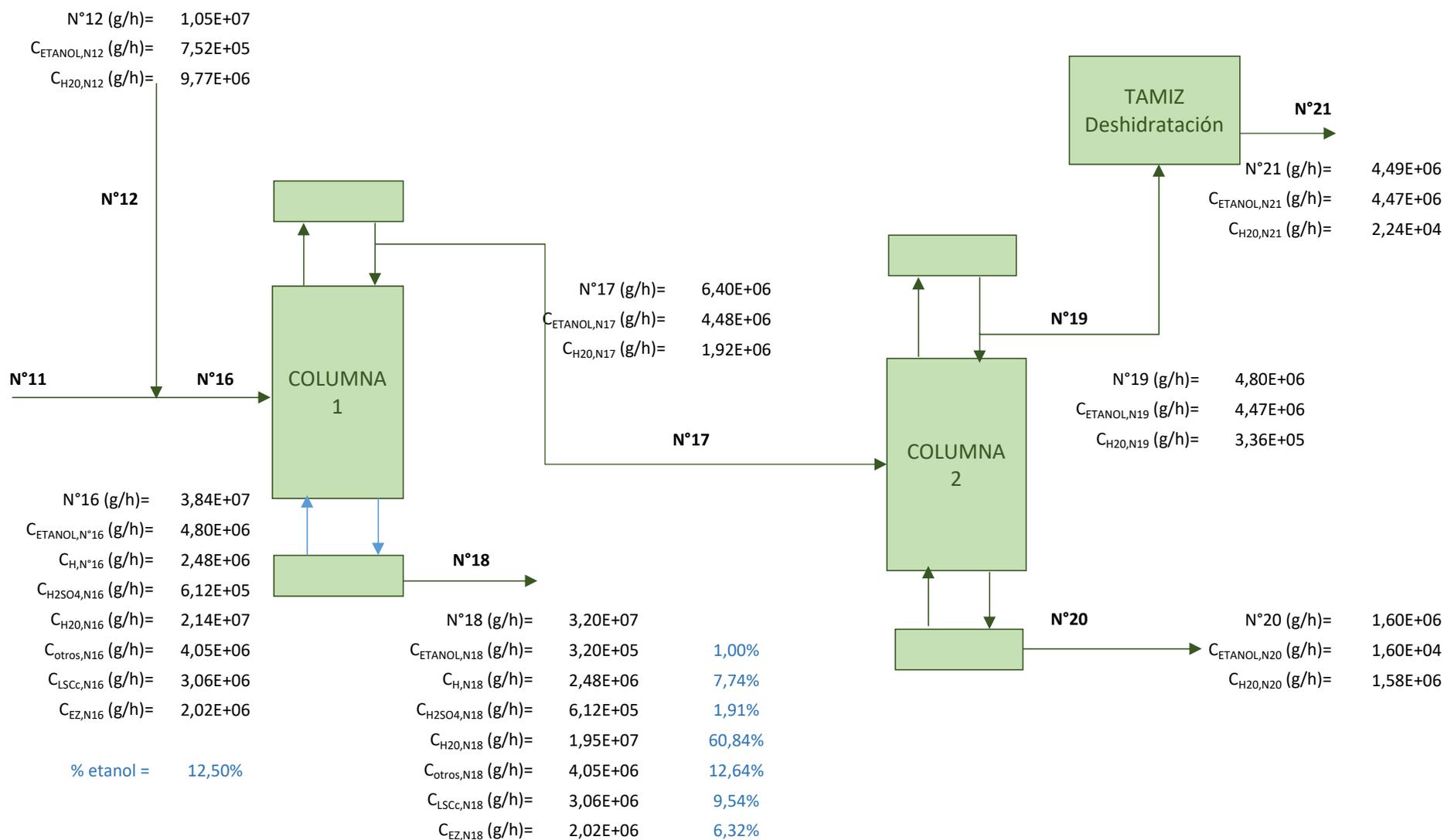
SEPARACIÓN**CORRIENTE N°11**

Etanol corriente N°17	70,0%
Etanol corriente N°18	1,00%
Etanol corriente N°21	99,5%
Etanol corriente N°20	1,00%
Etanol corriente N°19	93,0%

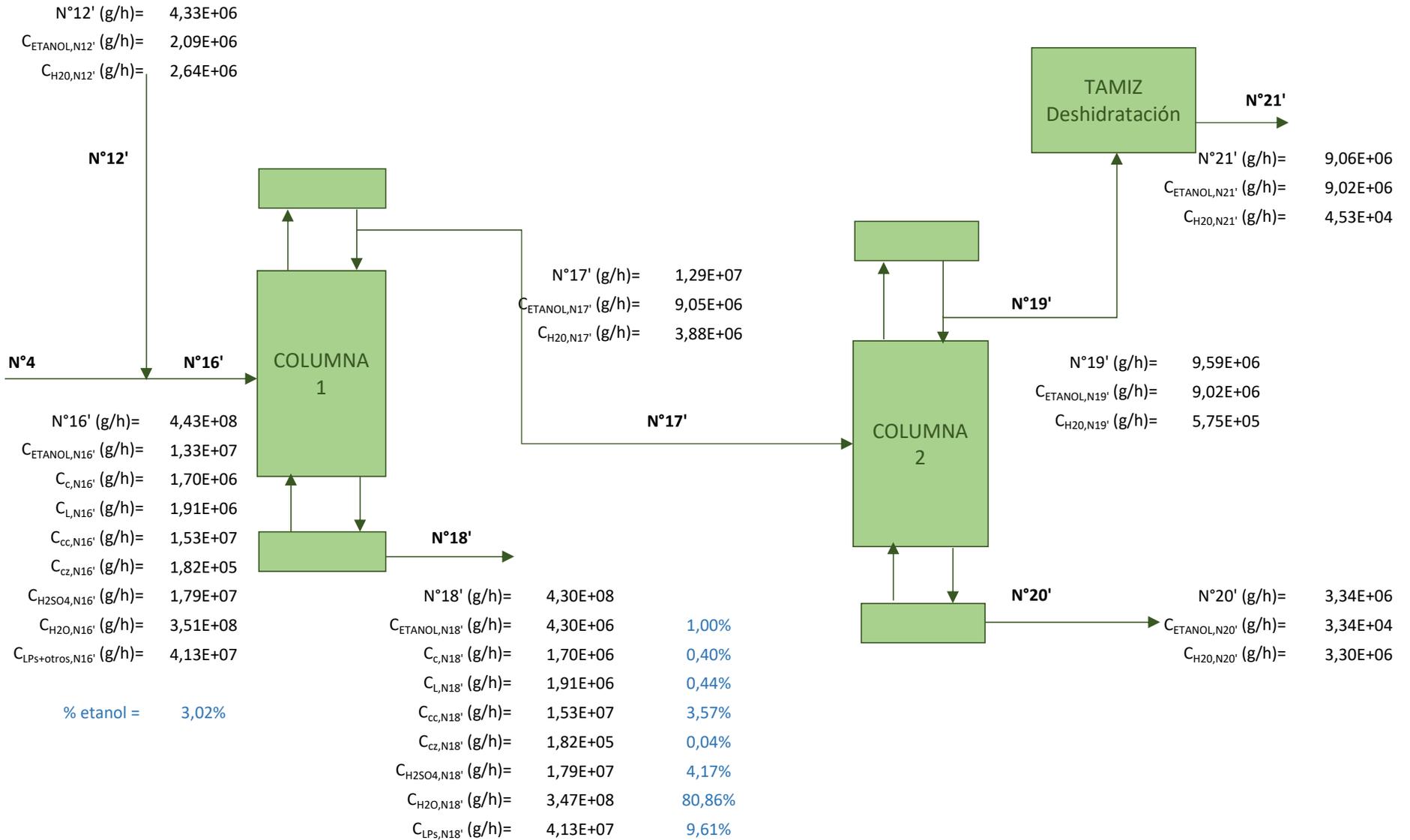
CORRIENTE F2

Etanol corriente N°17'	70%
Etanol corriente N°18'	1,00%
Etanol corriente N°21'	99,5%
Etanol corriente N°20'	1,00%
Etanol corriente N°19'	94,0%

SEPARACIÓN N°11

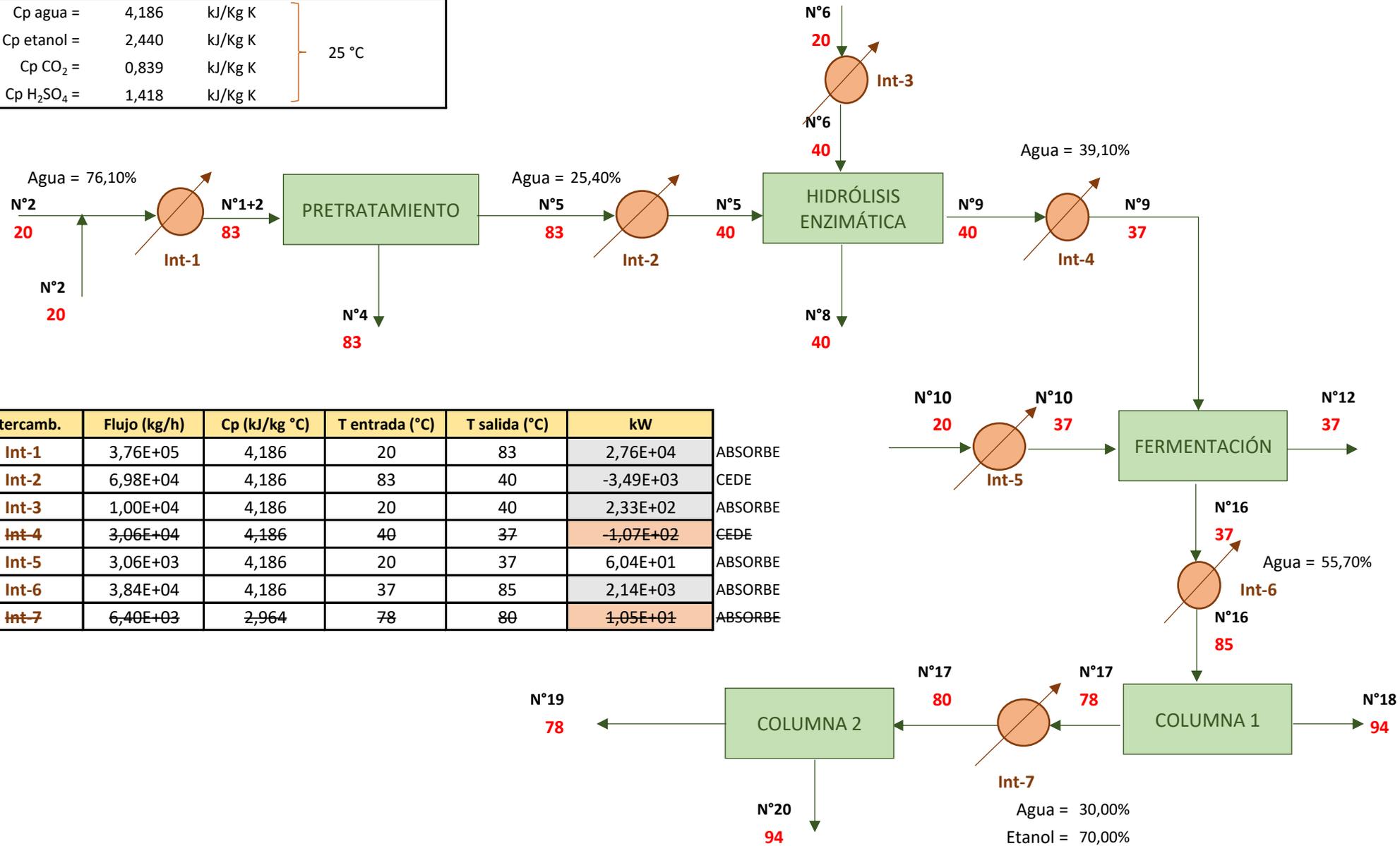


SEPARACIÓN N°4 DESCARTADA



ANEXO 2. Cálculos balances de energía

Cp agua =	4,186	kJ/Kg K	} 25 °C
Cp etanol =	2,440	kJ/Kg K	
Cp CO ₂ =	0,839	kJ/Kg K	
Cp H ₂ SO ₄ =	1,418	kJ/Kg K	



COMBINACIÓN DE CORRIENTES

kW				
Int-1	2,76E+04	Eficacia	T final	
Corriente N°5	3,49E+03	90%	67,78	
DIFERENCIA	2,41E+04	90%	27,25	Esta diferencia se cubre con la corriente N°4, que tras el intercambio de calor saldrá a esa temperatura

kW				
Int-3	2,33E+02			
Corriente N°8	Para utilizar esta corriente, su temperatura de salida del intercambiador sería:		35,48	°C
Eficacia	90%			

kW				
Int-5	6,04E+01			
Corriente N°20	Para utilizar esta corriente, su temperatura de salida del intercambiador sería:		57,79	°C
Eficacia	90%			

kW				
Int-6	2,14E+03			
Corriente N°18	Para utilizar esta corriente, su temperatura de salida del intercambiador sería:		30,00	°C
Eficacia	90%			

Presión (bar)	Temp (°C)	Latente (kJ/kg)	Eficacia	Flujo vapor (kg/h)
3	132,9	2164,4	0,9	3,61E+04

COLUMNA DE DESTILACIÓN 1

Lo que buscamos es un balance de energía nulo en la columna, es decir, el calor aportado en el ebullición es igual al retirado en el condensador, suponiendo la situación ideal en la que todo se encuentra perfectamente aislado sin intercambio de calor con el entorno (no deseado).

CONDENSADOR TOTAL

$$q_c = V \cdot \bar{\lambda} \rightarrow \bar{\lambda} = \lambda_{vapor\ etol} \cdot x_{etol,V} + \lambda_{vapor\ agua} \cdot x_{agua,V}$$

V (mol/h)	Etanol (y1)	Agua (1-y1)
2,89E+05	0,4771	0,5229

Fracción molar

V (kg/h)	Etanol (kg/h)	Agua (kg/h)
9,08E+03	6,36E+03	2,73E+03

Porcentaje en peso

V (kg/h)	λ_{mezcla} (kJ/kg)	% peso Etanol	λ_{etanol} (kJ/kg)	% peso Agua	λ_{agua} (kJ/kg)
9,08E+03	1,27E+03	70%	8,41E+02	30%	2,26E+03

T agua entrada (°C) = 20
 T agua salida (°C) = 40
 Cp agua (kJ/kg K) = 4,186

CALOR RETIRADO, q_c	3,19E+03 kW
Flujo másico agua	1,37E+05 kg/h

EBULLIDOR PARCIAL

$$q_w = V' \cdot \bar{\lambda}_{V'} \rightarrow \bar{\lambda}_{V'} = \lambda_{vapor\ etol} \cdot x_{etol,V'} + \lambda_{vapor\ agua} \cdot x_{agua,V'}$$

V' (mol/h)	Etanol (y _{v'})	Agua (1-y _{v'})
2,89E+05	0,0073	0,9927

Fracción molar

V (kg/h)	Etanol (kg/h)	Agua (kg/h)
5,27E+03	9,71E+01	5,17E+03

Porcentaje en peso

V (kg/h)	λ_{mezcla} (kJ/kg)	% peso Etanol	λ_{etanol} (kJ/kg)	% peso Agua	λ_{agua} (kJ/kg)
5,27E+03	2,23E+03	2%	8,41E+02	98%	2,26E+03

CALOR RETIRADO, q_c	3,27E+03 kW
Flujo másico vapor agua	1,15E+02 kg/h

BALANCE GLOBAL COLUMNA Analizamos si el calor aportado en el ebullición y el retirado en el condensador se compensan, con la finalidad de que la columna sea energéticamente independiente (suponemos Q aportado):

BALANCE COLUMNA, Q	-7,24E+01 kW
--------------------	--------------

RETIRADA DE CALOR

COLUMNA DE DESTILACIÓN 2

Lo que buscamos es un balance de energía nulo en la columna, es decir, el calor aportado en el ebullición es igual al retirado en el condensador, suponiendo la situación ideal en la que todo se encuentra perfectamente aislado sin intercambio de calor con el entorno (no deseado).

CONDENSADOR TOTAL

$$q_c = V \cdot \bar{\lambda} \rightarrow \bar{\lambda} = \lambda_{vapor\ etol} \cdot x_{etol,V} + \lambda_{vapor\ agua} \cdot x_{agua,V}$$

V (mol/h)	Etanol (y1)	Agua (1-y1)
4,73E+05	0,8386	0,1614

Fracción molar

V (kg/h)	Etanol (kg/h)	Agua (kg/h)
1,96E+04	1,83E+04	1,38E+03

Porcentaje en peso

V (kg/h)	λ_{mezcla} (kJ/kg)	% peso Etanol	λ_{etanol} (kJ/kg)	% peso Agua	λ_{agua} (kJ/kg)
1,96E+04	9,40E+02	93%	8,41E+02	7%	2,26E+03

T agua entrada (°C) = 20
 T agua salida (°C) = 40
 Cp agua (kJ/kg K) = 4,186

CALOR RETIRADO, q_c	5,13E+03 kW
Flujo másico agua	2,21E+05 kg/h

EBULLIDOR PARCIAL

$$q_w = V' \cdot \bar{\lambda}_{V'} \rightarrow \bar{\lambda}_{V'} = \lambda_{vapor\ etol} \cdot x_{etol,V'} + \lambda_{vapor\ agua} \cdot x_{agua,V'}$$

V' (mol/h)	Etanol ($y_{V'}$)	Agua (1-yV')
4,73E+05	0,0061	0,9939

Fracción molar

V (kg/h)	Etanol (kg/h)	Agua (kg/h)
8,60E+03	1,32E+02	8,47E+03

Porcentaje en peso

V (kg/h)	λ_{mezcla} (kJ/kg)	% peso Etanol	λ_{etanol} (kJ/kg)	% peso Agua	λ_{agua} (kJ/kg)
8,60E+03	2,24E+03	2%	8,41E+02	98%	2,26E+03

CALOR RETIRADO, q_c	5,34E+03 kW
Flujo másico vapor agua	3,34E+02 kg/h

BALANCE GLOBAL COLUMNA Analizamos si el calor aportado en el ebullición y el retirado en el condensador se compensan, con la finalidad de que la columna sea energéticamente independiente (suponemos Q aportado):

BALANCE COLUMNA, Q	-2,10E+02 kW
--------------------	--------------

RETIRADA DE CALOR

ANEXO 3. Cálculos dimensionado de equipos

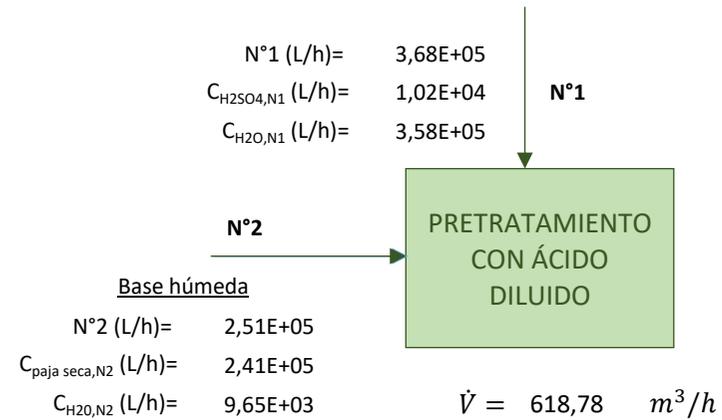
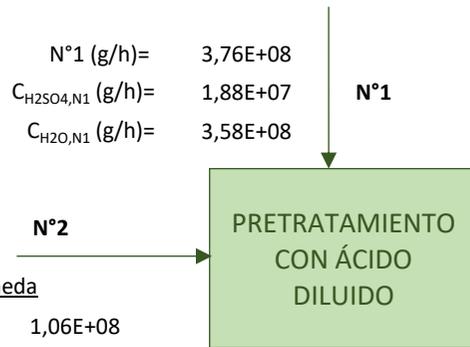
DEPÓSITO PRETRATAMIENTO

Determinamos el volumen necesario a partir del tiempo de reacción (tiempo de permanencia dentro del depósito):

$$t = \frac{V}{\dot{V}}$$

Densidad (g/L)

Paja anhidra	400
Agua	1000
Ácido H ₂ SO ₄	1840



Base húmeda

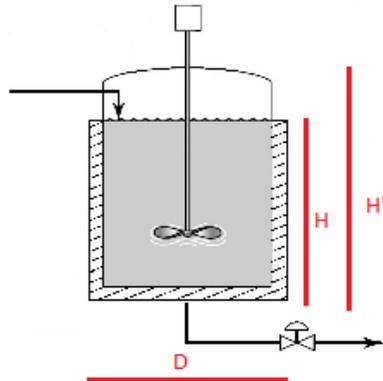
N°2 (g/h)= 1,06E+08
 C_{paja seca,N2} (g/h)= 9,65E+07
 C_{H₂O,N2} (g/h)= 9,65E+06

Base húmeda

N°2 (L/h)= 2,51E+05
 C_{paja seca,N2} (L/h)= 2,41E+05
 C_{H₂O,N2} (L/h)= 9,65E+03

Tiempo de reacción (horas) 6

$$t = \frac{V}{\dot{V}} \rightarrow V = t \cdot \dot{V} = \text{3,71E+03 m}^3$$



Haciendo la estimación de que $H \approx D$:

$$V = \pi r^2 \cdot H = \pi \left(\frac{D^2}{4}\right) \cdot H = \frac{\pi D^3}{4} \rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V}{\pi}} = 16,78 \text{ m}$$

Debido a las posibles fugas durante la agitación, al volumen desplazado al introducir el agitador... se calcula un sobredimensionamiento en altura.

Sobredimensionamiento 30%

D (m) =	16,78
H' (m) =	21,82
V _{final} (m ³) =	4.827

Dimensiones necesarias para la paja calculada al fijar la capacidad deseada de la planta →
INTRODUCIR MANUALMENTE, NO VINCULAR

El volumen calculado para el depósito es demasiado grande, por lo que se trabajará con varios depósitos en serie de menores dimensiones.

Volumen depósito (m ³)	700
Flujo volumétrico depósito (m ³ /h)	117
Número de depósitos	5,30

$$\dot{V}_i = \frac{V}{t}$$

$$N = \frac{V_{total}}{\dot{V}_i}$$

5 DEPÓSITOS		
Flujo volumétrico por depósito	123,76	m ³ /h
Volumen de cada depósito	742,54	m ³
D (m) =		9,81
H' (m) =		12,76

6 DEPÓSITOS		
Flujo volumétrico por depósito	103,13	m ³ /h
Volumen de cada depósito	618,78	m ³
D (m) =		9,24
H' (m) =		12,01

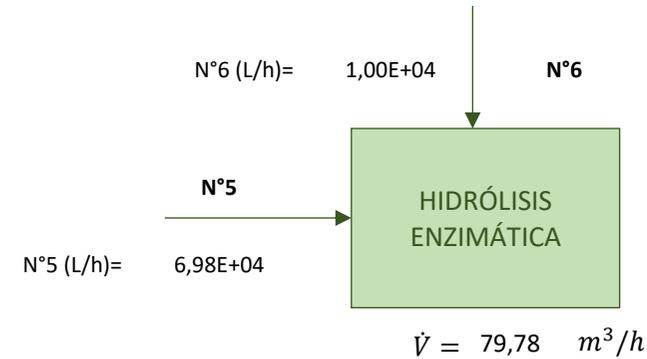
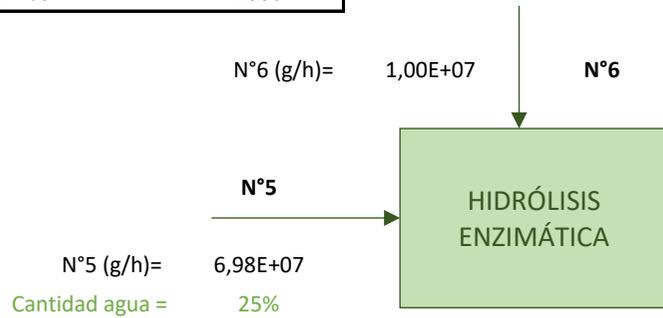
DEPÓSITO HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA

Determinamos el volumen necesario a partir del tiempo de reacción (tiempo de permanencia dentro del depósito):

$$t = \frac{V}{\dot{V}}$$

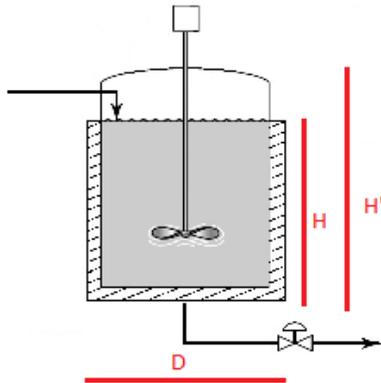
Densidad (g/L)

Sólido Pretratado	1000
Enzimas	1000



Tiempo de residencia (horas)	24
------------------------------	----

$$t = \frac{V}{\dot{V}} \rightarrow V = t \cdot \dot{V} = 1,91E+03 \text{ m}^3$$



Haciendo la estimación de que $H \approx D$:

$$V = \pi r^2 \cdot H = \pi \left(\frac{D^2}{4}\right) \cdot H = \frac{\pi D^3}{4} \rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V}{\pi}} = 13,46 \text{ m}$$

Debido a las posibles fugas durante la agitación, al volumen desplazado al introducir el agitador... se calcula un sobredimensionamiento en altura.

Sobredimensionamiento	30%
-----------------------	-----

D (m) =	13,46
H' (m) =	17,50
$V_{\text{final}} (\text{m}^3) =$	2489

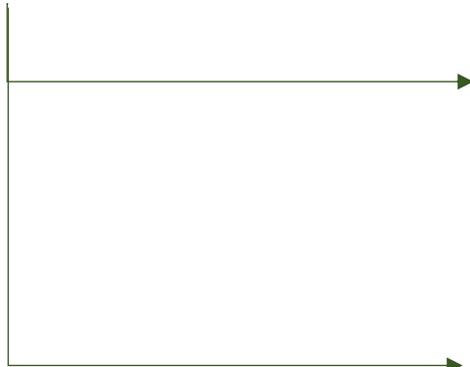
Dimensiones necesarias para la paja calculada al fijar la capacidad deseada de la planta → INTRODUCIR MANUALMENTE, NO VINCULAR

El volumen calculado para el depósito es demasiado grande, por lo que se trabajará con varios depósitos en serie de menores dimensiones.

Volumen depósito (m ³)	700
Flujo volumétrico depósito (m ³ /h)	29
Número de depósitos	2,74

$$\dot{V}_i = \frac{V}{t}$$

$$N = \frac{V_{total}}{\dot{V}_i}$$



2 DEPÓSITOS		
Flujo volumétrico por depósito	39,89	m ³ /h
Volumen de cada depósito	957,31	m ³
D (m) =		10,68
H' (m) =		13,89

3 DEPÓSITOS		
Flujo volumétrico por depósito	26,59	m ³ /h
Volumen de cada depósito	638,21	m ³
D (m) =		9,33
H' (m) =		12,13

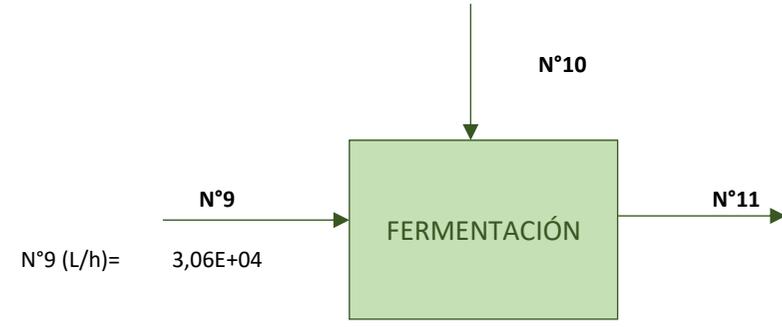
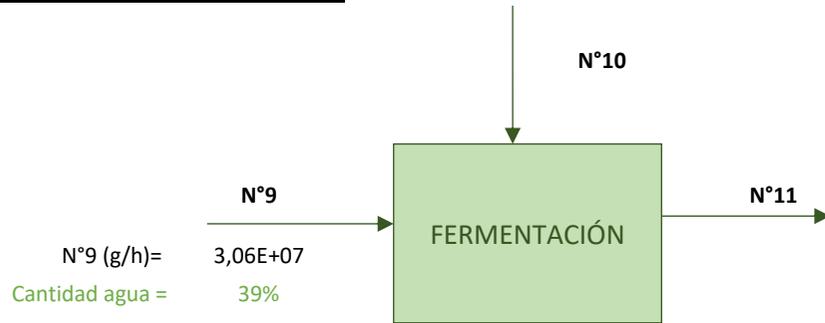
DEPÓSITO FERMENTACIÓN

Determinamos el volumen necesario a partir del tiempo de reacción (tiempo de permanencia dentro del depósito):

$$t = \frac{V}{\dot{V}}$$

Densidad (g/L)

Hidrolizado HE	1000
----------------	------



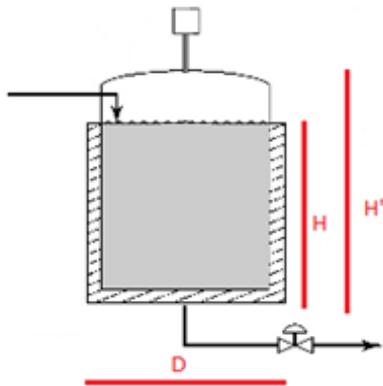
$$\dot{V} = 30,55 \text{ m}^3/\text{h}$$

Tiempo de residencia (horas)	72
------------------------------	----

$$t = \frac{V}{\dot{V}} \rightarrow V = t \cdot \dot{V} = 2,20E+03 \text{ m}^3$$

Haciendo la estimación de que $H \approx D$:

$$V = \pi r^2 \cdot H = \pi \left(\frac{D^2}{4}\right) \cdot H = \frac{\pi D^3}{4} \rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V}{\pi}} = 14,10 \text{ m}$$



Durante la fermentación se produce una espuma y para evitar fugas se calcula un sobredimensionamiento en altura algo mayor a los casos anteriores.

Sobredimensionamiento	50%
-----------------------	-----

D (m) =	14,10
H' (m) =	21,14
V _{final} (m ³) =	3300

Dimensiones necesarias para la paja calculada al fijar la capacidad deseada de la planta →
INTRODUCIR MANUALMENTE, NO VINCULAR

El volumen calculado para el depósito es demasiado grande, por lo que se trabajará con varios depósitos en serie de menores dimensiones.

Volumen depósito (m ³)	400
Flujo volumétrico depósito (m ³ /h)	5,56
Número de depósitos	5,50

$$\dot{V}_i = \frac{V}{t}$$

$$N = \frac{V_{total}}{\dot{V}_i}$$

5 DEPÓSITOS		
Flujo volumétrico por depósito	6,11	m ³ /h
Volumen de cada depósito	439,96	m ³
D (m) =		8,24
H' (m) =		12,37

6 DEPÓSITOS		
Flujo volumétrico por depósito	5,09	m ³ /h
Volumen de cada depósito	366,63	m ³
D (m) =		7,76
H' (m) =		11,64

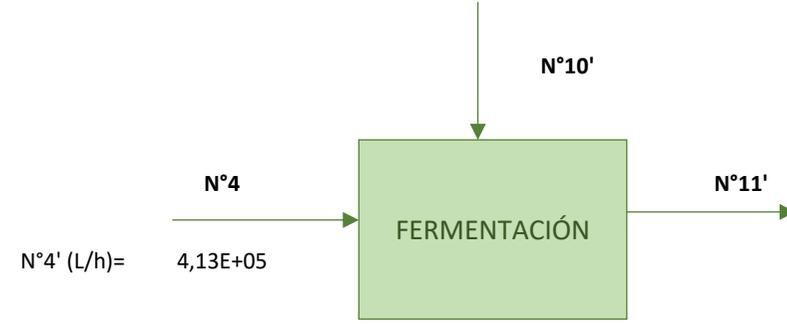
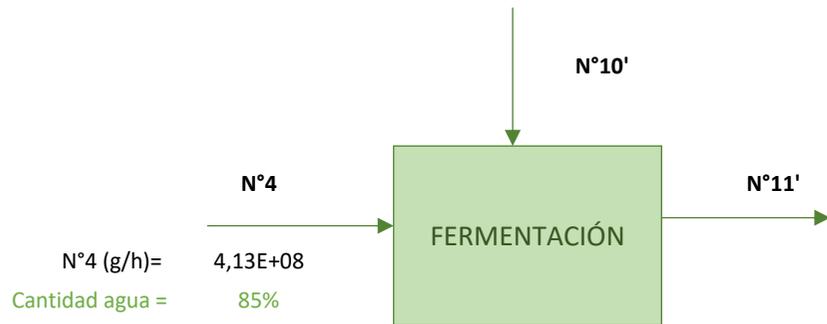
DEPÓSITO FERMENTACIÓN DESCARTADA

Determinamos el volumen necesario a partir del tiempo de reacción (tiempo de permanencia dentro del depósito):

$$t = \frac{V}{\dot{V}}$$

Densidad (g/L)

Hidrolizado HE	1000
Enzimas	#¡REF!



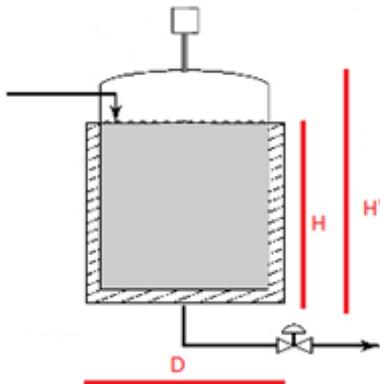
$$\dot{V} = 412,83 \quad m^3/h$$

Tiempo de residencia (horas)	72
------------------------------	----

$$t = \frac{V}{\dot{V}} \rightarrow V = t \cdot \dot{V} = 2,97E+04 \quad m^3$$

Haciendo la estimación de que $H \approx D$:

$$V = \pi r^2 \cdot H = \pi \left(\frac{D^2}{4}\right) \cdot H = \frac{\pi D^3}{4} \rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V}{\pi}} = 33,57 \quad m$$



Durante la fermentación se produce una espuma y para evitar fugas se calcula un sobredimensionamiento en altura algo mayor a los casos anteriores.

Sobredimensionamiento	50%
-----------------------	-----

D (m) =	33,57
H' (m) =	50,36

Dimensiones necesarias para la paja calculada al fijar la capacidad deseada de la planta → INTRODUCIR MANUALMENTE, NO VINCULAR

El volumen calculado para el depósito es demasiado grande, por lo que se trabajará con varios depósitos en serie de menores dimensiones.

Volumen depósito (m ³)	400
Flujo volumétrico depósito (m ³ /h)	5,56
Número de depósitos	74,31

$$\dot{V}_i = \frac{V}{t}$$

$$N = \frac{V_{total}}{\dot{V}_i}$$

74 DEPÓSITOS						
Flujo volumétrico por depósito	5,58	m ³ /h				
Volumen de cada depósito	401,67	m ³				
<table border="1"> <tr> <td>D (m) =</td> <td>8,00</td> </tr> <tr> <td>H' (m) =</td> <td>12,00</td> </tr> </table>			D (m) =	8,00	H' (m) =	12,00
D (m) =	8,00					
H' (m) =	12,00					

75 DEPÓSITOS						
Flujo volumétrico por depósito	5,50	m ³ /h				
Volumen de cada depósito	396,31	m ³				
<table border="1"> <tr> <td>D (m) =</td> <td>7,96</td> </tr> <tr> <td>H' (m) =</td> <td>11,94</td> </tr> </table>			D (m) =	7,96	H' (m) =	11,94
D (m) =	7,96					
H' (m) =	11,94					

Para dicha fermentación necesitamos gran cantidad de depósitos obteniendo una concentración de etanol en la corriente de salida N°11' de 2,57%

Ese valor es demasiado pequeño como para resultar económicamente viable realizar dicha inversión, por lo que descartamos el tratamiento de la corriente N°4

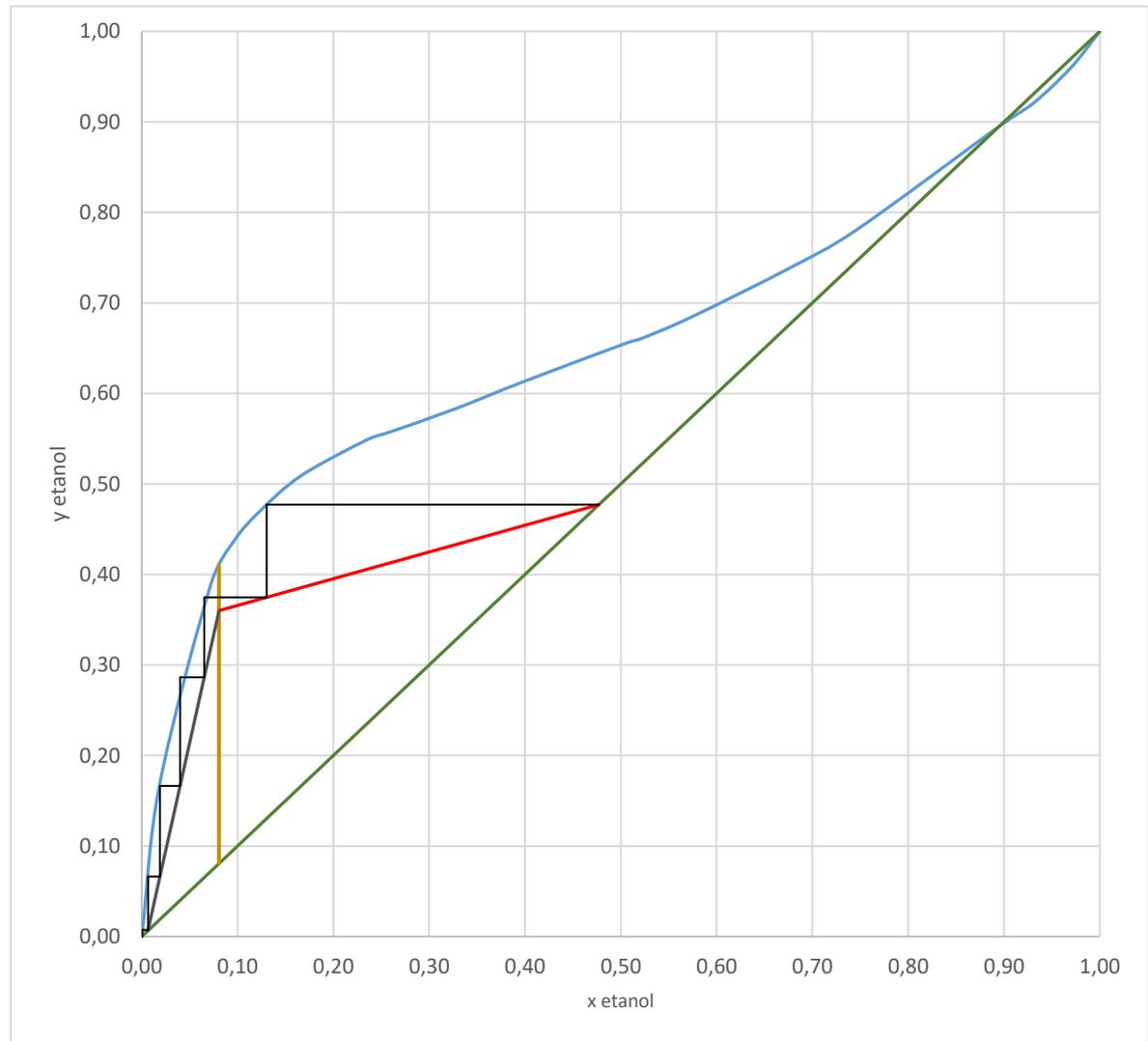
ANEXO 4. Cálculos columnas de destilación

COLUMNA 1

Equilibrio Sistema Etanol-Agua		Diagonal	
Fracción molar de etanol			
Líquido (x)	Vapor (y)	Líquido (x)	Vapor (y)
0,0000	0,0000	0	0
0,0190	0,1700	0,1	0,1
0,0721	0,3891	0,15	0,15
0,0966	0,4375	0,2	0,2
0,1238	0,4704	0,25	0,25
0,1661	0,5089	0,3	0,3
0,2337	0,5480	0,35	0,35
0,2608	0,5580	0,4	0,4
0,3273	0,5830	0,45	0,45
0,3965	0,6122	0,5	0,5
0,5079	0,6564	0,55	0,55
0,5198	0,6599	0,6	0,6
0,5732	0,6841	0,65	0,65
0,6763	0,7385	0,7	0,7
0,7472	0,7815	0,75	0,75
0,8954	0,8954	0,8	0,8
0,9300	0,9200	0,85	0,85
0,9700	0,9600	0,9	0,9
1,0000	1,0000	1	1

P_M Etanol (g/mol)	46,068
P_M Agua (g/mol)	18,015

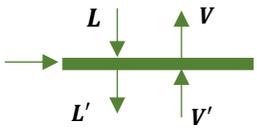
Platos teóricos	5
Eficacia	50%
Plantos reales	10
Separación entre platos (m)	0,3
Altura columna (m)	3,30
Diámetro columna (m)	1,76



COLUMNA 1

Curva Equilibrio											
x^{11}	x^{10}	x^9	x^8	x^7	x^6	x^5	x^4	x^3	x^2	x^1	Independiente
-1388,451	6516,366	-11887,319	9348,074	0,000	-6206,843	5562,802	-2516,844	670,527	-107,819	10,505	0,002
426,507	1850,638	3094,602	2205,147	0,000	1139,108	861,835	312,806	61,324	6,183	0,261	0,003
1,000	0,003	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A

Línea de operación superior			
Caudal de reflujo mínimo (Pendiente mínima)	x	y	$\left(\frac{L}{V}\right)_{min} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = 0,1687$
	0,4771	0,4771	
	0,0807	0,4102	
Caudal de reflujo (Pendiente real)	$\left(\frac{L}{V}\right) = 1,75 \left(\frac{L}{V}\right)_{min} = 0,2952$		$L \text{ (mol/h)} = 8,54E+04$ $V \text{ (mol/h)} = 2,89E+05$
	$V = L + N^{\circ}17$		
$y_{i+1} = \frac{L}{V}x_i + \frac{D1}{V}x_{D1} \rightarrow$	$y_{i+1} = 0,2952$	$x_i + 0,3363$	
	x	y	
	0,4771	0,4771	
	0,0807	0,3601	

Línea de operación inferior			
Cálculo de las corrientes		$L' = L + N^{\circ}16$	$L' \text{ (mol/h)} = 1,38E+06$ $V' \text{ (mol/h)} = 2,89E+05$
		$V = V'$	
$y_{i+1} = \frac{L'}{V'}x_i - \frac{V_i}{V'}x_{Vi} \rightarrow$	$y_{i+1} = 4,762$	$x_i - 0,024$	
	x	y	
	0,0064	0,0064	
	0,0807	0,3601	

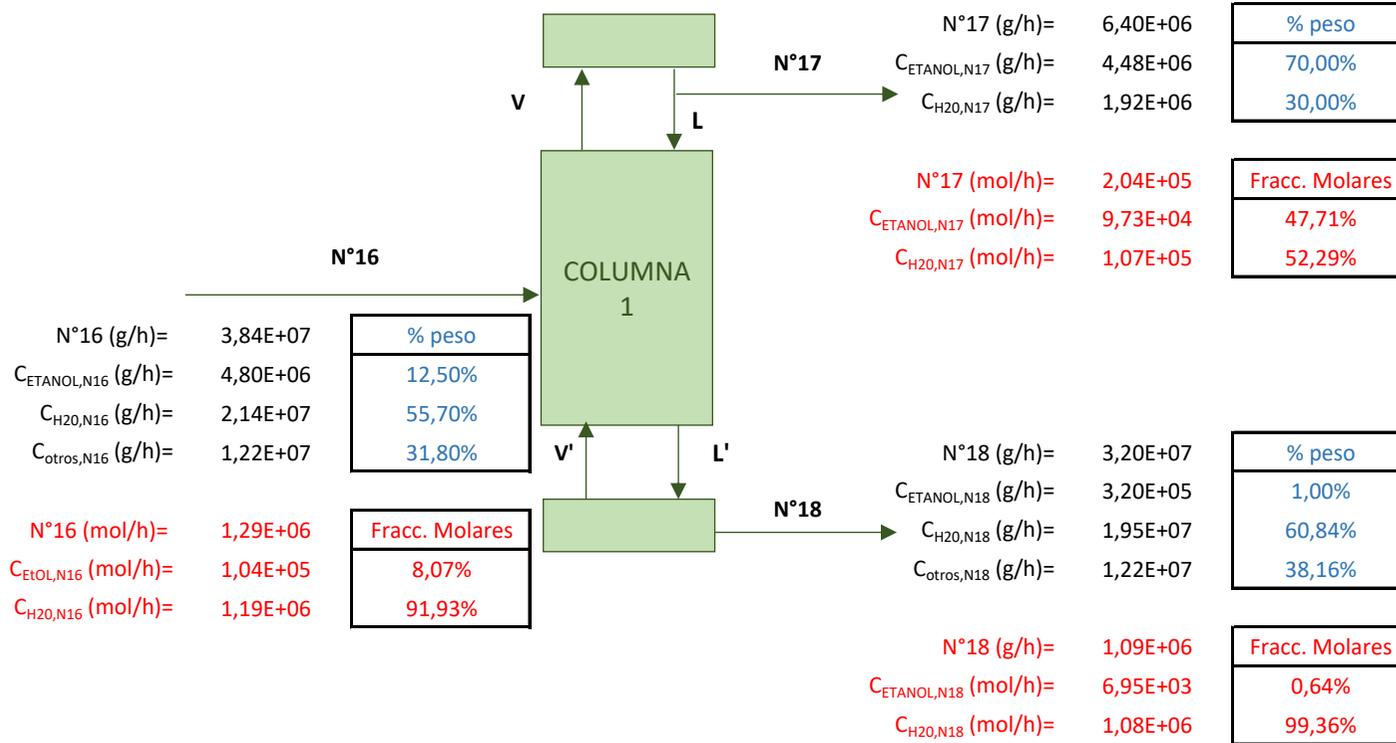
Solver escalonado					
1	2	3	4	5	6
2,87E-07	-1,45E-07	1,77E-07	6,96E-07	-2,04E-07	5,20E-07

Escalonado				
	Horizontal		Vertical	
	x	y	x	y
1	0,4771	0,4771	0,1304	0,4771
	0,1304	0,4771	0,1304	0,3748
2	0,1304	0,3748	0,0652	0,3748
	0,0652	0,3748	0,0652	0,2864
3	0,0652	0,2864	0,0400	0,2864
	0,0400	0,2864	0,0400	0,1665
4	0,0400	0,1665	0,0190	0,1665
	0,0190	0,1665	0,0190	0,0663
5	0,0190	0,0663	0,0066	0,0663
	0,0066	0,0663	0,0066	0,0073
6	0,0066	0,0073	0,0005	0,0073
	0,0005	0,0073	0,0005	0,0000
Al aplicar Solver no podemos pasar de este valor, lo cual indica que hemos alcanzado el composición de salida deseada, es decir, ya tenemos el número de platos en la columna.				
Solver				
0,9927				

Línea alimentación	
x	y
0,0807	0,0807
0,0807	0,4102

COLUMNA 1

Diámetro columna	
Para conocer el diámetro de la columna aplicamos:	$V = V' = u \cdot S \cdot \rho \rightarrow S = \frac{V}{u \cdot \rho}$
Corriente V (mol/h) = 2,89E+05	$S = \frac{V}{u \cdot \rho} = 2,4417 \text{ m}^2 \quad D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = 1,76 \text{ m}$
Velocidad vapor (m/s) = 0,800	
Densidad vapor (kg/m ³) = 1,292	



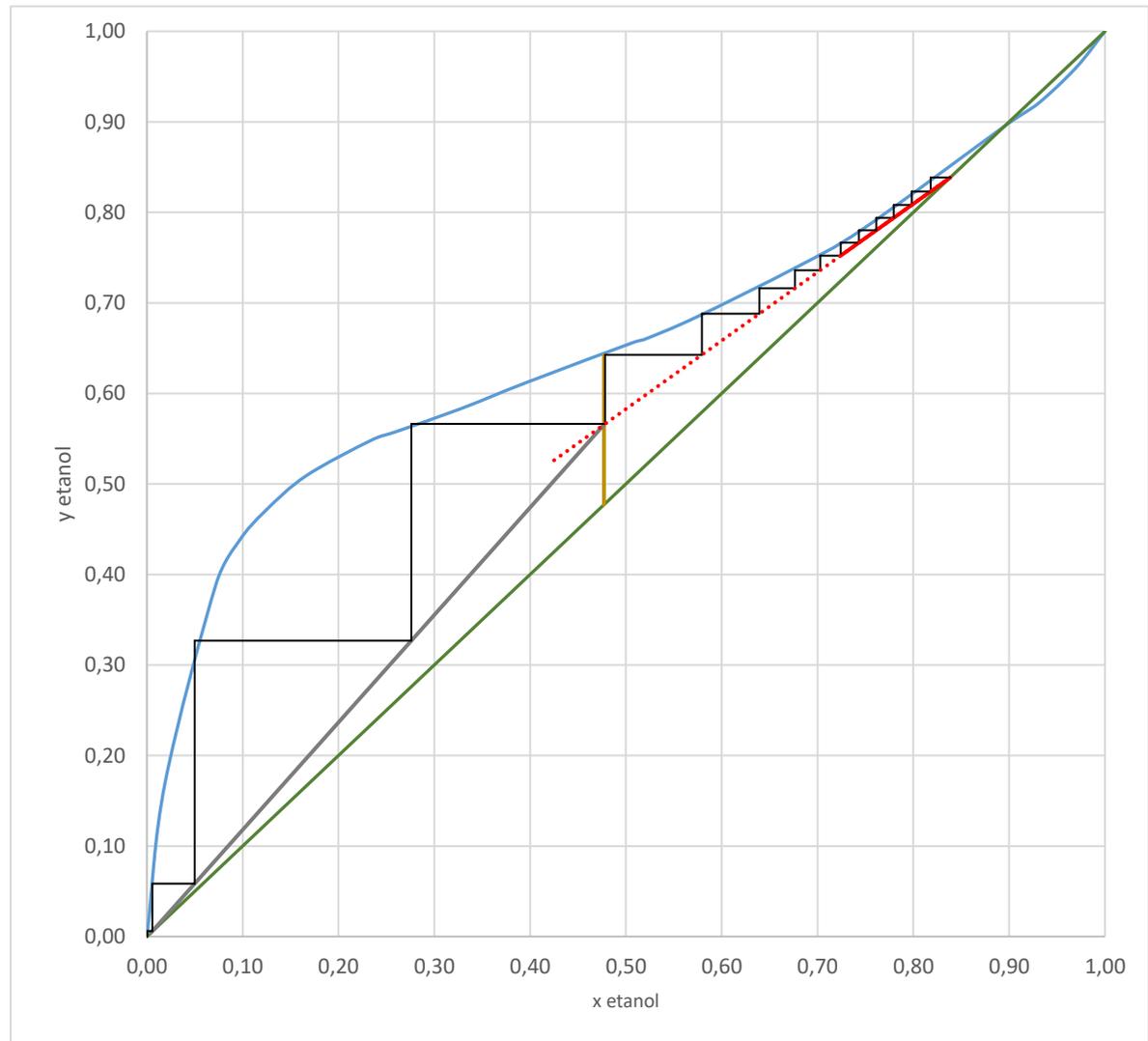
Densidad etanol (kg/m ³) =	789
Densidad agua (kg/m ³) =	1000
Densidad vapor agua (kg/m ³) =	0,596
Densidad vapor etanol (kg/m ³) =	1,59

COLUMNA 2

Equilibrio Sistema Etanol-Agua		Diagonal	
Fracción molar de etanol			
Líquido (x)	Vapor (y)	Líquido (x)	Vapor (y)
0,0000	0,0000	0	0
0,0190	0,1700	0,1	0,1
0,0721	0,3891	0,15	0,15
0,0966	0,4375	0,2	0,2
0,1238	0,4704	0,25	0,25
0,1661	0,5089	0,3	0,3
0,2337	0,5480	0,35	0,35
0,2608	0,5580	0,4	0,4
0,3273	0,5830	0,45	0,45
0,3965	0,6122	0,5	0,5
0,5079	0,6564	0,55	0,55
0,5198	0,6599	0,6	0,6
0,5732	0,6841	0,65	0,65
0,6763	0,7385	0,7	0,7
0,7472	0,7815	0,75	0,75
0,8954	0,8954	0,8	0,8
0,9300	0,9200	0,85	0,85
0,9700	0,9600	0,9	0,9
1,0000	1,0000	1	1

P_M Etanol (g/mol)	46,068
P_M Agua (g/mol)	18,015

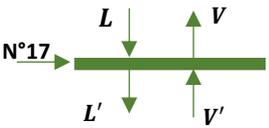
Platos teóricos	14
Eficacia	50%
Plantos reales	28
Separación entre platos (m)	0,3
Altura columna (m)	8,70
Diámetro columna (m)	2,86



COLUMNA 2

Línea alimentación	
x	y
0,4771	0,4771
0,4771	0,6422

Línea de operación superior			
Caudal de reflujo mínimo (Pendiente mínima)	x	y	$\left(\frac{L}{V}\right)_{min} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = 0,6296$
	0,8386	0,8386	
Caudal de reflujo (Pendiente real)	$\left(\frac{L}{V}\right) = 1,2$	$\left(\frac{L}{V}\right)_{min} = 0,7556$	$L \text{ (mol/h)} = 3,57E+05$ $V \text{ (mol/h)} = 4,73E+05$
	$V = L + N^{\circ}19$		
$y_{i+1} = \frac{L}{V}x_i + \frac{D2}{V}x_{D2} \rightarrow$	$y_{i+1} = 0,7556$	$x_i + 0,2050$	
	x	y	
	0,8386	0,8386	
	0,7250	0,7528	

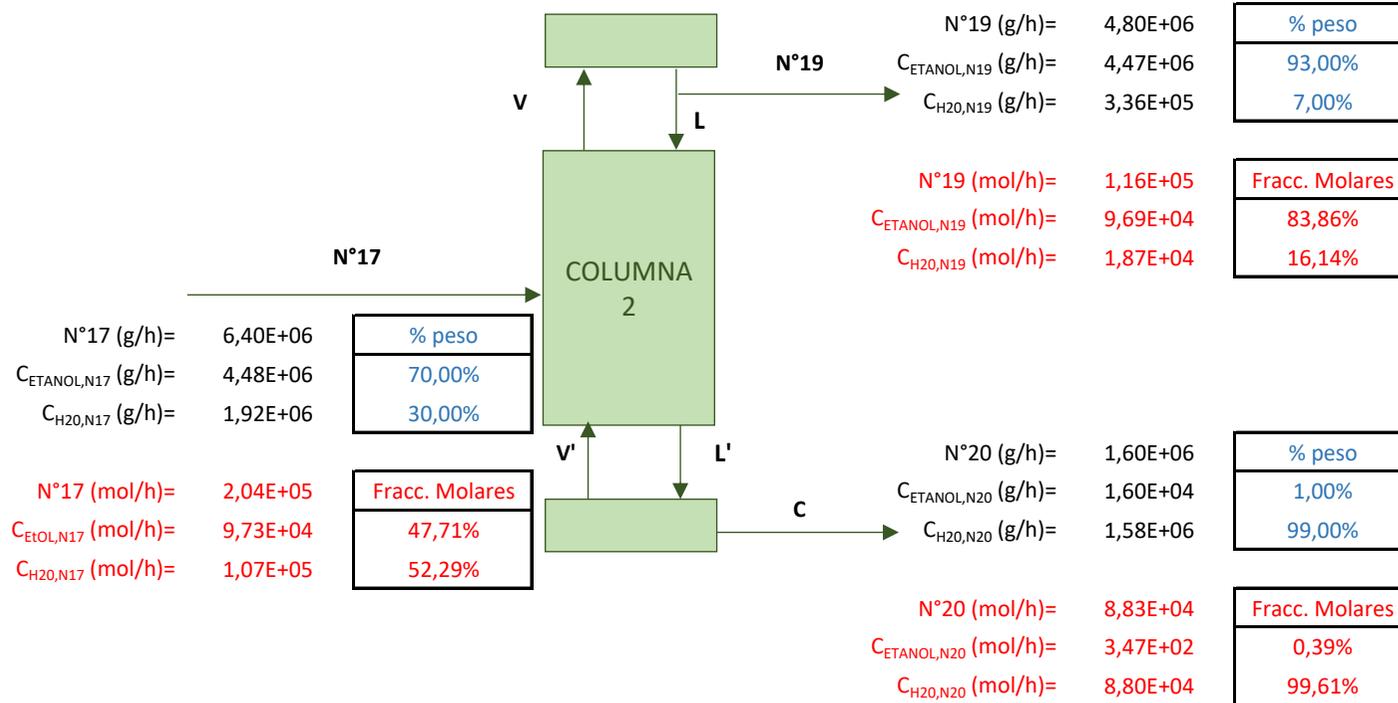
Línea de operación inferior			
Cálculo de las corrientes		$L' = L + N^{\circ}17$	$L' \text{ (mol/h)} = 5,61E+05$ $V' \text{ (mol/h)} = 4,73E+05$
		$V = V'$	
$y_{i+1} = \frac{L'}{V'}x_i - \frac{C}{V'}x_C \rightarrow$	$y_{i+1} = 1,187$	$x_i - 0,00073472$	
	x	y	
	0,0039	0,0039	
	0,4771	0,5655	

Escalonado			
Horizontal		Vertical	
x	y	x	y
10	0,6394 0,5793	0,6881 0,6881	0,5793 0,6427
11	0,5793 0,4783	0,6427 0,6427	0,4783 0,5664
12	0,4783 0,2760	0,5664 0,5664	0,2760 0,3269
13	0,2760 0,0499	0,3269 0,3269	0,0499 0,0585
14	0,0499 0,0057	0,0585 0,0585	0,0057 0,0061
15	0,0057 0,0004	0,0061 0,0061	0,0004 0,0000

Solver escalonado											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7,59E-07	-5,69E-07	4,74E-07	1,35E-07	-8,00E-07	-8,94E-07	-2,50E-07	-8,89E-07	-9,92E-07	-5,11E-07	-7,65E-07	1,21E-07
13	14	15									
8,24E-07	4,33E-07	-6,40E-07									

COLUMNA 2

Diámetro columna	
Para conocer el diámetro de la columna aplicamos:	$V = V' = u \cdot S \cdot \rho \rightarrow S = \frac{V}{u \cdot \rho}$
Corriente V (mol/h) = 4,73E+05	$S = \frac{V}{u \cdot \rho} = 6 \quad m^2 \quad D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = 2,86 \quad m$
Velocidad vapor (m/s) = 0,800	
Densidad vapor (kg/m ³) = 1,063	



Densidad etanol (kg/m³) = 789
 Densidad agua (kg/m³) = 1000
 Densidad vapor agua (kg/m³) = 0,596
 Densidad vapor etanol (kg/m³) = 1,59

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. DUQUE GARCÍA, A. (2015). *Pretratamiento de extrusión reactiva para la producción de bioetanol a partir de paja de cebada*. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.
2. BULLÓN MIRÓ, F. (2006). *El mundo ante el cémit del petróleo*. Asociación para el estudio de los recursos energéticos (AEREN).
3. MINISTERIO DE INDUSTRIA, ENERGÍA Y TURISMO. (2014), *La energía en España en 2014*. Gobierno de España.
4. TOMÁS PEJÓ, E. (2010). *Bioetanol de paja de trigo: estrategias de integración de las etapas del proceso*. Tesis Doctoral. Madrid. Universidad Complutenses de Madrid.
5. DUFÉY, A. (2006). *Producción y comercio de biocombustibles y desarrollo sustentable: los grandes temas*. Instituto Internacional para el Medio Ambiente y Desarrollo (IIED). Londres.
6. SERNA, F., BARRERA, L., MONTIEL, H. (2011). *Impacto social y económico en el uso de biocombustibles en Journal of Technology, Management & Innovation*. Volumen 6, Issue 1.
7. RITTER, S.K. (2008). *Lignocellulose: a complex biomaterial en Plant Biochemistry*. Volume 86, Issue 49.
8. JIMÉNEZ ARENAS, B. (2015). *Evaluación de estrategias combinadas para la producción sostenible de biocombustibles líquidos*. Trabajo de Fin de Grado. Universidad de Valladolid.
9. SÁNCHEZ RIAÑO, A., GUTIÉRREZ MORELES, A., MUÑOZ HERNÁNDEZ, J. (2010). *Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos en Tumbaga*. Volumen 1, Número 5. Pág. 61-91.
10. PRINSEN, P. (2010). *Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas*. Trabajo de Fin de Máster. Universidad de Sevilla.
11. OLIVA DOMÍNGUEZ, J.M. (2003). *Efecto de los productos de degradación originados en la explosión por vapor de biomasa de chopo sobre Kluyveromyces marxianus*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

12. CORTÉS ORTIZ, W.G. (2014). *Applicable to treatment materials form obtaining lignocellulosic ethanol and chemicals* en *Journal of Tecnology*. Volume 13, Issue 1. Pag. 39-44.
13. BARROSO CASILLAS, M. (2010). *Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una refinería*. Trabajo de Fin de Máster. Universidad Politécnica de Madrid.;
14. CUERVO, L. FOLCH, J., QUIROZ, R. (2009). *Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol* en *BioTecnología*. Volume 13, Issue 3. Pag. 11-25.
15. CORTÍNEZ VILLALOBOS, V.A. (2010). *Comparación de pretratamientos en residuos forestales para la producción de bioetanol de segunda generación: hidrólisis ácida y líquidos iónicos*. Tesis Doctoral. Universidad de Chile.
16. ORTEGA SANTAMARÍA, N. (1996). *Degradación acelerada de materiales lignocelulósicos en reactores enzimáticos suplementados con β -glucosidasa inmovilizada*. Tesis Doctoral. Universidad de Burgos.
17. LESLEY COOPER, B. (2013). *Enzimas xilanolíticas bacterianas y sus aplicaciones industriales* en *Vertientes: Revista especializada en ciencias de la salud*. Volume 16, Issue 1. Pag. 19-22.
18. BELLIDO DÍEZ, C. (2011). *Obtención de bioetanol 2G a partir de hidrolizados de paja de trigo. Fermentación conjunta de los penta y hexa carbohidratos con *Pichia stipitis**. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.
19. GARZÓN CASTAÑO, C., HERNÁNDEZ LONDOÑO, C. (2009). *Estudio comparativo para la producción de etanol entre *Saccharomyces cerevisiae silvestre*, *Saccharomyces cerevisiae ATCC 9763* y *Candida utilis ATCC 9950**. Trabajo de Fin de Grado. Universidad Tecnológica de Pereira.
20. REYES LABARTA, J.A. (1998). *Diseño de columnas de rectificación y extracción multicomponente. Cálculo del reflujo mínimo*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.
21. CONSEJERÍA DE AGRICULTURA Y GANADERÍA. (2014). *Informe sobre el sector cerealiza en Castilla y León*. Junta de Castilla y León.
22. CONSEJERÍA DE AGRICULTURA Y GANADERÍA. (2012). *La agricultura y ganadería en Castilla y León en cifras*. Junta de Castilla y León.

Bibliografía

23. ASAJA CASTILLA Y LEÓN. (2014). *Balance de agricultura y ganadería de Castilla y León en el año 2014*. Valladolid.
24. CONSEJERÍA DE AGRICULTURA Y GANADERÍA. (2010). *Campaña de cereal 2016*. Junta de Castilla y León.
25. GONZÁLEZ TELLO, P., CAMACHO RUBIO, A., ROBLES MEDINA, A., QUESADA MORENO, J. (1989). *Hidrólisis enzimática de paja de trigo pretratada con H₂SO₄ diluido* en *Revista Afinidad*. Volume 46, Issue 424.
26. HOLTZAPPLE, M.T., CARAM, H.S., HUMPHREY, A.E. (1984). *Biotechnol en Bioeng*. Volume 26, Issue 775.
27. ALBARRACÍN, K., JARAMILLO, L., ALBUJA, M. (2015). *Obtención de bioetanol anhidro a partir de paja (Stipa ichu)* en *Revista Politécnica*. Volume 36, Issue 2.
28. UYAZAN, A., GIL, I., AGUILAR, J., RODRÍGUEZ, G., CAICEDO, L. (2004). *Deshidratación del etanol* en *Ingeniería e Investigación*. Volume 24, Issue 3. Pag. 49-59. Universidad Nacional de Colombia.
29. CASTILLO URIBE, V. (2013). *Diseño y cálculo de un agitador de fluidos*. Trabajo de Fin de Máster. Universidad de Bío Bío. Chile.
30. CATÁLOGO INOXPA: source of solutions.

Otras fuentes consultadas

31. ALZATE IBÁÑEZ, A. (2010). *Modelado y control de una columna de destilación binaria*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia.
33. ÁLVAREZ, A., GARCÍA, E., DOMÍNGUEZ, M., GRANADOS, I. et al. (2012). *Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos* en *Revista iberoamericana de Polímeros*. Volume 13, Issue 4.
34. CHÁVEZ-SIFONTES, M., DOMINE, E. (2013). *Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial* en *Avances en Ciencias e Ingeniería*. Volume 4, Issue 4. Pag. 15-49.

37. GONZÁLEZ TELLO, P., CAMACHO RUBIO, F., JURADO ALAMEDA, E., et al. (1991). *Hydrolysis of cellulose with cellulases and β -1,4-glucosidase* en *Revista Afinidad*. Volume 48, Issue 432.
32. MEDINA, M., FERNÁNDEZ, L., AGUILAR, C., GARZA, H. (2011). *Aprovechamiento de materiales lignocelulósicos para la producción de etanol como carburante* en *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*. Volume 3, Issue 6.
36. PIÑEROS-CASTRO, Y., VELASCO, G., PROAÑOS, J., et al. (2011). *Production of fermentables sugars by enzymatic hydrolysis of steam-exploded rice husks* en *Revista Ion*. Volume 24, Issue 2. Pag. 23-28. Colombia.
35. TORRES RAMOS, R., MONTERO ALPÍREZ, G., TRINY BELEÑO, M., et al. (2015). *Lignina obtenida de residuos agrícolas como biocombustible de tercera generación* en *Ciencia y Tecnología*. Volume 15. Pag. 151-164.

Bibliografia